



HAL
open science

Caractérisation morphologique et homogénéisation élastique et visco-élastique de polymères renforcés de nano-plaquettes d'argile

Pierre Gelineau

► **To cite this version:**

Pierre Gelineau. Caractérisation morphologique et homogénéisation élastique et visco-élastique de polymères renforcés de nano-plaquettes d'argile. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2015. Français. NNT : 2015COMP2193 . tel-01342456

HAL Id: tel-01342456

<https://theses.hal.science/tel-01342456v1>

Submitted on 6 Jul 2016

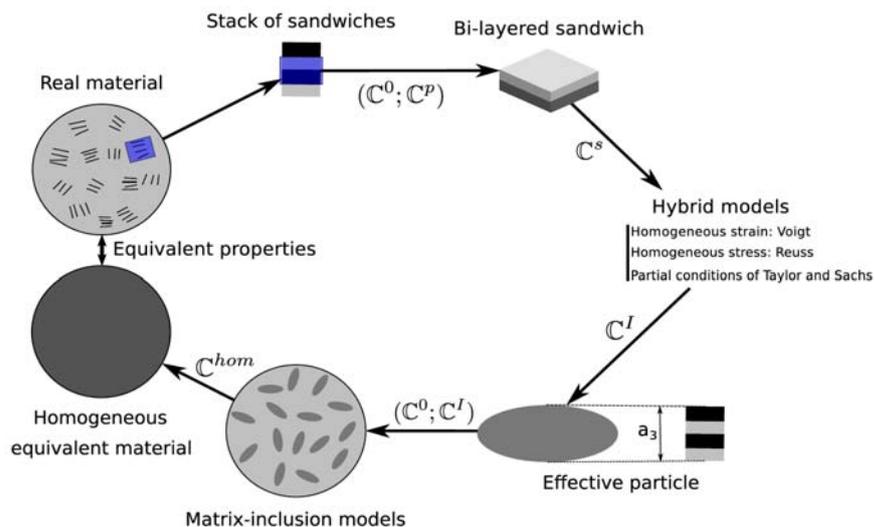
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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.

Par Pierre GELINEAU

Caractérisation morphologique et homogénéisation élastique et visco-élastique de polymères renforcés de nano-plaquettes d'argile

Thèse présentée
pour l'obtention du grade
de Docteur de l'UTC



Soutenue le 16 avril 2015
Spécialité : Mécanique Avancée

D2193

Université de Technologie de Compiègne
Laboratoire Roberval (UMR CNRS 7337)

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **Mécanique Avancée**

présentée par

Pierre GELINEAU

CARACTÉRISATION MORPHOLOGIQUE ET HOMOGENÉISATION ÉLASTIQUE ET VISCO-ÉLASTIQUE DE POLYMÈRES RENFORCÉS DE NANO-PLAQUETTES D'ARGILE

Soutenue le 16 avril 2015 devant le Jury composé de :

Djimédo Kondo	Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie	<i>Président</i>
Renald Brenner	Chargé de Recherche CNRS HDR, Institut Jean le Rond d'Alembert	<i>Rapporteur</i>
Mathias Brieu	Professeur des universités, École Centrale Lille	<i>Rapporteur</i>
JinBo Bai	Directeur de recherche CNRS, École Centrale Paris	<i>Examineur</i>
Salima Bouvier	Professeur des universités, Université de Technologie de Compiègne	<i>Examineur</i>
Ludovic Cauvin	Maître de conférences, Université de Technologie de Compiègne	<i>Directeur</i>
Fahmi Bédoui	Maître de conférences, Université de Technologie de Compiègne	<i>Directeur</i>

*“La science, mon garçon, est faite d’erreurs,
mais d’erreurs qu’il est bon de commettre,
car elles mènent peu à peu à la vérité”*
Professeur Lidenbrock

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du département Génie Mécanique du laboratoire Roberval sous la direction de Fahmi Bédoui et Ludovic Cauvin. Je les remercie tous les deux de m'avoir accompagné et encadré durant ces trois années. Grâce à eux j'ai beaucoup appris et je ne me suis jamais senti perdu ou oublié.

Je tiens à remercier Jérôme Favergeon, directeur du département Génie Mécanique ainsi que toute l'équipe enseignante du génie mécanique avec qui j'ai travaillé en tant qu'ATER. Je remercie également tous les membres du laboratoire Roberval pour nos discussions sur des sujets aussi bien sociales et que scientifiques autour d'un bon café. Merci à tous pour votre accueil et pour ces trois années.

J'adresse mes remerciements à monsieur Djimédo Kondo qui a accepté de présider le jury de thèse ainsi qu'à messieurs Renald Brenner et Mathias Brieu qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteur de ces travaux. J'exprime également ma gratitude à monsieur JinBo Bai et à madame Salima Bouvier, examinateurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les doctorants et assimilés que j'ai pu côtoyer : Anaïs, Nicolas, Aurélie, Benoit, Justine, David, Walid et Blanche. Je remercie également Antho, compagnon de galère et de fêtes durant ces trois années et, évidemment hysis sans qui mes matins n'auraient pas été les mêmes.

Ce travail a aussi été l'occasion de voyager. Je remercie tout d'abord, le laboratoire National d'Argonne (Chicago, USA) et Steeven Weigand de m'avoir permis de réaliser des essais de diffraction des Rayons-X. Je n'oublie pas, bien entendu, les discussions et les longues nuits passées à faire ces essais avec le Professeur N.S. Murthy, Thanh Loan Nguyen et Fahmi Bédoui.

Un voyage au pays de Chopin, m'aura permis de rencontrer Maja Stępień. J'adresse donc mes vifs remerciements au Professeur A. Galesky (CMMS, Łódź, Pologne), à Maja, à sa famille et à ses amis pour leur accueil, pour m'avoir permis de faire de très belles images TEM de mes matériaux mais aussi pour m'avoir fait découvrir cette jolie ville de Łódź. Dziękuję!

Je n'ai évidemment pas délocalisé tous mes essais, j'ai donc une pensée au Made in France. Merci à Isabelle, Jean-Patrick et Gérard pour leur aide et le temps qu'ils m'ont consacré.

Je tiens à remercier mes amis de Saint-Lezin qui ont supporté de ne pas me voir souvent, les fanfarons et autres parisiens qui eux ont supporté de me voir. Ces remerciements sont également destinés à la rue de Cottés pour l'hébergement du mardi soir et au CUC qui m'a permis de me changer les idées en musique (acoustique, pour éviter les pannes de micro).

Je tiens également à remercier Marguerite et Michèle Guigon pour le temps qu'elle ont consacré à chasser les fautes d'orthographe et de français de ce manuscrit.

Je n'en serais pas là aujourd'hui sans ma famille (au sens large), mon frère, ma sœur et mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes choix. Enfin, je remercie Lorna, pour le soutien et les bons moments qu'elle m'a apporté ces dernières années.

Si j'ai oublié quelqu'un, n'hésitez pas à prendre un stylo et ajouter votre nom dans le paragraphe qui vous convient, je ne voudrais pas fâcher de lecteur.

Table des matières

Table des figures	ix
Liste des tableaux	xv
Glossaire	xvii
Introduction bibliographique	1
0.1 Introduction générale	1
0.2 Matériaux	4
0.2.1 Matrices polymères	4
0.2.2 Renforts	10
0.3 Procédés de fabrication	13
0.4 Caractérisation des nano-composites	16
0.4.1 À l'échelle macroscopique	16
0.4.2 À l'échelle microscopique	18
0.4.3 À l'échelle nanoscopique	18
0.5 Modèles micro-mécaniques	20
I CARACTÉRISATION	23
1 Matériaux et caractérisation de la micro-structure	25
1.1 Matériaux de l'étude	25
1.2 Caractérisation micro-structurale	31
1.2.1 Microscopie Électronique à Transmission	31
1.2.2 Diffraction des Rayons-X	37
1.3 Récapitulatif	52
2 Caractérisation mécanique	55
2.1 Essais quasi-statiques : comportement élastique linéaire	55
2.2 Essais dynamiques : comportement visco-élastique	58
2.3 Récapitulatif	65
II MODÉLISATION	67
3 Comportement élastique	69
3.1 Modèles matrice-inclusion	70
3.2 Modèles hybrides	74

3.3	Modélisation multi-échelles	76
3.3.1	Étude paramétrique	78
3.3.2	Confrontation aux données de la littérature	79
3.4	Confrontation aux données expérimentales en élasticité	81
3.5	Récapitulatif	86
4	Comportement visco-élastique linéaire	87
4.1	Modèle de Maxwell généralisé	87
4.2	Démarche d'homogénéisation en visco-élasticité	89
4.2.1	Transformation de Laplace–Carson	89
4.2.2	Retour à l'espace temporel	89
4.2.3	Démarche	91
4.3	Confrontation aux données expérimentales en visco-élasticité	93
4.3.1	Identification du comportement de la matrice	93
4.3.2	Prédictions du comportement des nano-composites	96
4.4	Récapitulatif	111
	Conclusions générales et perspectives	113
	ANNEXES	121
A	Compléments à l'introduction	121
A.1	Configuration des vis de mélanges (Eurolab16)	121
B	Compléments au chapitre 1	123
B.1	Histogrammes des mesures TEM	123
B.2	Observations XRD en fonction de la température	126
C	Compléments au chapitre 2	129
C.1	Comportement visco-élastique des grades A et B	129
D	Compléments au chapitre 3	131
D.1	Tenseur d'Eshelby	131
E	Compléments au chapitre 4	133
E.1	Homogénéisation en visco-élasticité	133
	Bibliographie	137

Table des figures

1	Représentation des différentes micro-structures des nano-composites.	2
2	Représentation de l'organisation de chaînes polymères dans une phase amorphe (a) et dans une phase cristalline (b).	4
3	Représentation d'un sphérulite composé de lamelle cristalline.	5
4	Schéma de la synthèse du PLA par le procédé de Cargill.	6
5	Schéma de la synthèse du PLA par le procédé de Mitsui Toatsu.	7
6	Schéma des formes moléculaires des lactides.	7
7	Schéma du monomère de Polycarbonate.	8
8	Réaction du bisphénol A avec un phosgène.	9
9	Réaction du bisphénol A avec un carbonate de diphenyle.	9
10	Schéma des différentes morphologies de renforts [Cauvin, 2009].	10
11	Structure de la montmorillonite [Cauvin, 2009].	11
12	Schéma d'une plaquette, d'un agrégat et d'un ensemble d'agrégats [Cauvin, 2009].	11
13	Schéma des modes d'association des feuillets [Soulestin, 2004].	12
14	Liens entre les différentes longueurs caractéristiques des nano-composites et les moyens d'essais permettant de les caractériser.	16
15	Module de Young (E) avec écart type du nanocomposite (Polypropylène + montmorillonite) en fonction de la fraction volumique de renforts [Cauvin, 2009].	17
16	Module de conservation (a) et de perte (b) pour du PLA renforcé de MMT en fonction de la fréquence à 50 °C.	17
17	Image par Microscopie Électronique à Transmission d'un polycarbonate renforcés de nano-plaquettes de type cloisite93A.	18
18	Schéma du principe de la diffraction et définition des différents vecteurs utilisés : \underline{k}_0 est le rayon incident, \underline{k} le rayon transmis, \underline{q} le rayon diffracté et $2.\theta$ est l'angle de diffraction.	19
19	(a) Figure de diffraction d'un nano-composite (PLA+MMT) avec deux halos de diffraction. (b) Graphe de l'intensité intégrée suivant une direction en fonction de la norme du vecteur de diffraction pour le même nano-composite montrant deux pics de diffraction.	20
20	(a) Structure cristalline d'un PE. (b) Schéma du milieu considéré par les modèles hybrides : agrégat de sandwiches orientés aléatoirement.	21
21	Schéma de la prise en compte du rapport de forme et de la distribution spatiale des inclusions dans la borne de PCW [Ponte Castañeda et Willis, 1995].	21
1.1	Schéma du profil de l'extrudeuse.	26
1.2	Schéma du profil de la presse à injecter.	27

1.3	Graphe obtenu par mesure DSC montrant les températures mesurées (T_g , T_{c1} , T_{c2} et T_f) et l'exemple de l'enthalpie de cristallisation d'un pic (ΔH_{c1}).	29
1.4	Résultats d'un essai de TGA sur le grade A4. Détermination de la fraction massique de renforts.	30
1.5	Principe de fonctionnement du TEM.	32
1.6	Schéma des sections de découpe des échantillons par ultra-microtomie.	32
1.7	Exemples d'images des différents matériaux observés au TEM découpés suivant la direction S2.	33
1.8	Analyse d'une image à l'aide d'ImageJ (détection de bords) pour le grade C3. Mesure de l'épaisseur d'un empilement en appliquant le filtre de Sobel.	34
1.9	Exemples de microscopie TEM : (a) suivant le direction 1 et (b) suivant le direction 2 (Figure 1.6).	34
1.10	Comparaison de la mesure de $a_3(TEM)$ pour les matériaux : A (PLA+30B), B (PLA+93A) et C (PC+93A).	35
1.11	Histogramme des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A5. (a) Diagramme en boîte des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A5.	36
1.12	Schéma du principe de la diffraction et définition des différents vecteurs utilisés : \underline{k}_0 est le rayon incident, \underline{k} le rayon transmis, \underline{q} le rayon diffracté et 2θ est l'angle de diffraction.	37
1.13	Disposition des capteurs de la ligne 5-ID-D pour les mesures par diffraction des Rayons-X.	38
1.14	Diffraction des Rayons-X pour la poudre de Cloisite30B sur les différents capteurs utilisés.	38
1.15	Figure de diffraction des Rayons-X dans le cas de fibres de nylon-6 orientées et possédant une forme cristalline de type α [Murthy et al., 1995].	39
1.16	Intensité suivant une direction en fonction de 2θ et q pour les capteurs SAXS, MAXS et WAXS de la poudre de Cloisite30B placée dans une capsule en aluminium.	39
1.17	Diffraction des Rayons-X pour les poudres de nano-plaquettes, Cloisite30B et Cloisite93A, et pour les matrices polymères seules, A0 (PLA) et C0 (PC).	40
1.18	Diffraction des Rayons-X pour les grades A, B et C pour différents taux de renforts de nano-plaquettes et diffraction des Rayons-X des poudres de Cloisite30B et Cloisite93A.	42
1.19	Figures 2D du détecteur MAXS dans le cas des grades A7 et C5.	43
1.20	Diffraction des Rayons-X (en MAXS) pour le grade B5 en fonction de la température appliquée à l'échantillon. Zoom sur le pic précédemment analysé à température ambiante.	44
1.21	Méthode de traitement des données WAXS; soustraction d'une ligne de base puis décomposition des pics dans le cas du grade A7.	46
1.22	Diffraction des Rayons-X (en WAXS) pour le grade A0 en fonction de la température appliquée à l'échantillon. Apparition de pics dus à la cristallisation.	46
1.23	Vue extérieure du synchrotron et cellule de DSC dans le montage de Diffraction des Rayons-X sur la ligne 5-ID-D.	47
1.24	Évolution de l'aire du pic amorphe en fonction de la température dans le cas du grade B et du PLA seul (A0) (Capteur WAXS).	48

1.25	Évolution de la longueur caractéristique d associée au premier pic de la décomposition en fonction de la température dans le cas du grade B et du PLA seul (A0) (Capteur WAXS).	49
1.26	Évolution de l'aire du pic des nano-charges (MMT) en fonction de la température dans le cas du grade B (Capteur MAXS).	49
1.27	Évolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas des grades C0 et C5.	50
1.28	Évolution de l'aire du pic dû aux nano-charges en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade C5.	51
1.29	Description et mesures des paramètres morphologiques à différentes échelles.	52
2.1	Modules de Young normalisés par le module de Young expérimentale des matrices polymères (PLA ou PC) en fonction du taux de renforts pour les grades A, B et C.	56
2.2	Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade A.	57
2.3	Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade B.	57
2.4	Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade C.	58
2.5	(a) Montage de l'éprouvette collée entre deux plateaux à l'intérieur d'une enceinte thermique pour les essais DMA ; (b) grandeurs mesurées et imposées lors de l'essai.	59
2.6	Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade A en fonction de la fréquence à 30 °C.	60
2.7	Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade A en fonction de la fréquence à 50 °C.	61
2.8	Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade C en fonction de la fréquence à 30 °C.	62
2.9	Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade C en fonction de la fréquence à 120 °C.	63
2.10	$\tan(\delta)$ en fonction de la température pour le grade C.	64
3.1	Hypothèse de séparation des échelles : de l'inclusion à la structure.	71
3.2	Schéma des géométries d'inclusion considérées.	72
3.3	Schéma de la prise en compte du rapport de forme et de la distribution spatiale des inclusions dans la borne de PCW [Ponte Castañeda et Willis, 1995].	73
3.4	Schéma du milieu considéré par les modèles hybrides : agrégat de sandwiches orientés aléatoirement.	74
3.5	Modules de compression et de cisaillement estimés par les différents modèles dans le cas de l'isotropie.	76
3.6	Représentation d'un empilement de sandwiches par une inclusion sphéroïdale.	77
3.7	Modélisation multi-échelles : du matériau hétérogène au matériau homogène équivalent.	77

3.8	Variation de l'angle α_i entre la normale du sandwich i et la normale de référence.	78
3.9	Étude paramétrique de la combinaison des modèles σ -inclusion et PCW.	79
3.10	Comparaison entre le module de Young macroscopique du PA6-MMT, sec ou humide, estimé par la combinaison des modèles hybrides et PCW avec des données expérimentales de la littérature [Anoukou et al., 2011].	80
3.11	Comparaison entre le module de Young macroscopique du PP-MMT estimé par la combinaison des modèles hybrides et PCW avec des données expérimentales de la littérature [Cauvin et al., 2010b].	81
3.12	Schéma de la valeur de a_3 mesurée à l'aide du TEM et a_3 considérée dans les modèles.	82
3.13	Figure de diffraction 2-D du grade A7 mettant en évidence les halos de diffraction.	82
3.14	Comparaison du module de Young expérimental du grade A et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.	84
3.15	Comparaison du module de Young expérimental du grade B et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.	84
3.16	Comparaison du module de Young expérimental du grade C et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.	85
4.1	Schémas des modèles de Kelvin-Voigt et Maxwell.	88
4.2	Schéma du modèle de Maxwell généralisé.	88
4.3	Schéma de la démarche utilisée lors de la modélisation du comportement visco-élastique des nano-composites.	92
4.4	Fonction objectif, J_1 , en fonction du nombre de branche, n_b , du modèle de Maxwell.	93
4.5	Comparaison des modules de perte et de conservation entre le modèle de Maxwell (identifié) et les données expérimentales du grade A0 à 50 °C.	94
4.6	Calcul des modules de perte et de conservation du modèle de Maxwell sur une gamme de fréquences plus large que celle utilisée pour l'identification.	94
4.7	Comparaison des modules de perte et de conservation entre les modèles de Maxwell identifiés, sur une ou plusieurs plages, et les données expérimentales du grade C0 à 120 °C.	95
4.8	Module complexe dans l'espace de Laplace-Carson des grades A0 (PLA) et C0 (PC).	96
4.9	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade A2.	98
4.10	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade B3.	99
4.11	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade B4.	101
4.12	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade A7.	102

4.13	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de p_i complète avec les données expérimentales du grade C2.	104
4.14	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de p_i scindée en deux avec les données expérimentales du grade C2.	106
4.15	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de fréquence scindée en deux avec les données expérimentales du grade C5.	107
4.16	Module complexe de la matrice PLA avec un taux de cristallinité de 5 ou 14%	108
4.17	Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés pour le grade A7 en considérant le comportement de la matrice PLA cristallisée à 14% et à 5% (présenté figure 4.12a).	109
A.1	Choix de l'angle entre deux ailettes de cisaillement consécutives.	121
A.2	Configuration des vis de mélanges de l'extrudeuse et définition des zones de chauffage.	122
B.1	Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade C.	123
B.2	Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A.	124
B.3	Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade B.	125
B.4	Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade A.	126
B.5	Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade A.	126
B.6	Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade B.	127
B.7	Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade B.	127
B.8	Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade C.	128
B.9	Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade C.	128
C.1	Module de perte et de conservation pour le grade A en fonction de la fréquence à 30 °C et 50 °C.	129
C.2	Module de perte et de conservation pour le grade B en fonction de la fréquence à 30 °C et 50 °C	130
E.1	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales de A1	133
E.2	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade A4	133
E.3	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade A5	134
E.4	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade B2	134

E.5	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade B7	134
E.6	Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés sur la plage de fréquences complète avec les données expérimentales du grade C5.	135

Liste des tableaux

1	Informations fournies par Rockwood.	11
2	Récapitulatif des différents paramètres d'extrusion utilisés pour le PLA et le PC.	15
1.1	Paramètres d'extrusion définis dans le cadre de ce travail, les zones sont définies sur le plan de l'Annexe A.1.	27
1.2	Paramètres d'injection définis dans le cadre de ce travail.	27
1.3	Mesures par DSC du taux de cristallinité X_c (en %) et de la température de transition vitreuse T_g (en °C) des nano-composites à base de PLA (grades A et B).	28
1.4	Fraction massique, fraction volumique et noms des nano-composites fabriqués et testés dans ce travail.	30
1.5	Mesures de l'épaisseur des empilements de plaquettes $a_3(TEM)$ (nm) et moyenne de la taille de ces empilements (nm) sur l'ensemble des taux de charges pour chaque type de nano-composite.	36
1.6	Distances entre plaquettes (nm) données par le fabricant et distances mesurées.	40
1.7	Distances d entre les plaquettes d'un empilement (nm), moyenne de cette distance (nm) sur l'ensemble des taux de charges pour chaque type de nano-composite et augmentation (%) de la distance interfoliaire par rapport à celles des poudres seules d_0	41
1.8	Tableau des valeurs moyennes sur tous les taux de charges de chaque grade des mesures TEM, $a_3(TEM)$, et XRD, d	53
2.1	Tableau des mesures du module de Young (\pm écart type) (MPa) à partir des essais de traction pour chaque type de nano-composite.	58
3.1	Fraction massique et nomenclature des nano-composites fabriqués et testés dans ce travail.	69
3.2	Propriétés mécaniques des matrices polymères considérées (PP et PA6).	79
3.3	Modules de Young mesurés expérimentalement pour le PLA et pour le PC et coefficients de Poisson considérés (données fabricant).	83
3.4	Critère (ζ) de conservation du statut de borne pour le modèle de PCW.	83

Glossaire

Matériaux

MMT	Argile de type montmorillonite
30B	Montmorillonite de type Cloisite30B
93A	Montmorillonite de type Cloisite93A
PA6	Polyamide 6
PC	PolyCarbonate
PE	Polyéthylène
PLA	Poly(acide lactique
PLLA	Forme L du PLA
PDLA	Forme D du PLA
PP	Polypropylène

Caractérisation

DMA	Dynamic Mechanical Analysis (Analyse mécanique dynamique)
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimétrie différentielle à balayage)
TEM	Transmission Electron Microscopy (Microscopie à transmission électronique)
TGA	Thermogravimétrie
XRD	X-Ray Diffraction (Diffraction des Rayons-X)
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering (Diffraction des rayons-X aux grands angles)
MAXS	Middle Angle X-ray Scattering (Diffraction des rayons-X aux moyens angles)
SAXS	Small Angle X-ray Scattering (Diffraction des rayons-X aux petits angles)

Modélisation

EF	Éléments finis. Méthode de calcul par éléments finis
HS	Bornes de Hashin et Shtrikmann
PCW	Borne de Ponte-Castaneda et Willis
σ-inc	Modèle Sigma-inclusion
U-inc	Modèle U-inclusion
VER	Volume Élémentaire Représentatif

Introduction bibliographique

0.1 Introduction générale

Les composites sont des assemblages de matériaux non-miscible, il en existe différents types : les stratifiés et les matrices chargées de particules pouvant avoir différentes formes. Dans le travail présenté ici, il s'agira d'étudier une matrice polymère renforcée de plaquettes de taille nano-métrique. Ce changement d'échelle induit un gap important pour de nombreuses propriétés entre les composites habituels et les nano-composites (ou polymères nano-renforcés). Ces phénomènes ont été mis en évidence dans des études menées par Toyota au début des années 90 sur du polyamide 6 renforcé de nano-plaquettes d'argile [Usuki et al., 1993 ; Kojima et al., 1993]. Ce type de matériau permet, en utilisant un très faible taux de renforts (<10 % en masse) d'obtenir de bonnes propriétés notamment mécaniques [Fornes et Paul, 2003 ; Ray et al., 2003 ; Cauvin et al., 2010b ; Anoukou et al., 2011]. Dans certaines conditions, les charges peuvent procurer aux composites des propriétés de retard au feu [Paul et Roberson, 2008], de barrière au gaz [Maiti et al., 2002 ; Urresti et al., 2011] ainsi que de bonnes propriétés mécaniques et thermiques [Liu et al., 2009 ; Cauvin et al., 2010b]. Ces améliorations sont obtenues grâce à l'organisation des nano-charges au sein de la matrice. En effet, la faible taille des charges augmente la surface de contact entre le renfort et la matrice ce qui conduit à une meilleure transmission des efforts entre ces deux phases. De plus, ces nano-charges peuvent s'organiser les unes par rapport aux autres de façon à ce que la tortuosité [Choudalakis et Gotsis, 2009 ; Hashemifard et al., 2011 ; Alamri et Low, 2012] du matériau soit très supérieure à ce que l'on trouve dans les matériaux classiques rendant ainsi plus difficile le passage d'un gaz au sein du matériau.

Le grand challenge que soulève ces matériaux est de traduire la spécificité liée à la micro-structure dans le développement de nouvelles lois de comportement permettant le dimensionnement de structure à base de ces nouveaux matériaux.

Trois types de micro-structures peuvent être différenciées dans les nano-composites à renforts plaquettaires [Gloaguen et Lefebvre, 2007 ; Figiel et Buckley, 2009] : agrégée, intercalée et exfoliée (Figure 1). Il faut noter que ces micro-structures peuvent cohabiter dans un même matériau. La morphologie la moins intéressante est la micro-structure agrégée (Figure 1a). En effet, dans cette configuration les nano-plaquettes sont agrégées en empilements de tailles micro-métriques, sans matrice polymère entre les plaquettes [Maiti et al., 2002]. Cette micro-structure est similaire à celle d'un composite classique. De meilleurs paramètres de fabrication peuvent conduire à une micro-structure intercalée (Figure 1b). La surface de contact entre les renforts et la matrice est alors plus importante que dans la micro-structure agrégée car des chaînes polymères se placent entre les plaquettes [Paul et Roberson, 2008]. Cependant, les nano-plaquettes se trouvent toujours dans des empilements de tailles micro-métriques ou de quelques dizaines de nano-mètres. La micro-structure apportant les meilleures propriétés est la micro-structure exfoliée (Fi-

gure 1c). Dans ce type de micro-structure, les plaquettes étant complètement dispersées dans la matrice sans créer d'agrégats, la surface de contact entre les charges et la matrice ainsi que la tortuosité sont maximales. Cette micro-structure permet notamment d'avoir les meilleures propriétés mécaniques [Vergnes, 2011 ; Ojijo et al., 2011].

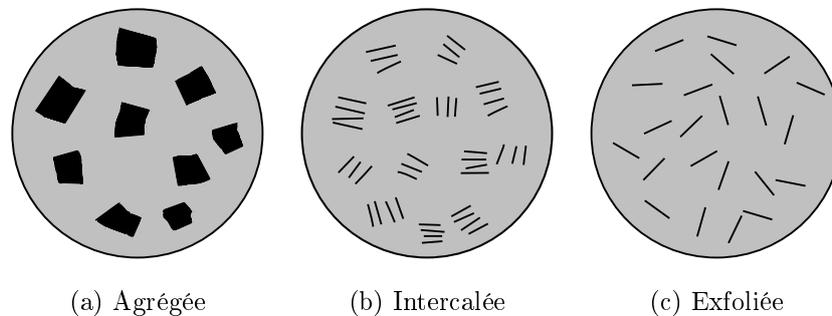


Figure 1 – Représentation des différentes micro-structures des nano-composites.

Fabriquer et tester des nano-composites peut s'avérer onéreux et chronophage. De plus, la taille des particules rend les conditions de fabrication parfois contraignantes. Pour pallier à ces contraintes de fabrication et de caractérisation des nano-composites, on peut s'appuyer sur des modèles micro-mécaniques ou éléments finis (EF) qui permettent d'estimer les propriétés. Cependant, ces estimations ne sont possibles qu'avec une connaissance suffisante de la micro-structure.

Plusieurs études basées sur des méthodes éléments finis (EF) ont été réalisées récemment pour estimer les propriétés des nano-composites. Il s'agit de modèles 2D ou 3D [Sheng et al., 2004 ; Hbaied et al., 2007 ; Figiel et Buckley, 2009 ; Pahlavanpour et al., 2014]. Ces études sont en général comparées aux prédictions de modèles analytiques. Les modèles présentés dans ces études se confrontent à plusieurs problèmes : les temps de calcul dus à la précision du maillage [Hbaied et al., 2007] ou encore le choix des conditions limites (périodiques, symétriques...). Dans le cas des modèles Éléments Finis, il est nécessaire de créer et de générer un Volume Élémentaire Représentatif (VER) pour ensuite le mailler ce qui peut s'avérer compliqué. Dans le but de simplifier la création de ce VER, et pour éviter les inter-pénétrations des charges entre elles, les renforts sont souvent supposés parallèles [Sheng et al., 2004]. De plus, les modélisations 2D et 3D fournissent des estimations différentes dues aux hypothèses prises dans chacun de ces cas (formes et distribution spatiale des renforts par exemple) [Hbaied et al., 2007]. Il existe d'autres types de modèles ne présentant pas ces difficultés, les modèles micro-mécaniques. Ces modèles nécessitent de définir un Volume Élémentaire Représentatif (sans avoir à le générer) et de connaître des paramètres matériaux précis (physiques et/ou morphologiques). Ils ont déjà montré leur efficacité sur des micro-structures similaires mais présentant des longueurs caractéristiques supérieures à celles des nano-composites. Ces approches multi-échelles sont basées sur le problème d'Eshelby [Eshelby, 1957 ; Mori et Tanaka, 1973 ; Ponte Castañeda et Willis, 1995] ou sur les modèles hybrides [Lee et al., 1993b ; van Dommelen et al., 2003]. Cependant, utilisées seules dans le cas des polymères nano-chargés, ces approches sont alors limitées par leurs hypothèses [Fornes et Paul, 2003 ; Diani et al., 2008 ; Cauvin et al., 2010b ; Zaïri et al., 2011 ; Bédoui et Cauvin, 2012].

L'objectif de ces travaux de thèse est de tenir compte de la morphologie particulière des nano-composites dans une modélisation multi-échelles afin d'avoir une estimation robuste des propriétés mécaniques. Pour cela, il faut tout d'abord décrire la morphologie des

matériaux de l'étude et identifier leur comportement afin de comprendre l'influence des propriétés micro-structurales sur les propriétés mécaniques macroscopiques. Différentes techniques seront mises en œuvre pour décrire à plusieurs échelles la micro-structure des matériaux. L'étude portant sur des nano-composites à base de thermoplastiques, il apparaît important non seulement de s'intéresser à leur comportement élastique mais aussi à leur comportement visco-élastique. On s'appuyera ensuite sur différents modèles micro-mécaniques pour construire un schéma d'homogénéisation prenant en compte les paramètres micro-structuraux réels des matériaux et permettant d'estimer le comportement élastique et visco-élastique des matériaux de l'étude.

Dans une première partie, nous nous attacherons à décrire la morphologie de nano-composites fabriqués au laboratoire. Pour cela nous utiliserons des moyens permettant de décrire la micro-structure à différentes échelles. Tout d'abord, à l'aide de la Microscopie Électronique à Transmission puis de la Diffraction des Rayons-X, nous pourrions déterminer des paramètres clés de la morphologie des matériaux (distribution, espace interfoliaire...). Nous étudierons ensuite, à l'aide d'essais mécaniques, le comportement statique et dynamique de ces matériaux. Finalement, le lien entre les propriétés macroscopiques et les paramètres morphologiques sera construits au travers d'un schéma d'homogénéisation multi-échelles qui sera présenté dans les chapitre suivants.

Le premier chapitre sera consacré à la fabrication et à la description de la morphologie des nano-composites. Les méthodes de Microscopie Électronique à Transmission et de Diffraction des Rayons-X seront présentées. On détaillera la façon dont les résultats de ces essais peuvent être traités et interprétés.

Le deuxième chapitre s'intéressera aux propriétés mécaniques de nano-composites fabriqués pour cette étude. Tout d'abord, l'étude portera sur le comportement statique par la mesure du module de Young, puis sur le comportement dynamique dans le but de voir l'influence des renforts sur le comportement visco-élastique des polymères nano-chargés. Ces deux premiers chapitre seront liés afin de mettre en évidence l'influence de la micro-structure sur le comportement macroscopique. On verra ainsi comment des changements de morphologie à l'échelle du nanomètre vont modifier les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau aussi bien en statique qu'en dynamique.

Dans une seconde partie, un schéma d'homogénéisation multi-échelles basé sur des modèles micro-mécaniques et enrichi par des paramètres morphologiques sera mis en place. Nous présenterons les hypothèses et la démarche adoptée pour la mise en place de ce modèle multi-échelles. Les estimations seront comparées aux valeurs mesurées et l'écart entre ces valeurs sera discuté. Cette modélisation, dans un premier temps mise en œuvre en régime élastique linéaire, sera ensuite étendue à la visco-élasticité.

Les méthodes numériques nécessaires à la résolution de ce problème visco-élastique dépendant du temps seront présentées en détail. Tout au long de cette seconde partie, nous verrons de quelle manière les modèles permettent de tenir compte de la micro-structure pour estimer les propriétés mécaniques macroscopiques.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation des modèles micro-mécaniques et à la façon dont sera réalisée l'homogénéisation multi-échelles. Ce chapitre se basera sur les paramètres morphologiques mesurés au Chapitre 1 afin d'estimer les propriétés mécaniques élastiques linéaires qui seront comparées aux résultats de caractérisation présentés au Chapitre 2.

Le quatrième et dernier chapitre portera sur une étude du comportement visco-élastique des polymères nano-renforcés. On y présentera les méthodes de résolution de ce problème. On utilisera, dans le contexte de la visco-élasticité, les modèles présentés au Chapitre 3.

Les comportements estimés seront comparés aux mesures de visco-élasticité présentés au Chapitre 2.

Dans tout ce travail, nous essayerons de montrer le lien fort qui existe entre la micro-structure d'un nano-composite et les propriétés macroscopiques que l'on observe. Cette relation justifie l'utilisation de ces nouveaux matériaux et permet de mieux comprendre les propriétés intéressantes qu'ils présentent.

0.2 Matériaux

0.2.1 Matrices polymères

Le terme polymère désigne un matériau composé de longues chaînes carbonées. On trouve deux grands groupes de polymères, les matériaux thermodurcissables et les matériaux thermoplastiques. La première famille désigne les matériaux qui une fois polymérisés (et réticulés) ne peuvent plus être ramollis en les chauffant. Ces matériaux ne sont généralement pas recyclables. La seconde famille regroupe les plastiques qui se ramollissent sous l'effet de la température. Ils présentent l'avantage, une fois sous forme de granulés, de pouvoir être recyclables, donc réutilisables dans la mesure où les chaînes polymères n'ont pas été dégradées.

Dans cette seconde famille de plastique (les thermoplastiques), on peut différencier plusieurs types de polymères en s'intéressant à l'organisation des chaînes carbonées entre elles (Figure 2). En effet, certains polymères sont 'amorphes' (PS, PMMA, PC), d'autres 'semi-cristallins' (PLA, PP, PE, PET). La structure des polymères semi-cristallins est caractérisée par la coexistence de plusieurs phases : une ou plusieurs phases amorphes et une phase cristalline [Oudet, 1993]. La structure cristalline est le résultat de la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées constituées de chaînes parallèles les unes par rapport aux autres (Figure 2b). On désigne la quantité de phase cristalline présente dans le matériau par rapport à la quantité de phase amorphe par le terme taux de cristallinité, ce taux varie dans le cas des thermoplastiques semi-cristallin de 20 à 80 % [Perez, 2001]. Due à la différence entre des liaisons intramoléculaires (covalentes) et intermoléculaires (van der Waals), les phases cristallines ont des propriétés mécanique fortement anisotropes.

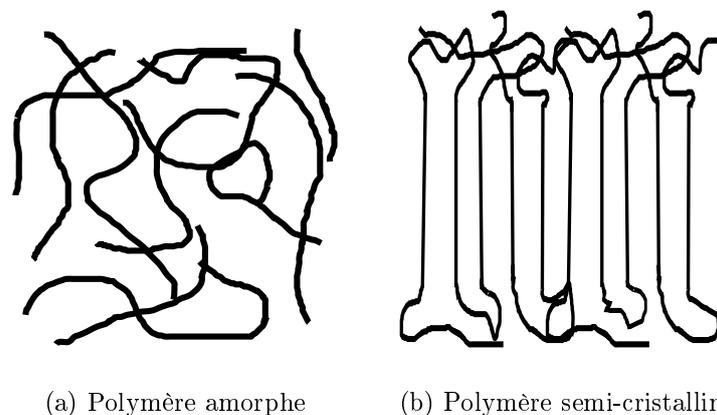


Figure 2 – Représentation de l'organisation de chaînes polymères dans une phase amorphe (a) et dans une phase cristalline (b).

Dans un polymère semi-cristallin les chaînes polymères se replient sous la forme de lamelles cristallines qui peuvent s'organiser entre elles sous la forme de sphérulites (Figure 3). Au sein d'un sphérulite, les lamelles cristallines sont séparées entre elle par des zones de phase amorphe ce qui signifie qu'une même chaîne peut appartenir à plusieurs lamelles cristallines ainsi qu'a des zones de phase amorphe. La taille et la forme des sphérulites varie en fonction de la cinétique de cristallisation, du type de phase cristalline et du type de matrice polymère.

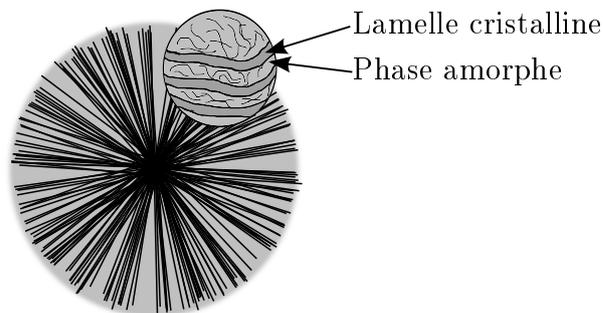


Figure 3 – Représentation d'un sphérulite composé de lamelle cristalline.

Dans un polymère semi-cristallin, les phases amorphe et cristalline vont présenter des densités, des propriétés mécaniques et des propriétés thermiques différentes [Tingting et al., 2010].

Ainsi un polymère amorphe ne présentera qu'une température de transition, correspondant au passage d'un état vitreux à un état caoutchoutique appelée température de transition vitreuse T_g . Dans le cas des polymères semi-cristallins, la température de transition vitreuse est présente. Il y a également des températures de cristallisation, indiquant les températures auxquelles les phases cristallines vont croître au sein de la matrice et des températures de fusion, indiquant la fonte des phases cristallines et donc leur décroissance.

Ces deux familles de polymères thermoplastiques présentent une grande différence de composition, un polymère amorphe n'est composé que d'une seule phase tandis qu'un polymère semi-cristallin est composé d'au moins deux phases (une phase amorphe et une ou plusieurs formes cristallines). L'objectif de ce travail étant de comprendre le lien entre le comportement macroscopique d'un matériau renforcé de nano-plaquettes et ses caractéristiques morphologiques dans un contexte de matériaux bio-sourcés, les renforts choisis sont des particules naturelles, les nano-plaquettes d'argile. Dans le but d'avoir une étude approfondie, nous avons choisi d'étudier les nano-composites basés sur deux matrices polymères. La première de ces matrices est un polymère semi-cristallin bio-sourcé, le Poly(acide lactique). Afin d'avoir un point de comparaison sans phase cristalline, nous avons aussi choisi un second polymère, le Polycarbonate, qui n'est cependant pas bio-sourcé dans notre cas. On présentera dans la suite les principales caractéristiques des deux polymères choisis pour l'étude.

Poly(acide lactique)

Les polymères que l'on peut produire à l'aide de ressources naturelles (bio-sourcés) sont moins nombreux que ceux fabriqués à partir de matériaux fossiles. Cependant, ces matériaux suscitent aujourd'hui beaucoup d'intérêt puisqu'ils sont issus de ressources annuelles

et donc renouvelables. Ainsi on trouve une palette intéressante de matériaux bio-sourcés. Ewa Rudnik [Rudnik, 2008] donne les propriétés des principaux polymères bio-sourcés. On trouve parmi ces matériaux le Polyhydroxyalkanoates (PHA), le PHB obtenus à l'aide de micro-organismes, ou encore le Chitozan (Poly(N-acetyl-D-glucosamine) produit à partir d'une molécule présente dans les crustacés. D'autres sont plus classiques comme l'amidon (TPS) ou la cellulose, obtenus à partir du coton, du bois ou du lin. D'autres encore sont issus de la partie noble (comestible) de ressources comme le blé, le maïs, etc. On retrouve dans cette dernière catégorie les protéines ou le Poly(acide lactique) (PLA). Le polymère le plus disponible actuellement à un niveau industriel est le PLA.

Le PLA est un thermoplastique semi-cristallin, produit à partir du pétrole dans les années 1950 [Peurton, 2008]. Cependant, on peut aujourd'hui produire ce polymère à partir de l'amidon et donc de ressources naturelles. Ce matériau a été choisi car sa fabrication est connue et bien documentée y compris dans le cas de mélange avec des nano-charges. Il est très présent dans l'industrie pour plusieurs raisons. Tout d'abord, ce thermoplastique bio-sourcé nécessite peu d'énergie pour sa fabrication par rapport à d'autres polymères (57 MJ/kg pour le PLA, 142 MJ/kg pour le PA6-6 et 77 MJ/Kg pour le PP) [Henton et al., 2005]. Il présente également l'intérêt d'être bio-dégradable et compostable. À cela s'ajoute ses bonnes propriétés mécaniques, un module de Young de 3,5 GPa, une contrainte à rupture entre 50 et 60 MPa et une déformation à rupture entre 2,5 et 6 % suivant les grades. Ces propriétés permettent au PLA bio-sourcé d'être utilisé dans de nombreuses applications (emballage, film, pièce injectée) et de remplacer certains polymères pétro-sourcés. On peut aussi noter que le PLA a de bonnes propriétés thermiques, peu de retrait après injection, une température de transition vitreuse (T_g) autour de 60 °C et une température de fusion situé entre 185 °C et 220 °C [Cartier et al., 2000] suivant la quantité des phases cristallines. La quantité de ces phases dépend du procédé d'élaboration.

Le premier procédé de synthèse de ce polymère est l'ouverture de cycle d'un dimère d'acide lactique (Figure 4), méthode brevetée par la société Cargill [Gruber et al., 1992]. Dans le cas de ce procédé la nomenclature voudrait que l'on nomme le polymère : Polylactide [Saeidlou et al., 2012].

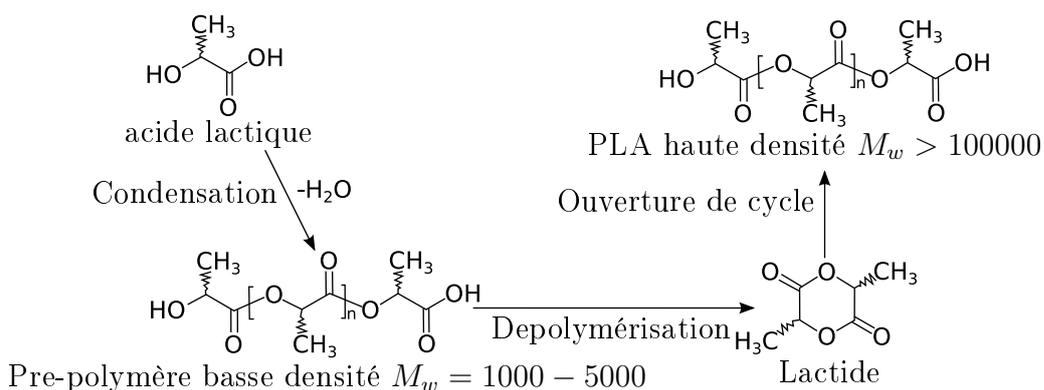


Figure 4 – Schéma de la synthèse du PLA par le procédé de Cargill.

La seconde méthode, et la plus ancienne, a été développée par Mitsu Toastu [Enomoto et al., 1994]. Elle nécessite l'utilisation d'un solvant pour passer du monomère au polymère par polycondensation et extraction en continu de l'eau produite (Figure 5).

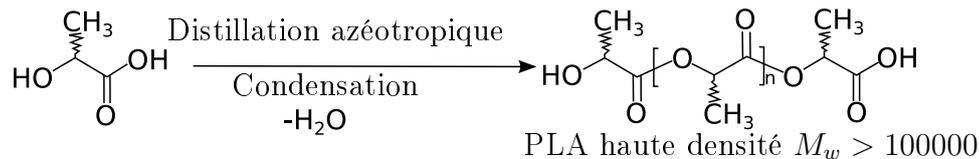


Figure 5 – Schéma de la synthèse du PLA par le procédé de Mitsui Toatsu.

Dans la littérature, on trouve indifféremment les deux termes, Poly(acide lactique) et Poly(lactide). Nous parlerons ici de Poly(acide lactique) (PLA). Il existe deux formes énantiomères de ce monomère, l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure 6), la forme L étant prédominante dans les mélanges industriels. Les isomères PLLA et PDLA, peuvent conduire, lorsqu'ils sont mélangés à la création d'une phase stéréo-complexe [Tsuji et Ikada, 1999 ; Stoclet, 2009]. Cette forme donne à la matrice des propriétés thermiques particulières, le point de fusion peut alors passer de 180 °C pour le PLA à 220 °C pour cette phase stéréo-complexe [Ikada et al., 1987]. Comme l'explique G. Stoclet dans sa thèse [Stoclet, 2009], le choix du procédé aura une influence sur le taux de comonomère, qui est un paramètre important car influant sur la micro-structure au travers de la cristallisation [Stoclet, 2009 ; Rudnik, 2008].

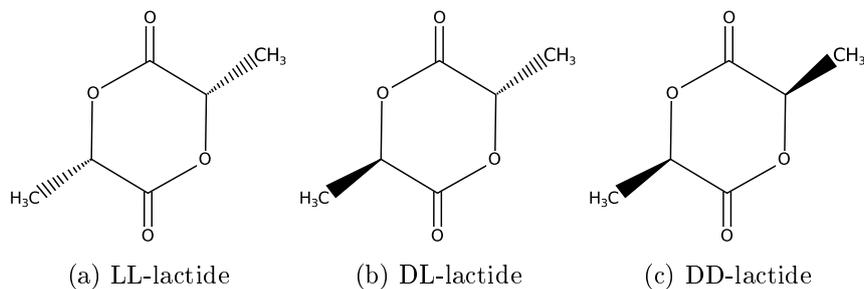


Figure 6 – Schéma des formes moléculaires des lactides.

D'autres études ont montré que dans certaines proportions la présence de PDLA peut être néfaste. Ainsi, Grijpma et al. [Grijpma et al., 1994] ont montré que les propriétés mécaniques sont plus faibles lorsque l'on augmente le taux de PDLA. Une fraction volumique comprise entre 4 et 8 % selon Ewa Rudnik [Rudnik, 2008] ou 10 % selon Uryama et al. [Urayama et al., 2003] donnera un mélange complètement amorphe. Le taux de PDLA influence aussi la vitesse de cristallisation, la taille des sphérulites et leur densité [Tsuji et Ikada, 1996]. Zhang et al. [Zhang et al., 2005] ont expliqué que le PDLA permet aussi d'augmenter la température de fusion grâce à des liaisons hydrogène qui se créent entre le groupement méthyle et oxygène latéral d'une chaîne adjacente dans la maille. Le PLA possède cinq formes cristallines que l'on désigne α , α' , β , γ et stéréo-complexe [Saeidlou et al., 2012 ; Ikada et al., 1987]. Ce sont les conditions de cristallisation, notamment la température, qui détermineront quelle forme sera présente dans la matrice. La forme la plus courante est la forme α , qui a été mise en évidence par De Santis et Kovacs [De Santis et Kovacs, 1968]. Des études récentes ont montré que l'on trouve la forme α' lorsque la cristallisation se fait à une température inférieure à 100 °C [Kawai et al., 2007 ; Zhang et al., 2008]. La forme α' est similaire à la forme α mais moins ordonnée. Si la cristallisation a lieu entre 100 et 120 °C, on pourra alors trouver les deux formes cristallines

simultanément. La forme β a été observée par Elling et al. [Elling et al., 1982] et se forme lors de l'étirage de la phase α avec une forte orientation et un taux de cristallinité élevée. Pour finir, Cartier et al. ont découvert la phase γ , elle se forme lors d'une cristallisation épitaxiale sur un substrat d'hexaméthylbenzène. La dernière phase est celle créée à partir du mélange des formes D et L du PLA. Elle est appelée phase stéréo-complexe. Les propriétés mécaniques (matrices de rigidité (GPa) (1), (2) et (3)) de certaines de ces formes (α , β et stéréo-complexe) ont été mises en évidence par Tingting et al. [Tingting et al., 2010].

$$C^{\alpha-form} = \begin{pmatrix} 15.34 & 5.25 & 10.01 & 0 & 0 & 0 \\ 5.25 & 7.67 & 10.26 & 0 & 0 & 0 \\ 10.01 & 10.26 & 28.62 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 13.0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8.16 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3.63 \end{pmatrix} GPa \quad (1)$$

$$C^{\beta-form} = \begin{pmatrix} 16.75 & 13.11 & 18.75 & -2.43 & -0.5 & 0 \\ 13.11 & 16.75 & 18.75 & 2.43 & 0.5 & 0 \\ 18.75 & 18.75 & 30.67 & 0 & 0 & 0 \\ -2.43 & 2.43 & 0 & 9.46 & 0 & 0.5 \\ -0.5 & 0.5 & 0 & 0 & 9.46 & -2.43 \\ 0 & 0 & 0 & 0.5 & -2.43 & 1.82 \end{pmatrix} GPa \quad (2)$$

$$C^{sc-form} = \begin{pmatrix} 16.75 & 6.69 & 10.5 & 0.13 & 0 & 0 \\ 6.69 & 16.75 & 10.5 & -0.13 & 0 & 0 \\ 10.5 & 10.5 & 24.67 & 0 & 0 & 0 \\ 0.13 & -0.13 & 0 & 0.82 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.82 & 0.13 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.13 & 5.03 \end{pmatrix} GPa \quad (3)$$

Polycarbonate

Le Polycarbonate est un polymère thermoplastique amorphe (Figure 7). Il a été découvert en 1898 par Einhorn [Einhorn, 1898], puis quelques années plus tard à l'aide d'un autre procédé par Bischoff et von Hedenström [Bischoff et von Hedenström, 1902]. Ce n'est que dans les années 1950 que les recherches sur la production de ce polymère seront de nouveaux fructueuses [Schnell, 1956].

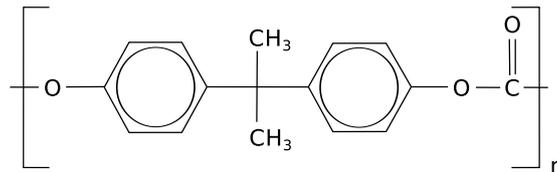


Figure 7 – Schéma du monomère de Polycarbonate.

La polymérisation du PC se produit à l'aide de la réaction du bisphénol A avec un phosgène (Figure 8).

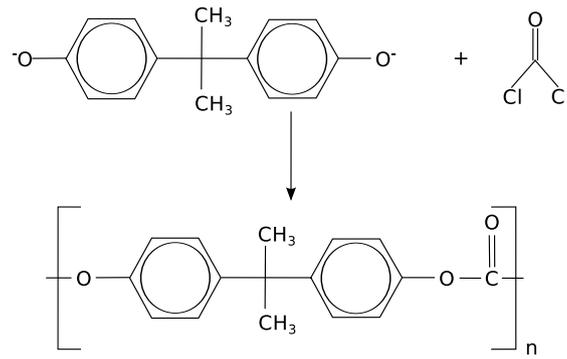


Figure 8 – Réaction du bisphénol A avec un phosgène.

À cause de restriction dans l'utilisation des phosgènes, de nouveaux procédés ont été mis au point. La polymérisation est alors obtenue à partir de la trans-estérification du carbonate de diphenyle avec le bisphénol A (Figure 9).

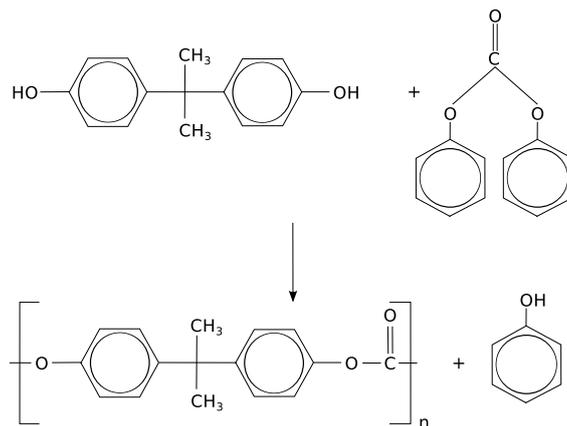


Figure 9 – Réaction du bisphénol A avec un carbonate de diphenyle.

La structure amorphe des polymères est liée directement à la flexibilité des chaînes qui est définie par la longueur de chaîne, la ramification, l'effet d'encombrement spatial (comme le cycle aromatique dans le cas du polycarbonate) [Oudet, 1993].

Le Polycarbonate a été utilisé dans cette étude afin de voir l'influence des nano-charges sur les propriétés mécaniques dans le cas d'un polymère amorphe. En effet, les nano-charges créent des sites de nucléation privilégiés pouvant avoir une influence sur le taux de cristallinité du polymère [Paul et Roberson, 2008 ; Ojijo et al., 2012] et donc potentiellement sur ses propriétés. Le polycarbonate étant amorphe, il n'y aura pas de phase cristalline même en présence de nano-plaquettes. De plus, en raison de ces bonnes propriétés mécaniques ; module de Young de 2,3 GPa, une contrainte à rupture de 60 MPa et une déformation à rupture de 85 %, il est le thermoplastique le plus utilisé dans l'industrie après les polyamides. Enfin, ce polymère étant amorphe, il a de bonnes propriétés thermiques, sa température de transition vitreuse (T_g) est proche de 140 °C.

0.2.2 Renforts

Les renforts utilisés possèdent au moins une dimension nano-métrique, d'où l'appellation nano-charges. Les autres dimensions des renforts peuvent être micro-métriques, on parlera tout de même de nano-charges. L'utilisation de ce type de charge permet d'augmenter de façon significative la surface de contact entre les charges et la matrice polymère tout en gardant un taux de renforts faibles. Les nano-charges vont se différencier par leur forme et donc par leur rapport d'aspect, les trois principaux types (Figure 10) sont :

- fibrillaire
- plaquettaire
- particulaire (sphérique)

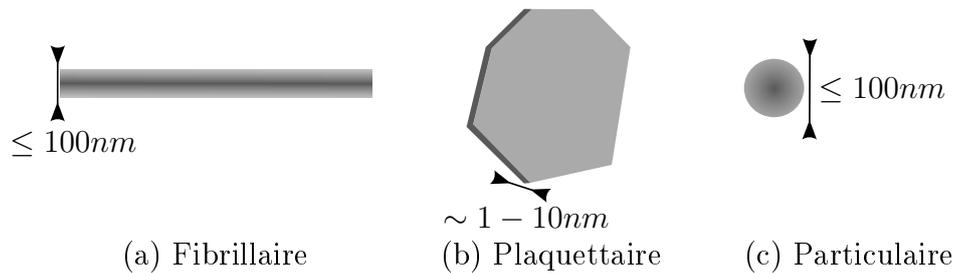


Figure 10 – Schéma des différentes morphologies de renforts [Cauvin, 2009].

Dans les renforts sphériques on peut citer les particules de silice et le noir de carbone. Ces matériaux ont été étudiés notamment par Liu et al. [Liu et al., 2009] et E. Chabert [Chabert, 2002]. Les wiskers de cellulose et les nano-tubes de carbone seront quant à eux des renforts de types fibrillaires. On trouve de nombreuses publications [Azizi Samir et al., 2005; Chazeau et al., 1999; Ljunberg et al., 2006; Petersson et al., 2007] concernant l'étude des wiskers de cellulose, tandis que Hubert et al. [Hubert et al., 2009] et Shokrieh et Rafiee [Shokrieh et Rafiee, 2010] ont étudié les nano-tubes de carbone. Enfin, les renforts plaquettaires sont généralement des feuillets de silicate, étudiés notamment par de nombreux auteurs [Gloaguen et Lefebvre, 2001; Maiti et al., 2002; Paul et Roberson, 2008; Liu et al., 2009; Choudalakis et Gotsis, 2009; Cauvin et al., 2010b]. Les rapports d'aspects sont très différents pour chacun de ces renforts. En fonction du nombre de dimensions nano-métriques du renfort, on parle de renforts nano-métrique 1D, 2D et 3D. Ainsi les renforts particuliers seront de type 3D, les renforts fibrillaires de type 2D et enfin les renforts plaquettaires seront de type 1D. Nous nous intéresserons dans cette étude aux renforts plaquettaires de type nano-plaquettes d'argile qui offrent l'avantage d'avoir une très grande surface spécifique. Elles peuvent être approximées par des disques ce qui permet de calculer facilement leur rapport d'aspect.

Il existe différents types d'argiles. Certaines sont naturelles (smectites...), d'autres synthétiques [Weaver et Pollard, 1973; Velde, 1977]. On trouve les argiles sous forme de feuillets d'épaisseur nano-métrique. Elles sont classifiées en fonction de leur maille mais aussi par la quantité et la position des ions à l'intérieur de la maille élémentaire. Dans cette étude les argiles utilisées seront des montmorillonites (de la famille des smectites) [Gloaguen et Lefebvre, 2007]. Cette argile a été choisie car elle est très répandue, peu onéreuse et que les fournisseurs ont un choix intéressant de montmorillonites modifiées (changement des cations présents à l'état naturel) (Tableau 1). Elles ont une structure de type TOT ou 2 :1 (Figure 11). La structure TOT signifie que le feuillet est composé de trois couches : une première couche tétraédrique, une seconde octaédrique et une troisième

tétraédrique. La distance interfoliaire dépendra du type de cation que l'on trouve entre les feuillets. Dans la littérature, on trouve que ces plaquettes ont une épaisseur de 0,94 nm [Fornes et Paul, 2003] et un diamètre (si on les approxime à des disques) de 100 à 200 nm [Cauvin, 2009 ; Paul et Roberson, 2008].

Noms	Modifiant organique	CEC	Densité
Cloisite 10A	2MBHT	125 meq/100 g clay	1,90 g/cc
Cloisite 15A	2M2HT	95 meq/100 g clay	1,66 g/cc
Cloisite 20A	2M2HT	125 meq/100 g clay	1,77 g/cc
Cloisite 30B	MT2EtOH	90 meq/100 g clay	1,98 g/cc
Cloisite 93A	M2HT	90 meq/100 g clay	1,88 g/cc

Tableau 1 – Informations fournies par Rockwood.

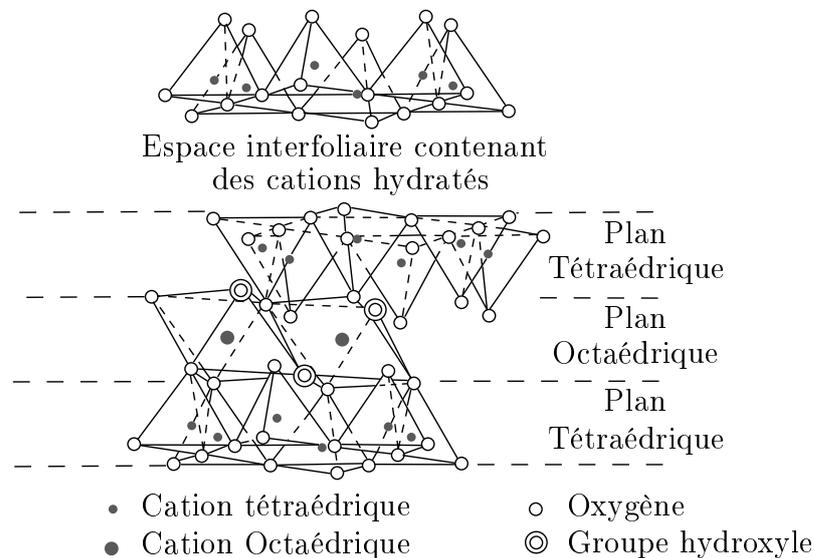


Figure 11 – Structure de la montmorillonite [Cauvin, 2009].

L'argile, trouvée dans le commerce, est sous forme de poudre. Les feuillets (ou plaquettes) se trouvent regroupés en agrégats (ou tactoïdes)(Figure 12). Dans un agrégat les feuillets sont séparés par des cations qui diffèrent selon le type d'argile considérée [Gloaguen et Lefebvre, 2007].

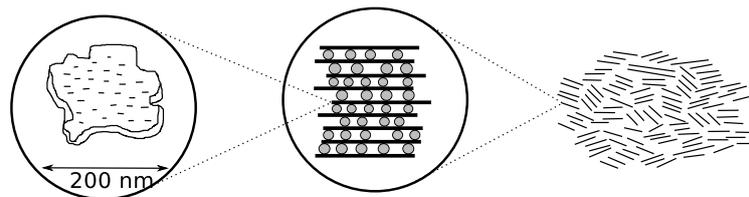


Figure 12 – Schéma d'une plaquette, d'un agrégat et d'un ensemble d'agrégats [Cauvin, 2009].

Les feuillets peuvent être complètement dispersés dans la matrice (Figure 13 (a)) mais le mode d'association des feuillets est le plus souvent sous forme de tactoïde (Figure 13(b)). Il faut noter que d'autres formes d'associations peuvent exister [Soulestin, 2004]. On peut ainsi trouver des feuillets avec des liaisons de types côté-face (Figures 13 (c) et (d)).

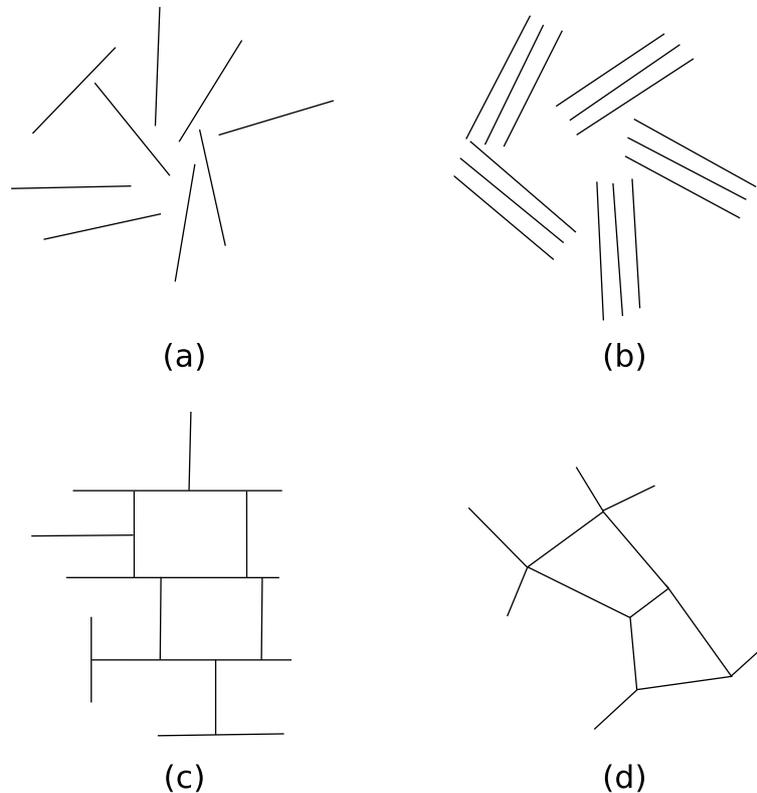


Figure 13 – Schéma des modes d'association des feuillets [Soulestin, 2004].

Une particularité des argiles est qu'elles peuvent interagir avec d'autres espèces chimiques. Ces espèces vont pouvoir s'adsorber sur la surface des plaquettes ou des agrégats. Cette capacité d'adsorption ou d'absorption est appelée la capacité d'échange cationique (CEC). Elle correspond au nombre de moles de charges ioniques fixées pour 100g d'argile séchée (milliéquivalent/100 g). La CEC va dépendre du type de cation se trouvant dans l'espace interfoliaire. Il va donc falloir déterminer quel type d'argile est compatible avec la matrice utilisée afin d'assurer une bonne miscibilité et une bonne liaison des charges dans la matrice.

On trouve des travaux sur le choix d'une argile modifiée adapté au PLA [Denault et al., 2006 ; Najafi et al., 2012]). Il ressort de ces études que la Cloisite30B est la plus adaptée au PLA grâce à une réaction entre le groupement hydroxyle et le groupement carbonyle du PLA [Najafi et al., 2012]. De plus, on trouve de nombreuses études sur du PLA renforcé par de la Cloisite30B [Paul et Roberson, 2008 ; Carrasco et al., 2011 ; Bourbigot et al., 2008 ; Nieddu et al., 2009] (Tableau 1). Dans le cas du PC, deux études [Lorenzo et al., 2014 ; Yoon et al., 2003], nous permettent de comparer l'influence des Cloisites15A, 20A et 30B. Il ressort que dans le cas du polycarbonate la Cloisite 30B est également un bon choix.

Les propriétés mécaniques des montmorillonites ne sont pas facilement mesurables à cause de la taille des renforts et de leur organisation en tactoïde dans la poudre. Mazo et al. [Mazo et al., 2008] ont déterminé le tenseur de rigidité des MMT à l'aide de la modélisation par dynamique moléculaire. Ils ont ainsi déterminé les propriétés anisotropes des plaquettes à 27 °C :

$$\underline{\underline{C}}^{MMT} = \begin{pmatrix} 442 & 200 & 38 & 2 & 33 & -6 \\ 200 & 399 & 40 & 0 & 1 & -3 \\ 39 & 44 & 253 & 2 & 38 & -1 \\ 2 & 0 & -1 & 54 & 4 & -12 \\ 33 & 4 & 38 & 4 & 70 & -1 \\ -4 & -2 & 3 & -10 & 2 & 120 \end{pmatrix} GPa \quad (4)$$

Cette matrice n'est pas symétrique mais est inversible et à valeurs propres positives. On pourrait envisager sa symétrisation ce qui pourrait modifier légèrement les propriétés finales des nano-plaquettes considérées. Toutefois, le choix a été fait ici de ne pas modifier les données issues de la littérature qui sont utilisées par la suite.

0.3 Procédés de fabrication

Les procédés de fabrications et les paramètres choisis sont les éléments primordiaux à l'obtention d'une micro-structure intéressante. En effet, le choix du type de procédé aura une influence sur l'industrialisation des nano-composites. De plus, les différents types de procédés vont mettre en jeu des mécanismes différents présentant chacun de avantages et des inconvénients. On détermine trois procédés différents permettant l'obtention de nano-composites à matrice polymère.

Le premier procédé est la polymérisation in situ. Il s'agit de polymériser la matrice en présence des charges. On trouve des études utilisant cette méthode dès 1965 sur des PMMA/argile [Blumstein, 1965], sur du PA6 [Usuki et al., 1993], sur des Polyoléfines, des Polyesters ou des Polystyrène [Xu et al., 2005 ; Ma et al., 2001 ; Paul et al., 2004 ; Akelah et al., 2007]. On trouve aussi des études sur des thermodurcissables à base de matrice époxy [Zilg et al., 1999].

Le second procédé s'effectue en solution et nécessite de trouver un solvant compatible avec le polymère et les charges. L'eau peut être utilisée comme solvant pour des polymères comme le Poly(oxyde d'éthylène)(PEO) ou l'alcool Polyvinylique (PVOH) [Vaia et al., 1997 ; Ogata et al., 1997b]. L'argile non-modifiée est facilement dispersable dans l'eau. Ce mélange permet d'obtenir, pour le PVOH, des micro-structures partiellement exfoliées et intercalées. Cependant, pour d'autres polymères, le PEO par exemple, on ne pourra obtenir que des structures avec de larges tactoïdes. Le chloroforme a, quant à lui, été utilisé dans certains mélanges en solution de PLA et d'argiles modifiées [Ogata et al., 1997a]. Il permet d'obtenir des micro-structures intercalées.

Quant au troisième procédés d'élaboration, il s'agit du procédé par voie fondue. Il est facilement industrialisable et permet une production en continue. De plus, il est possible de maîtriser les efforts de cisaillement (notamment à l'aide d'extrudeuses bi-vis), les temps et les températures de mélanges. Ces différents paramètres ont une influence sur la dispersion des charges et sur leur répartition dans la matrice. La dispersion correspond à l'agencement des feuillettes entre eux (seuls, tactoïdes...), la répartition définit les orientations prises par les plaquettes seules ou par les tactoïdes dans la matrice. On trouve un nombre important d'études sur l'élaboration de PLA nano-chargé et de PC nano-chargé (Tableau 2).

Denault et al. [Denault et al., 2006] ont étudié le procédé par voie fondue à différentes températures et différents temps de mélange pour une PLA/argile modifiée. Ils ont montré que les paramètres idéaux, pour avoir une bonne dispersion des charges, sont 190 °C et 10 minutes de mélange. Il ne suffit pas seulement d'augmenter ces paramètres (vitesse, température, temps de mélange) pour améliorer la dispersion. En effet, J. Soulestin [Soulestin, 2004] a montré qu'un temps trop long conduit à une re-formation des agrégats, et F. Peurton [Peurton, 2008] explique qu'une vitesse trop importante conduit à un échauffement du polymère qui le dégrade. Dans une autre étude B. Vergnes [Vergnes, 2011] a mis en évidence que la dispersion ne varie pas lorsque que l'on augmente le temps de mélange de 10 à 30 minutes. F. Peurton [Peurton, 2008] dans ses travaux de thèse va plus loin, en proposant d'extruder le polymère et les charges avec de l'eau. Il a ainsi obtenu des matériaux avec un meilleur taux d'exfoliation. En effet, l'eau injectée fluidifie le mélange et gonfle l'espace interfoliaire. Cependant il ne faut pas perdre de vue que cet ajout risque de dégrader, par hydrolyse, les chaînes polymères. L'objectif, outre la dispersion des charges, est aussi de ne pas dégrader le polymère. Ainsi, F. Peurton [Peurton, 2008] a constaté une faible dégradation du PLA à 190 °C si ce dernier est séché. D'autres auteurs comme Maiti et al. et Carrasco et al. [Maiti et al., 2002; Carrasco et al., 2011] expliquent qu'il faut sécher le PLA, ou le PC si une matrice PC est considérée, avant extrusion. Dans le cas du polycarbonate, les profils trouvés dans la littérature sont assez similaires [Lorenzo et al., 2014; Yoon et al., 2003]. Les profils d'extrusion sont présentés dans le tableau 2.

Toutes ces études faites sur la mise en œuvre des nano-composites vont guider le choix des paramètres de fabrication de ce travail. Le choix de ces paramètres a une grande influence sur la micro-structure, ce qui définit la palette de matériaux étudiés.

Références	Matériaux	Charges	Profil de Température (°C)	Température Max (°C)	Temps (s)	Vitesse (rpm)
[Denault et al., 2006]	PLA	NA+, 20A, 30B	-	190-230	120-600	100
[Maiti et al., 2002]	PLA	Smectite, MMT, Mica	-	190	-	-
[Carrasco et al., 2011]	PLA	30B	145-195	195	150	80
[Najafi et al., 2012]	PLA	30B	175-195	195	-	150
[Urayama et al., 2002]	PLLA/PDLA	-	150-200	200	-	103
[Ojjo et al., 2012]	PLA	20A	-	185	480	60
[Peurton, 2008]	PLA	MMT	-	160-180	70	250
[Bourbigot et al., 2008]	PLA	30B	-	185	60-900	25-100
[Nieddu et al., 2009]	PLA	SD2, MEE, 30B, Nanofil 804	-	185	300	60
[Stoclet, 2009]	PLLA/PDLA	-	-	160	600-1200	50-100
[Vergnes, 2011]	PP, PE	20A	-	180	300-1800	50
[Lorenzo et al., 2014]	PC	30B et 15A	150-225	250	-	40
[Yoon et al., 2003]	PC	30B et 20A	-	260	-	280

Tableau 2 – Récapitulatif des différents paramètres d'extrusion utilisés pour le PLA et le PC.

0.4 Caractérisation des nano-composites

La compréhension du comportement macroscopique des nano-composites passe par la connaissance des phénomènes mis en jeu au sein de la matrice à plusieurs échelles de grandeurs. Ces longueurs caractéristiques vont nécessiter l'utilisation de différentes techniques de caractérisation (Figure 14). Celles-ci permettront de décrire les longueurs caractéristiques de la micro-structure des nano-composites pouvant aller du dixième de nanomètre pour les distances intermoléculaires à quelques dizaines de nanomètres pour les agrégats de plaquettes.

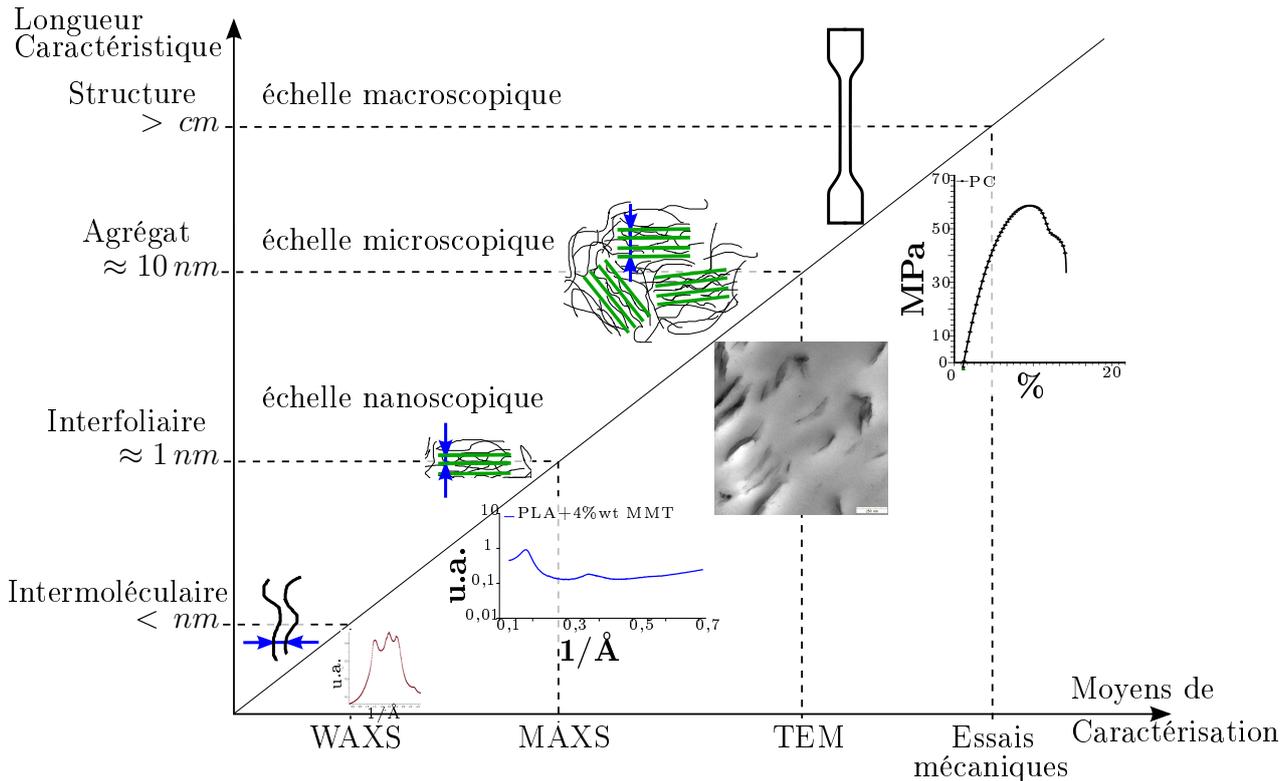


Figure 14 – Liens entre les différentes longueurs caractéristiques des nano-composites et les moyens d'essais permettant de les caractériser.

0.4.1 À l'échelle macroscopique

La caractérisation du matériau à l'échelle macroscopique nous donne une information sur le comportement global du nano-composite. La grandeur fournissant une information sur le comportement élastique linéaire du matériau dans son ensemble est le module de Young [Liu et al., 2009 ; Cauvin et al., 2010b]. De la même manière, on peut s'intéresser au comportement des modules de conservation et de perte représentant le comportement visco-élastique (donc dépendant de la vitesse de sollicitation). Ces modules sont déterminés respectivement par des essais de traction en statique et des essais de traction-compression en dynamique. L'étude du comportement global d'un nano-composite peut aussi se faire au travers des températures caractéristiques telles que la température de transition vitreuse, la température de cristallisation et la température de fusion. Ces températures peuvent être déterminées à l'aide d'essais de Differential Scanning Calorimetry (DSC) et

fournissent une information sur le comportement en température du matériau [Liu et Wu, 2002; Fukushima et al., 2011].

Les observations faites à l'échelles macroscopiques doivent être liées à des observations effectuées à des échelles plus fines pour comprendre l'origine des gains de propriétés macroscopiques pouvant être observés par exemple en statique [Cauvin, 2009] (Figure 15) ou en dynamique (Figure 16).

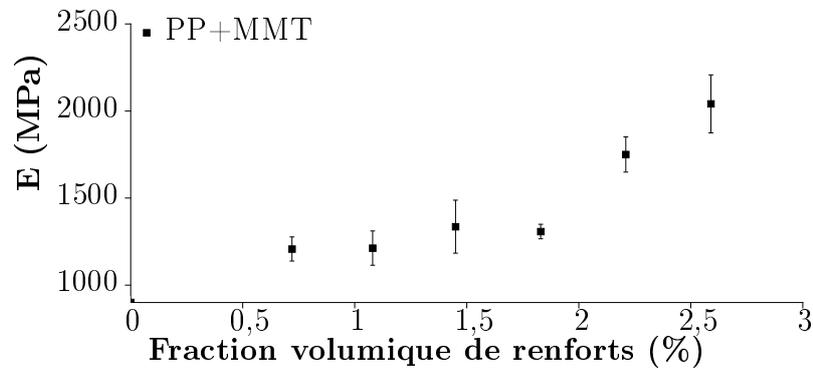
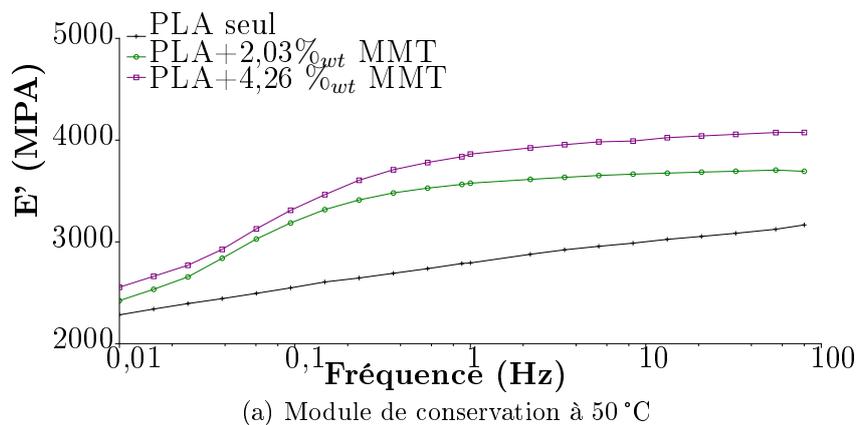
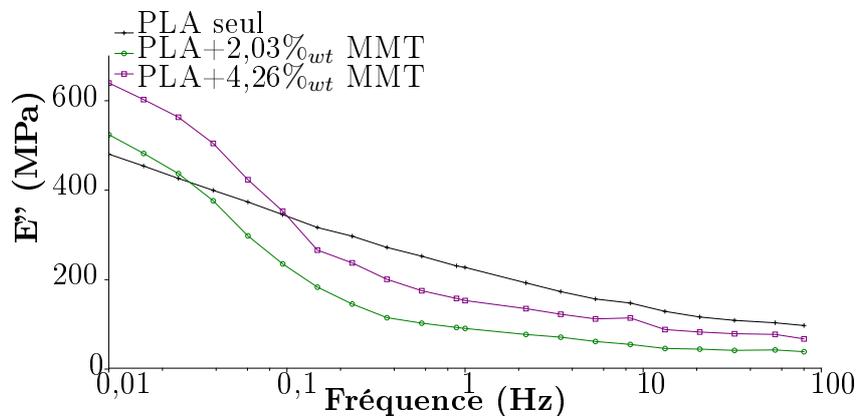


Figure 15 – Module de Young (E) avec écart type du nanocomposite (Polypropylène + montmorillonite) en fonction de la fraction volumique de renforts [Cauvin, 2009].



(a) Module de conservation à 50 °C



(b) Module de perte à 50 °C

Figure 16 – Module de conservation (a) et de perte (b) pour du PLA renforcé de MMT en fonction de la fréquence à 50 °C.

0.4.2 À l'échelle microscopique

Dans le but de caractériser la morphologie au sein du matériau (Figure 1), la première échelle que l'on peut considérer est celle des agrégats de plaquettes. Pour observer ces agrégats, la microscopie optique n'est pas suffisante puisque cette observation nécessite une résolution de quelques nanomètres (due aux dimensions des plaquettes seules). Cependant, l'utilisation de la microscopie électronique permet l'observation de ces échelles.

La Microscopie Électronique à Transmission (TEM) permet, après préparation d'une lame fine ($< 1 \mu\text{m}$), d'observer les agrégats de nano-plaquettes au sein de la matrice polymère [Morgan et Gilman, 2003 ; Bourbigot et al., 2008 ; Zeppa et al., 2009 ; Cauvin, 2009]. La qualité de l'observation va être dépendante de la préparation de cette lame de matière qui est découpée par ultra-microtomie [Morgan et Gilman, 2003 ; Bourbigot et al., 2008 ; Zeppa et al., 2009]. L'information récupérée, après la traversée de la lame de matériau à observer par un faisceau d'électrons, est l'énergie de ce faisceau. Celle-ci dépendra de la densité du matériau traversé. Ainsi, l'observation de nano-composites par la technique de Microscopie Électronique à Transmission différencie les nano-plaquettes de la matrice grâce à leur différence de densité conduisant à des zones plus sombres pour les nano-plaquettes (Figure 17).

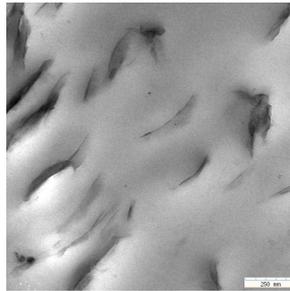


Figure 17 – Image par Microscopie Électronique à Transmission d'un polycarbonate renforcés de nano-plaquettes de type cloisite93A.

Ces observations donnent une information sur des longueurs caractéristiques de quelques dizaines de nano-mètres et permettront dans le cas des polymères renforcés de nano-plaquettes d'argile de quantifier les agrégats de plaquettes et d'avoir une observation directe de la micro-structure.

0.4.3 À l'échelle nanoscopique

La description de l'organisation au sein d'un agrégat de nano-plaquettes n'est pas envisageable avec la résolution fournie par la microscopie électronique dont on a disposé. Pour observer des longueurs de l'ordre du nanomètre voir inférieure, la diffraction des Rayons-X apparaît être la technique adéquat. Cette technique ne permet pas une observation directe mais permet, à partir de l'intensité du rayon diffracté (Figure 18), de mesurer les longueurs caractéristiques d'un volume de matériau sans avoir de préparation préalable des échantillons. L'angle de diffraction du faisceau est lié au vecteur de diffraction \underline{q} par :

$$\|\underline{q}\| = q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (5)$$

Ensuite, à l'aide de la loi de Bragg, il est possible de lier la longueur caractéristique d à la longueur d'onde λ du faisceau incident et à la norme du vecteur \underline{q} :

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad (6)$$

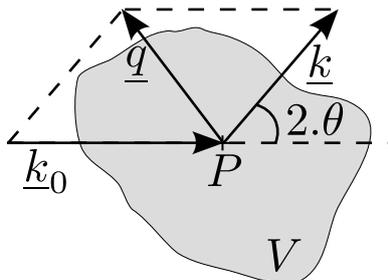


Figure 18 – Schéma du principe de la diffraction et définition des différents vecteurs utilisés : \underline{k}_0 est le rayon incident, \underline{k} le rayon transmis, \underline{q} le rayon diffracté et $2 \cdot \theta$ est l'angle de diffraction.

La distance caractéristique détectée dépend de l'angle de diffraction, on peut donc quantifier à l'aide de la diffraction des Rayon-X l'orientation de la longueur caractéristique que l'on observe. Cela permet d'avoir un renseignement sur l'homogénéité de distribution des nano-plaquettes au sein de la matrice polymère.

Le traitement de l'intensité du rayon diffracté en fonction de l'angle de diffraction permet d'une part de caractériser la distance entre les plaquettes au sein d'un agrégat (quelques nanomètres) [Vaia et al., 1997 ; Soulestin, 2004 ; Urresti et al., 2011 ; Zhao et al., 2013], et d'autre part la distance intermoléculaire au sein de la matrice (< 1 nm) [Murthy et Minor, 1990]. En effet, lorsque la micro-structure possède une longueur caractéristique cela se traduit par la présence d'un pic si l'on trace l'intensité du signal mesuré en fonction de l'angle de diffraction (l'intensité est maximum pour l'angle de diffraction correspondant à la longueur caractéristique) (Figure 19).

La puissance des rayons dans les installations de type synchrotron permet d'avoir des temps d'exposition très faibles (inférieurs à la seconde), ce qui permet de faire les observations en faisant varier la température de l'échantillon [Verma et al., 1996 ; Ryan et al., 1997 ; Barnes et al., 2000]. L'analyse de ces signaux passe alors par l'étude de l'évolution de l'intensité ou de son invariant. Dans de nombreuses études le calcul de l'invariant Q (Équation 7) a permis d'extraire des informations sur la morphologie des matériaux observés (dimension des lamelles cristallines, distance entre ces lamelles...) [Ryan et al., 1997 ; Duan et al., 2010 ; Nguyen, 2014 ; Gelineau et al., 2015] et notamment de détecter des températures de transitions.

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) \cdot q^2 dq \quad (7)$$

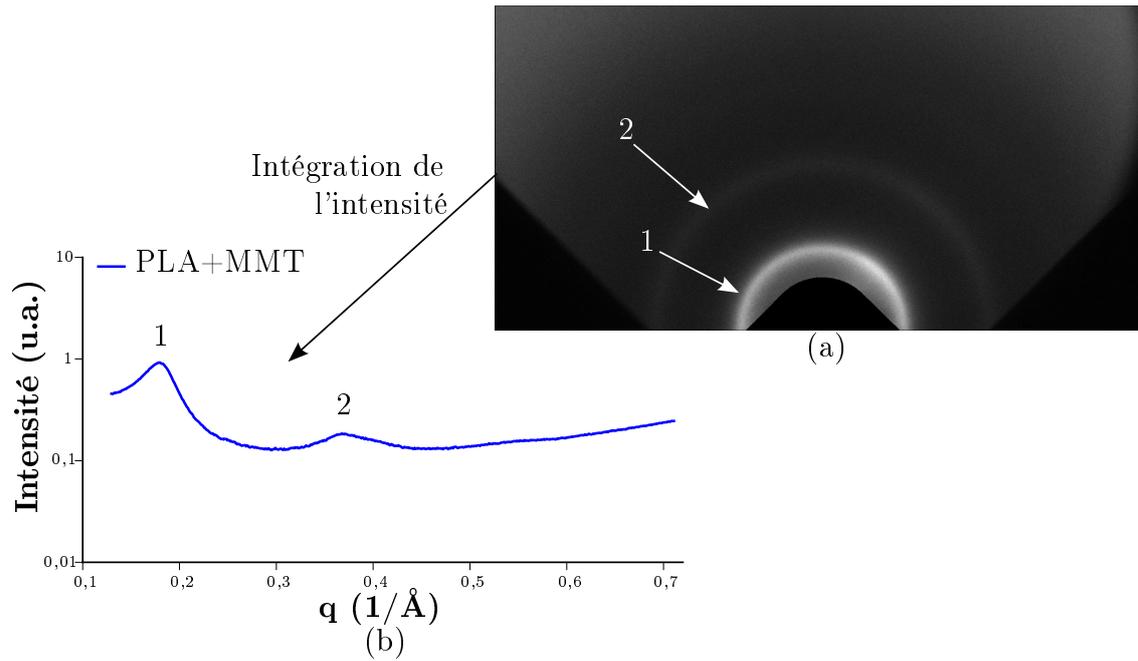


Figure 19 – (a) Figure de diffraction d’un nano-composite (PLA+MMT) avec deux halos de diffraction. (b) Graphe de l’intensité intégrée suivant une direction en fonction de la norme du vecteur de diffraction pour le même nano-composite montrant deux pics de diffraction.

L’étude des températures caractéristiques de l’échantillon durant les essais de diffraction permet de faire le lien entre deux échelles d’observations ; macroscopique et microscopique [Nguyen, 2014 ; Gelineau et al., 2015].

L’utilisation de la diffraction des Rayons-X combinée à une variation de la température permet de caractériser les longueurs caractéristiques de la morphologie à de très faibles échelles et également d’étudier le comportement thermique des phases présentes intra- et inter-agrégats à l’aide des températures de transition détectées.

0.5 Modèles micro-mécaniques

Les modèles micro-mécaniques sont des modèles analytiques, cela signifie qu’il n’y a aucun maillage du Volume Élémentaire Représentatif. Dans le but de représenter au mieux la micro-structure, on a choisi deux types de modèles.

D’une part on s’intéressera aux modèles hybrides (σ - et U-inclusion) qui ont été développés pour estimer les propriétés mécaniques de polymères semi-cristallins [Lee et al., 1993b ; van Dommelen et al., 2003 ; Bédoui et al., 2004, 2006]. Ils permettent de tenir compte des comportements linéaires et/ou non-linéaires des différentes phases d’un milieu hétérogène constitué de phases amorphes et de lamelles cristallines [Parks et Ahzi, 1990 ; Lee et al., 1993a,b]. Le lien avec notre étude peut être fait car les lamelles cristallines et les nano-plaquettes ont des ordres de grandeurs similaires, ces modèles seront ici utilisés en remplaçant la phase cristalline par les nano-plaquettes d’argile. Ils sont basés sur une représentation multi-échelles. En effet, une plaquette seule sera associée à la matrice adjacente pour former un sandwich bi-couches (Figure 20). Les modèles permettent ensuite d’estimer les propriétés d’un agrégat de ces sandwiches.

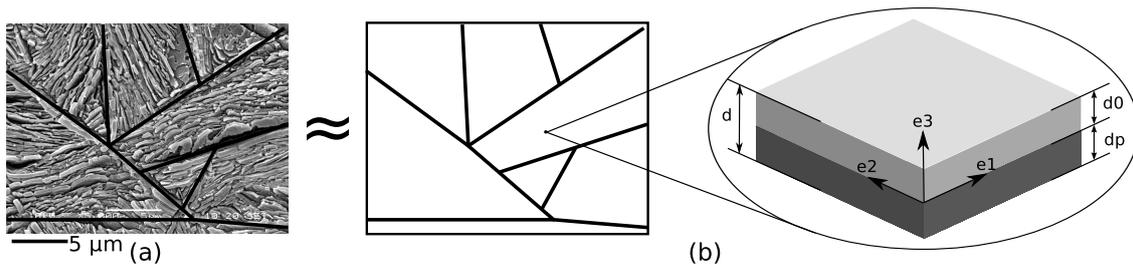


Figure 20 – (a) Structure cristalline d'un PE. (b) Schéma du milieu considéré par les modèles hybrides : agrégat de sandwiches orientés aléatoirement.

D'autres part, on s'intéressera aux modèles de types matrice-inclusion, basés sur le problème de l'inclusion d'Eshelby [Eshelby, 1957]. Le plus courant des modèles basés sur cette approche est le modèle de Mori-Tanaka [Mori et Tanaka, 1973], considérant des inclusions plongées dans une matrice polymère et permettant de tenir compte de leurs orientations et de leur rapport d'aspect (valeur particulièrement grande dans le cas des nano-plaquettes). Dans ce travail, nous considérerons un deuxième modèle de type matrice-inclusion mieux adapté à notre cas d'inclusions aplaties [Cauvin et al., 2007, 2010a ; Bédoui et Cauvin, 2012]. Il s'agit du développement d'une approche variationnelle à partir d'une borne de type Hashin-Shtrikmann, développée par Ponte-Castañeda et Willis [Ponte Castañeda et Willis, 1995]. Cette borne permet de prendre en compte, en plus du rapport d'aspect des inclusions (comme dans le schéma de Mori-Tanaka), leur distribution spatiale (Figure 21).

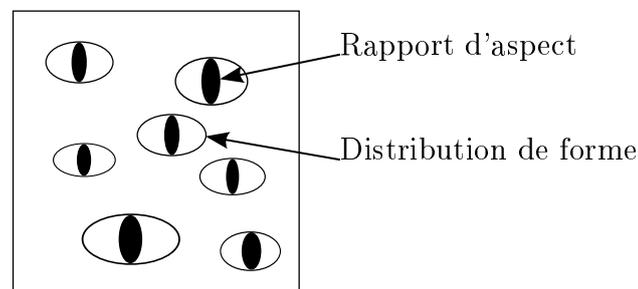


Figure 21 – Schéma de la prise en compte du rapport de forme et de la distribution spatiale des inclusions dans la borne de PCW [Ponte Castañeda et Willis, 1995].

Le schéma d'homogénéisation a été construit à partir de ces modèles de façon à intégrer les paramètres micro-structuraux déterminés dans l'étude. La description morphologique choisie lors de cette étude, a été décidée en fonction des équipements disponibles et des particularités morphologiques des polymères nano-renforcés. Ces méthodes sont présentées dans le chapitre suivant.

Première partie
CARACTÉRISATION

Chapitre 1

Matériaux et caractérisation de la micro-structure

Les propriétés mécaniques des polymères nano-renforcés par des nano-plaquettes sont liées à leurs micro-structures particulières : agrégée, intercalée ou exfoliée. Il est donc nécessaire de les caractériser à différentes échelles pour mettre en évidence et comprendre les relations qui existent entre les propriétés macroscopiques et la micro-structure. Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de l'analyse micro-structurale mettant en œuvre des techniques d'investigations multi-échelles.

Dans une première partie, nous nous intéresserons à l'échelle "mésoscopique". À l'aide d'observations au Microscope Électronique à Transmission, nous décrirons la taille des empilements de plaquettes au sein de la matrice polymère. Cela permettra d'obtenir un premier paramètre clé de la description de la micro-structure.

Ensuite, par une méthode d'observation indirecte, nous déterminerons des dimensions caractéristiques présentes au sein même de l'empilement. Pour cela, des mesures par diffraction des Rayons-X ont été effectuées. Elles permettent de décrire la micro-structure à l'intérieur des empilements de plaquettes. Cette technique d'observation a été mise en œuvre dans deux conditions différentes : à température ambiante et en faisant varier la température. Nous obtenons ainsi des informations sur les distances caractéristiques dans le matériau mais aussi sur les interactions entre les plaquettes et la matrice à l'échelle nano-métrique.

Tout au long de ce chapitre, nous nous efforcerons de faire le lien entre les mesures obtenues et la compatibilité entre matrice et charges. Les mesures effectuées dans ce chapitre serviront dans la suite de ce travail comme données d'entrées pour les modèles micro-mécaniques.

1.1 Matériaux de l'étude

L'enjeu de cette thèse étant d'étudier l'influence de la micro-structure de nano-composites à matrices polymères renforcées par des nano-plaquettes d'argile de montmorillonite (MMT), nous travaillerons avec plusieurs matrices polymères et plusieurs types de nano-plaquettes d'argile. Il faut souligner que l'objectif de ce travail n'est pas d'optimiser les paramètres de mise en œuvre mais d'étudier une gamme de nano-composites ayant des micro-structures variées. Deux polymères commerciaux ont été utilisés. Le poly(acide lactique) (Pli003¹,

1. Équivalent au grade 3251D, Natureworks, USA

Natureplast, France) et le polycarbonate (920A, Sabic, USA) retenus ont été choisis pour leurs propriétés de mise en œuvre : injection et extrusion. Les argiles de montmorillonites modifiées de cette étude sont la Cloisite30B et la Cloisite93A produites par Southern Clay Products, USA. Ce sont des argiles modifiées par un sel d'ammonium quaternaire. La Cloisite30B est intéressante car il s'agit de la MMT la plus compatible avec le poly(acide lactique) (PLA) [Denault et al., 2006; Najafi et al., 2012]. Nous avons aussi utilisé la Cloisite93A afin de voir l'influence de la compatibilité charge-matrice. Même s'il ne s'agit pas d'un matériau bio-sourcé, le polycarbonate (PC) offre l'avantage d'être un polymère amorphe donc il n'y aura pas d'influence de la phase cristalline sur le comportement des nano-composites à base de polycarbonate. L'influence d'un même type de charge sur différents polymères sera aussi étudiée en mélangeant le PC avec la Cloisite93A. Les nano-plaquettes ont été, dans un premier temps, mélangées au polymère dans une extrudeuse bi-vis, Eurolab 16 (Figure 1.1). Cette extrudeuse (L/D=25) est composée de deux vis co-rotatives comprenant des parties de convoyage (vis-sans-fin) et des zones de mélanges (ailettes décalées de différents angles : 30°, 60° et 90°(Annexe A.1). De plus, on trouve le long de ces vis, cinq zones contrôlées en température et en bout de vis, un profil lui aussi contrôlé en température (Annexe A.1).

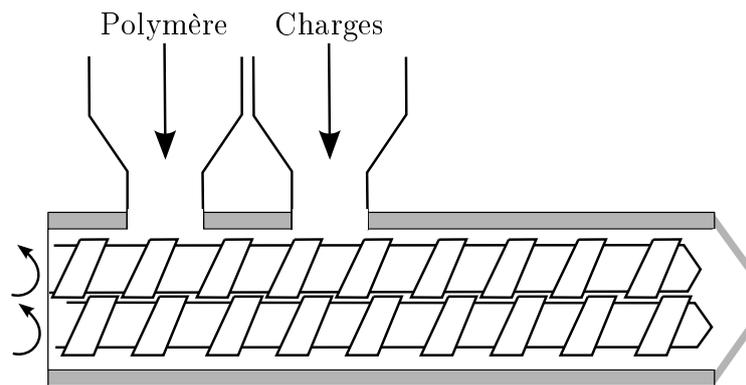


Figure 1.1 – Schéma du profil de l'extrudeuse.

Les paramètres rappelés dans le tableau 1.1 sont issus de différents tests déterminés en partant des valeurs de la littérature (Section 0.3, Tableau 2) et fixés de façon à avoir une fluidité suffisante du polymère sans toutefois le dégrader. La quantité de charges introduite est contrôlée à l'aide d'un doseur gravimétrique. Le profil de mélange de l'extrudeuse est le même pour tous les nano-composites fabriqués (Annexe A.1). Les taux de charges introduits sont compris entre 1 et 7% en masse. Les polymères ont été séchés durant 24h avant extrusion (à 40 °C pour le PLA et 120 °C pour le PC) afin d'éliminer l'humidité du polymère et ainsi faciliter la mise en œuvre et éviter l'oxydation du matériaux durant l'élaboration. La possible dégradation de la matrice polymère a été vérifiée en extrudant plusieurs fois le polymère seul et en comparant les propriétés physico-chimiques (Differential Scanning Calorimetry) de ces extrusions aux propriétés de la matrice jamais extrudée. Aucun changement des températures de transition, de cristallisation et de fusion n'a été constaté pour la matrice seule. Nous considérons donc, que dans nos conditions d'extrusion et d'injection, la matrice polymère n'est pas dégradée.

		Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Profil
PLA+MMT	Température (°C)	200	200	200	200	200	200
	Vitesse (rpm)			300			
PC+MMT	Température (°C)	260	290	290	290	290	290
	Vitesse (rpm)			300			

Tableau 1.1 – Paramètres d’extrusion définis dans le cadre de ce travail, les zones sont définies sur le plan de l’Annexe A.1.

Les granules de composites obtenus par extrusion sont ensuite injectés à l’aide d’une presse Haake mini-Jet. Cette presse à injecter a la particularité de ne pas avoir de vis-sans-fin (Figure 1.2). Elle permet donc d’éviter de détériorer la dispersion des charges lors de cette seconde étape d’élaboration. En effet, Soulestin a montré dans ses travaux de thèse [Soulestin, 2004] que des temps de mélange trop longs pouvaient conduire à une ré-agrégation des nano-charges.

Les paramètres ont été définis de façon à obtenir des éprouvettes haltères (ISO527-2-5A) sans défauts géométriques (Tableau 1.2). Trois matériaux différents (Polymère+nano-plaquettes) ont été fabriqués, observés et testés : PLA+Cloisite30B (noté A), PLA+Cloisite93A (noté B) et PC+Cloisite93A (noté C) (Tableau 1.4).

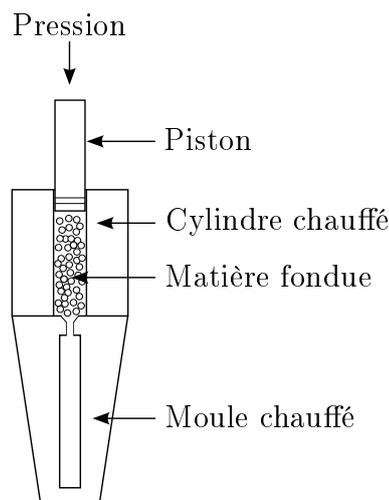


Figure 1.2 – Schéma du profil de la presse à injecter.

	Température cylindre (°C)	Température moule (°C)	Phase d’injection		Phase de maintien	
			Pression (bar)	Temps (s)	Pression (bar)	Temps (s)
PLA+MMT	200	70	250	5	180	10
PC+MMT	290	100	600	5	200	10

Tableau 1.2 – Paramètres d’injection définis dans le cadre de ce travail.

Certaines études [Paul et Roberson, 2008 ; Ojijo et al., 2012] ont montré que les nano-plaquettes pouvaient avoir une influence sur le taux de cristallinité en jouant le rôle de site

de nucléation. L'évolution du taux de cristallinité du PLA renforcé de nano-plaquettes a donc été observée. Pour cela, on s'est appuyé sur des mesures faites par Differential Scanning Calorimetry (DSC). Ces mesures sont faites dans une enceinte thermique dont on contrôle la température. À l'intérieur de cette enceinte se trouve deux cellules permettant de mesurer un flux de chaleur. L'une est la cellule de référence (vide), l'autre mesure le flux de chaleur dégagé par l'échantillon. Grâce à cette méthode, on peut détecter les changements de micro-structure et les changements d'état de la matrice polymère. On peut ainsi mesurer la température de transition vitreuse T_g , les températures de cristallisation et la température de fusion (Figure 1.3). Il est également possible de calculer le taux de cristallinité X_c de la matrice polymère. Ce taux de cristallinité est déterminé à partir de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_c) et de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) de la matrice (Figure 1.3) ainsi que de l'enthalpie de fusion de cette matrice à l'état purement cristallin ($\Delta H_f^{c=1}$) qui est de 93 J/g pour le PLA [Ray et al., 2003].

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^{c=1}} \quad (1.1)$$

Les enthalpies de fusion et de cristallisation mesurées sont dépendantes de la masse de l'échantillon testé (unité : J/g).

Les changements mesurés par DSC sont dus à la matrice polymère, les nano-plaquettes ne présentant aucune transition pour les températures mises en jeu lors de l'essai (de -50 à 300 °C). Il faut donc adapter l'expression du taux de cristallinité (Équation 1.1) afin de prendre en compte la masse de nano-plaquettes présentes dans le matériau durant l'essai [Liu et Wu, 2002 ; Fukushima et al., 2011].

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^{c=1} \cdot \left(1 - \frac{fr(\%wt)}{100}\right)} \quad (1.2)$$

$fr(\%wt)$ étant la fraction massique (en %) de nano-plaquettes dans le matériau.

Les mesures ont été réalisées sur les nano-composites à base de PLA, le polycarbonate n'a pas été testé car il ne présente aucune phase cristalline puisqu'il s'agit d'un polymère amorphe.

On constate que la présence des nano-charges n'a pas d'influence sur la température de transition vitreuse (Tableau 1.3). Il apparaît également que les nano-composites présentent un taux de cristallinité plus élevé que la matrice seule ayant subi le même cycle d'élaboration (Tableau 1.3). Cependant, l'élévation du taux de cristallinité est faible (augmentation maximum de 8 %) et on ne peut noter aucune corrélation entre cette augmentation et la fraction massique de plaquettes dans le matériau.

Références (A et B)	0	1	2	3	4	5	6	7
A (X_c (%))	6	12	14	9	12	12	-	9
B (X_c (%))	-	-	9	10	11	12	11	11
A (T_g (°C))	62,4	62,6	63,5	63,1	63	63,3	-	62,9
B (T_g (°C))	-	-	63,4	62,9	62,7	62,5	62,8	63,5

Tableau 1.3 – Mesures par DSC du taux de cristallinité X_c (en %) et de la température de transition vitreuse T_g (en °C) des nano-composites à base de PLA (grades A et B).

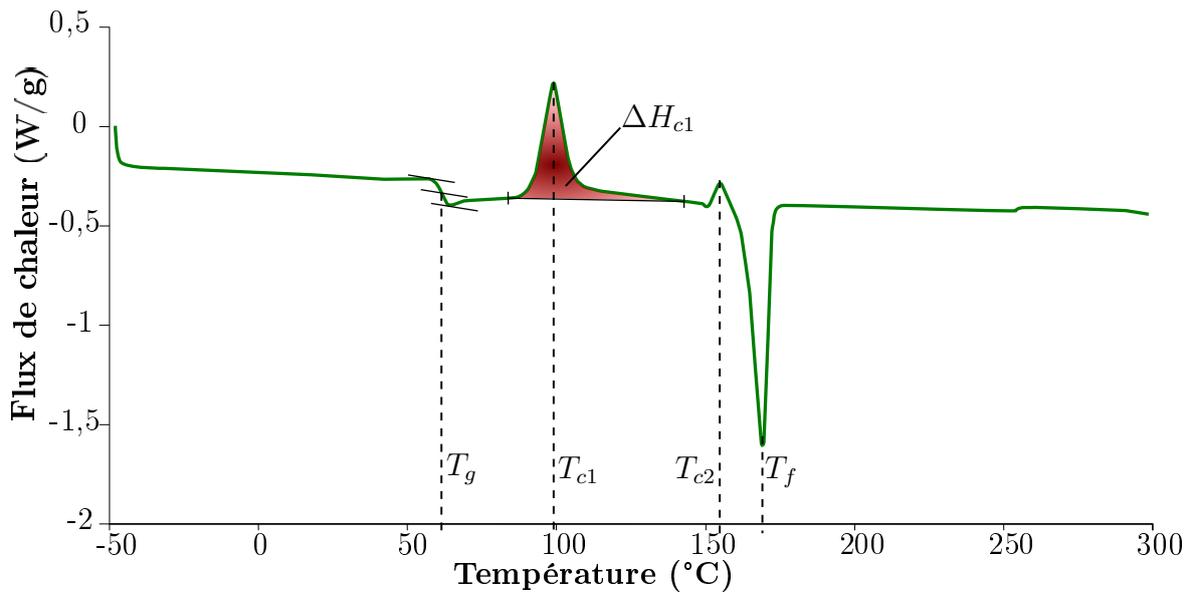


Figure 1.3 – Graphe obtenu par mesure DSC montrant les températures mesurées (T_g , T_{c1} , T_{c2} et T_f) et l'exemple de l'enthalpie de cristallisation d'un pic (ΔH_{c1}).

Afin de s'assurer de la validité du procédé d'élaboration des nano-composites, les taux de charges ont été contrôlés par l'analyse thermogravimétrique (TGA) et par densimétrie. En effet, les essais de TGA permettent de peser l'échantillon en appliquant une rampe de température contrôlée. On peut ainsi déterminer la température de dégradation du polymère vierge et nano-renforcé. Les nano-plaquettes ayant une température de dégradation très supérieure à celle du polymère, la masse restante dans le creuset en fin d'essai correspond à la masse de nano-plaquette présente dans l'échantillon (Figure 1.4). En effet, dans le cas du PLA la température de dégradation est d'environ 360 °C tandis que Xie et al. [Xie et al., 2001] ont montré que les montmorillonites ont une température de dégradation de 616 °. Dans le cas des nano-plaquettes modifiées, la température de dégradation du surfactant peut être plus faible, cependant la présence de la matrice polymère et les liaisons qu'ils créent ensemble, augmentent cette température [Lee et Kobayashi, 2010].

On peut ainsi calculer le taux de charges en masse réel du nano-composite (Équation 1.3).

$$fr(\%wt) = \frac{M_{ini} + M_{fin}}{M_{ini}} \quad (1.3)$$

M_{ini} et M_{fin} sont respectivement la masse de l'échantillon placé dans le creuset avant la tare et en fin d'essai.

Les essais sont réalisés de la température ambiante jusqu'à une température de 600 °C sous une atmosphère contrôlée (azote). Les taux de charges effectifs sont résumés dans le tableau 1.4.

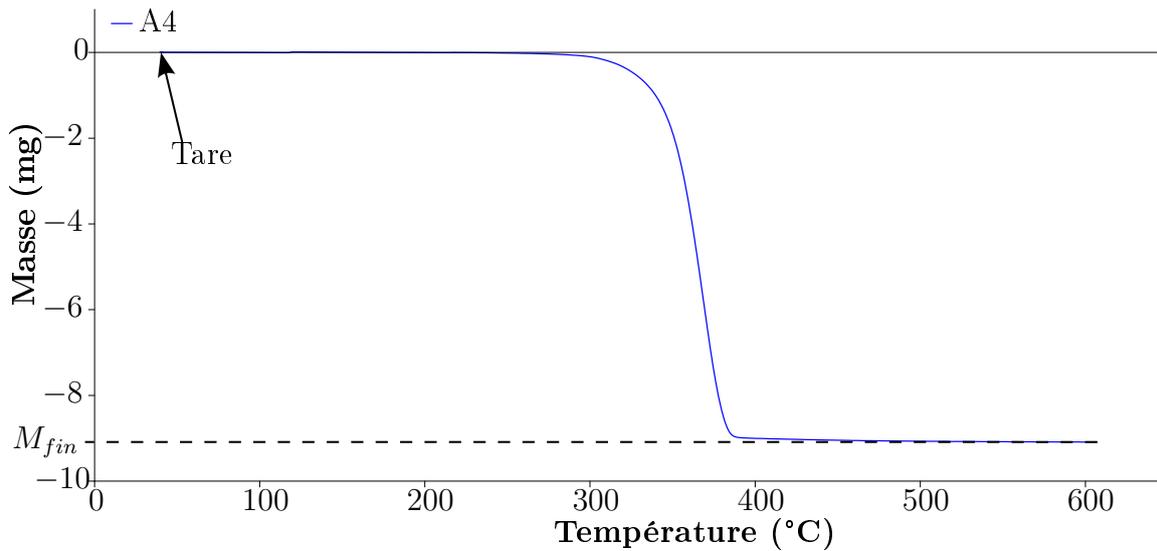


Figure 1.4 – Résultats d’un essai de TGA sur le grade A4. Détermination de la fraction massique de renforts.

Pour mesurer les taux de charges par densimétrie, l’échantillon est pesé dans l’eau (m_{eau}) et dans l’air (m_{air}). En considérant la densité de l’eau en fonction de sa température (ρ_{eau}) lors de l’essai et en calculant la densité exacte du polymère seul (ρ_{pol}), on peut calculer la densité du nano-composite :

$$\rho_{comp} = \frac{m_{air} \cdot \rho_{eau}}{m_{air} - m_{eau}} \quad (1.4)$$

En considérant la densité des nano-plaquettes fournie par le fabricant, on en déduit la fraction volumique de renforts dans l’échantillon :

$$fr(\%vol.) = \frac{\rho_{comp} - \rho_{pol}}{\rho_{mmt} - \rho_{pol}} \quad (1.5)$$

Tous les matériaux fabriqués dans le cadre de cette étude sont référencés dans le tableau 1.4. Les noms donnés dans ce tableau seront ceux utilisés tout au long de ce manuscrit. Le tableau récapitule aussi la fraction volumique de renforts de chacun des grades, ainsi que la fraction massique qui lui correspond, déterminée à partir de ces deux techniques (densimétrie et TGA).

	Références	A0	A1	A2	A3	A4	A5	-	A7
PLA+30B	fr (%wt)	0	1,65	2,03	2,98	3,80	4,26	-	5,27
	fr (%vol.)	0	1,04	1,29	1,90	2,43	2,73	-	3,39
	Références	-	-	B2	B3	B4	B5	B6	B7
PLA+93A	fr (%wt)	-	-	1,87	2,61	3,14	3,28	4,54	4,88
	fr (%vol.)	-	-	1,25	1,75	2,11	2,20	3,06	3,29
	Références	C0	-	C2	C3	-	C5	-	-
PC+93A	fr (%wt)	0	-	1,24	2,66	-	3,68	-	-
	fr (%vol.)	0	-	0,79	1,70	-	2,36	-	-

Tableau 1.4 – Fraction massique, fraction volumique et noms des nano-composites fabriqués et testés dans ce travail.

Les matériaux fabriqués ont été caractérisés expérimentalement afin de voir l'influence des nano-plaquettes sur les propriétés mécaniques (élastiques et visco-élastiques). Pour comprendre l'effet des nano-charges sur le comportement, il est important d'essayer de lier les gains de propriétés à des considérations morphologiques. Pour cela, différentes techniques d'observations ont été mises en place afin d'avoir une description fine de la micro-structure des nano-composites.

1.2 Caractérisation micro-structurale

La caractérisation de la micro-structure doit permettre de décrire l'exfoliation ou l'intercalation des charges au sein de la matrice polymère. Il a donc fallu dépeindre de façon quantitative les empilements de plaquettes. Pour cela, différentes techniques expérimentales ont été mises en œuvre afin d'avoir une description multi-échelles de la morphologie des matériaux de l'étude. Les paramètres physiques extraits de ces observations sont représentatifs de la micro-structure et permettent également d'enrichir un schéma d'homogénéisation multi-échelles.

1.2.1 Microscopie Électronique à Transmission

Comme évoqué précédemment, différentes micro-structures peuvent exister ou co-exister dans les cas des polymères nano-renforcés par des plaquettes d'argiles : agrégée, intercalée ou exfoliée. La Microscopie Électronique à Transmission (TEM) nous permet d'avoir une observation directe de la micro-structure avec une précision suffisante pour observer les plaquettes dans la matrice polymère. De ce fait, ce microscope permet de juger de la pertinence de nos paramètres de mises en œuvre tout en ayant les premiers paramètres micro-structuraux utilisés dans la Partie II (Modélisation). Le Microscope Électronique à Transmission nous offre donc une observation avec une précision correspondant à nos besoins. De plus, ce type d'observation nécessite une préparation des échantillons adaptée aux polymères nano-chargés.

Lors d'une observation par Microscopie Électronique à Transmission, une lame fine d'échantillon (préparée par ultra-microtomie) est traversée par un faisceau d'électrons qui perd de l'énergie en fonction de la densité du matériau traversé (Figure 1.5). On obtient alors un cliché en niveau de gris dépendant de la densité. Dans notre cas les nano-plaquettes, plus denses, seront plus sombres que les matrices polymères (PLA ou PC) [Morgan et Gilman, 2003 ; Bourbigot et al., 2008 ; Zeppa et al., 2009 ; Cauvin, 2009]. Le passage du faisceau d'électrons peut conduire à un échauffement du matériau. Pour assurer une observation sur un matériau à l'état solide, les échantillons sont refroidis avec de l'azote liquide durant le test.

Ces échantillons ont préalablement été préparés par ultra-microtomie (PC-Tower Tome) afin d'obtenir des sections d'épaisseur suffisamment fines (60 nm) et observables. Les sections découpées ont ensuite été placées sur des grilles en cuivre (CF400-Cu-with carbon). La découpe par ultra-microtomie est réalisée à l'aide d'un couteau à lame diamant, cela permet de découper la section sans créer d'endommagement ou d'arrachement au sein du composite. Aucun endommagement n'ayant été observé sur nos matériaux, nous considérerons que la découpe n'a pas d'effet sur la section observée.

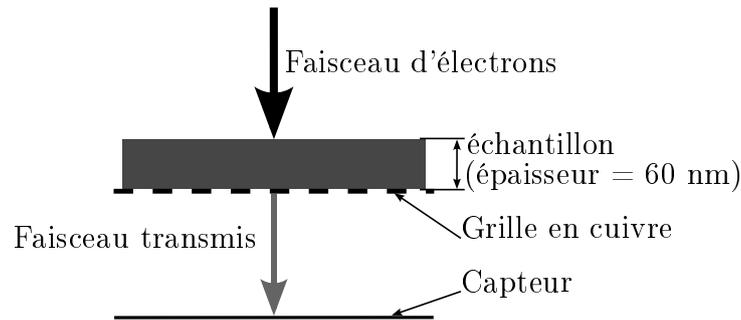


Figure 1.5 – Principe de fonctionnement du TEM.

Le procédé d'injection peut conduire, comme dans le cas de polymères semi-cristallins [Mendoza, 2005], à une orientation des nano-plaquettes d'argile. Pour s'assurer de l'absence d'une orientation privilégiée, des échantillons ont été découpés (Figure 1.6) perpendiculairement (S1) et parallèlement (S2) à la direction d'injection sur plusieurs éprouvettes haltères (entre deux et quatre éprouvettes) pour chacun des grades. Les observations ont ensuite été faites à l'aide d'un Microscope Électronique à Transmission (Tesla Bs500) avec un voltage de 90 kV.

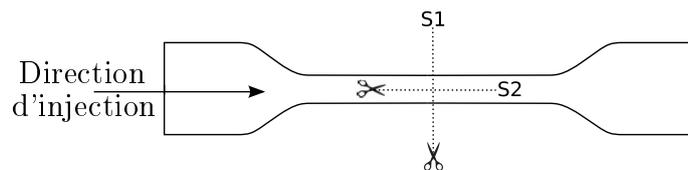
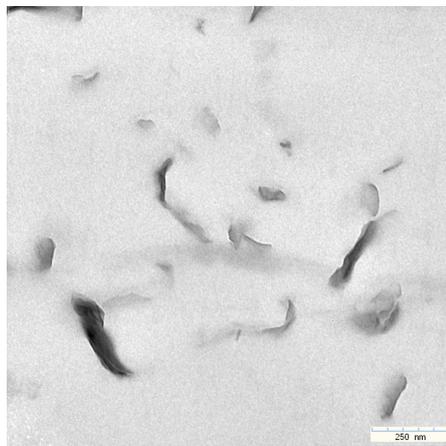


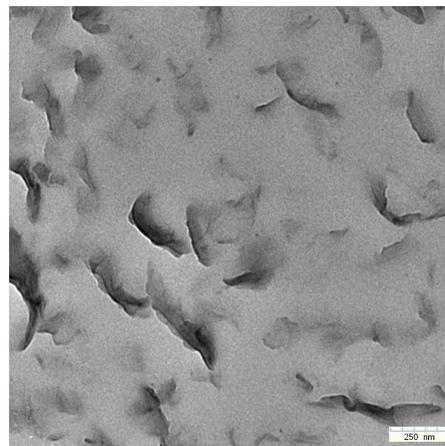
Figure 1.6 – Schéma des sections de découpe des échantillons par ultra-microtomie.

Le TEM permet donc d'observer la distribution des plaquettes au sein de la matrice polymère. On voit ainsi un contraste entre les plaquettes et la matrice grâce à leur différence de densité (Figure 1.7). Dans le cas du PC (Figure 1.7f), le contraste est plus marqué que dans le cas du PLA (Figure 1.7a) car la densité du PC est plus faible que celle du PLA. Le microscope utilisé permet aussi d'observer nos échantillons à différentes échelles (Figures 1.7a et 1.7d). L'observation des échantillons à une échelle plus large (Figure 1.7b) permet de voir davantage de paquets de plaquettes et d'avoir une vision globale de la répartition des plaquettes dans la matrice. Cependant, on distingue moins bien les plaquettes seules dans les empilements (Figure 1.7c). À une échelle plus fine (Figure 1.7e), on a une meilleure observation de la morphologie des empilements mais quelque soit l'échelle choisie, une description précise de l'organisation interne d'un empilement n'est pas envisageable, dans notre cas, à l'aide du TEM. Les observations que nous avons menées nous permettent de conclure que les plaquettes sont bien dispersées dans notre matrice (PLA ou PC) et que les empilements ont une taille nanométrique inférieure à la taille des renforts que l'on trouve dans les composites classiques. De façon générale, les observations ne montrent pas d'orientation privilégiée des plaquettes (Figures 1.7b) mais la vision très locale fournie par une échelle fine peut parfois en donner l'impression, en raison des écoulements locaux lors de l'injection (Figure 1.7c). Les images TEM montrent aussi de façon nette, la différence entre deux taux de charges (Figure 1.7a et 1.7b). Cependant, la transition en niveau de gris entre la matrice et les plaquettes n'est pas toujours franche

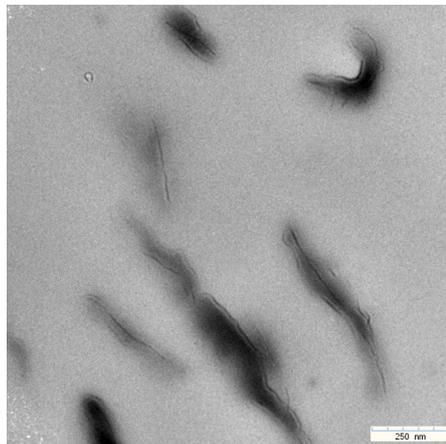
car les plaquettes sont rarement parfaitement parallèles à la direction d'observation, ce qui crée des zones d'ombres autour des empilements.



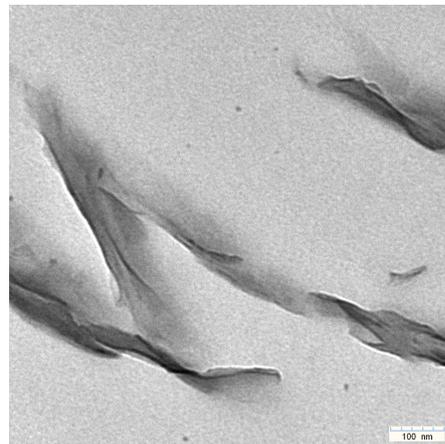
(a) A2 (échelle : 250 nm)



(b) A7 (échelle : 250 nm)



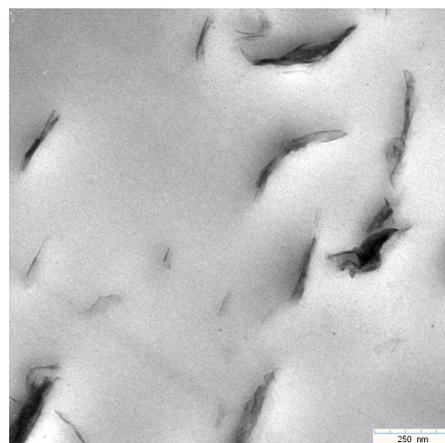
(c) B2 (échelle : 250 nm)



(d) B7 (échelle : 100 nm)



(e) C2 (échelle : 100 nm)



(f) C5 (échelle : 250 nm)

Figure 1.7 – Exemples d'images des différents matériaux observés au TEM découpés suivant la direction S2.

Afin d'avoir une mesure représentative des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$)², les images ont été traitées à l'aide du filtre de Sobel implémenté dans le logiciel ImageJ [Rasband, 2011]. Ce filtre de détection de bords permet de délimiter clairement, grâce aux niveaux de gris, les frontières entre les plaquettes et la matrice (Figure 1.8). Pour obtenir une valeur représentative, la mesure est effectuée sur **300 à 1000** empilements de plaquettes pour chaque taux charges.

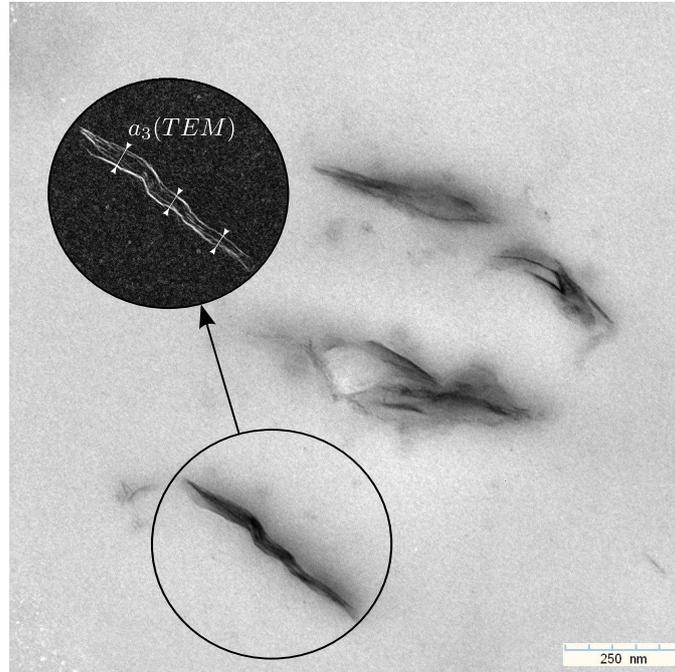


Figure 1.8 – Analyse d'une image à l'aide d'ImageJ (détection de bords) pour le grade C3. Mesure de l'épaisseur d'un empilement en appliquant le filtre de Sobel.

Des observations faites à partir d'échantillons obtenus suivant les deux directions de coupes considérées (Figure 1.6) ne montrent aucune différence de taille des empilements ou d'orientation des renforts (Figure 1.9).

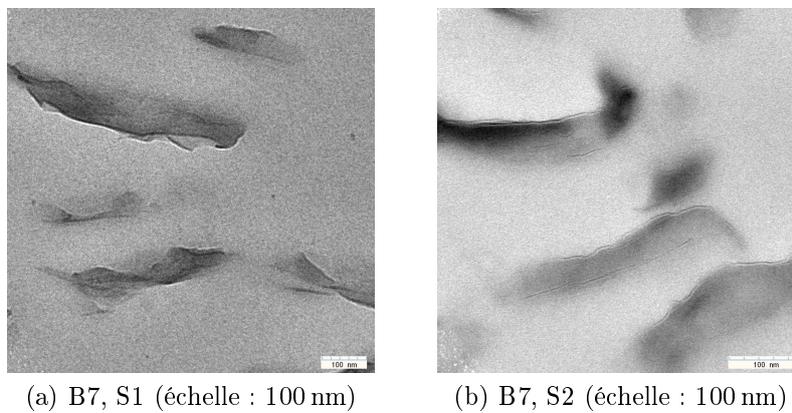


Figure 1.9 – Exemples de microscopie TEM : (a) suivant le direction 1 et (b) suivant le direction 2 (Figure 1.6).

2. $a_3(TEM)$ est l'épaisseur d'un empilement mesurée par des observations TEM

Les mesures effectuées, reprises dans la figure 1.10, mettent en évidence de façon claire l'effet de la compatibilité entre la matrice et les nano-charges. En effet, quelque soit le taux de charges, on observe les empilements de plaquettes les plus petits dans le cas d'une charge compatible avec la matrice (PLA+30B, grade A), ce phénomène ayant déjà été observé par différents auteurs [Denault et al., 2006 ; Najafi et al., 2012]. Les tailles d'agrégats plus élevées sont observées dans le cas de nano-composites contenant de la Cloisite93A, celle-ci n'étant compatible ni avec le PLA ni avec le PC [Yoon et al., 2003 ; Lorenzo et al., 2014]. De plus, dans le cas du matériau B, la taille des empilements varie de manière importante entre les différents taux de renforts. Cela conforte l'idée que la compatibilité entre les renforts et la matrice permet une meilleure exfoliation. Les trois types de polymères nano-renforcés considérés (A, B et C) contenant différents taux de nano-plaquettes, permettent également, comme nous le verrons dans le Chapitre 2, d'étudier l'influence du niveau d'exfoliation sur les propriétés macroscopiques élastiques et visco-élastiques ou encore d'évaluer la pertinence d'une modélisation micro-mécanique, comme nous l'observerons dans la Partie II.

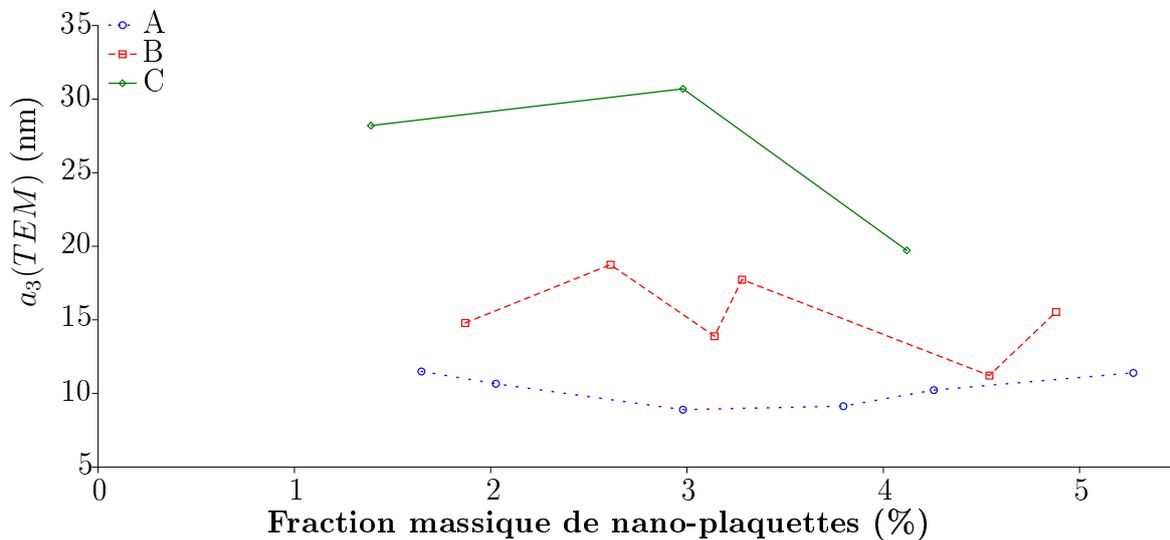


Figure 1.10 – Comparaison de la mesure de $a_3(TEM)$ pour les matériaux : A (PLA+30B), B (PLA+93A) et C (PC+93A).

L'analyse de la dispersion de la taille des empilements $a_3(TEM)$ (Figure 1.11) nous permet de conclure que la moyenne des mesures est une valeur représentative de la taille des empilements dans les nano-composites étudiés. En effet, malgré une très large gamme de valeurs de $a_3(TEM)$, on constate que, pour un grade donné, la valeur moyenne est proche de la valeur médiane des mesures réalisées. Dans la suite, seule la moyenne de la taille des agrégats, et non l'écart type, sera utilisée. En effet, l'écart type inclut plusieurs biais. Tout d'abord, la variété de micro-structures au sein d'un grade de matériau mais aussi une dispersion due à l'orientation de l'empilement par rapport au plan de découpe. Ces deux biais n'étant pas quantifiable, l'écart type n'est représentatif ni de la dispersion de micro-structures ni de l'orientation des agrégats par rapport au plan de découpe. Nous choisissons ainsi de nous intéresser uniquement à la moyenne de $a_3(TEM)$ dans la suite de cette étude. Seul un matériau est présenté ici, les données pour l'ensemble des matériaux sont disponibles en Annexe B.1.

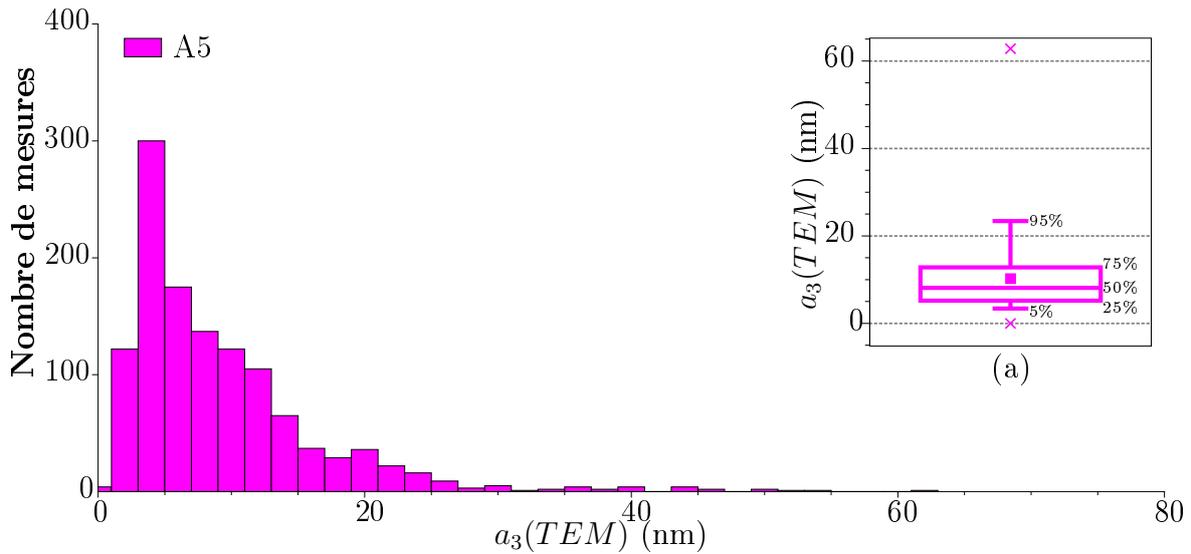


Figure 1.11 – Histogramme des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A5. (a) Diagramme en boîte des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A5.

Les observations TEM ont permis d'avoir une observation de la micro-structure. Elles mettent en évidence qualitativement que les nano-plaquettes sont, pour tous nos matériaux, dispersées sous forme de paquets dans la matrice. On a également observé qu'il n'y pas de phénomène d'orientation privilégiée des renforts dans la matrice comme aurait pu le laisser présager la mise en œuvre par injection. Ces observations fournissent aussi des données quantitatives sur la taille des empilements de plaquettes au sein de la matrice. On a ainsi noté l'influence de la compatibilité entre les renforts et la matrice sur la qualité de l'exfoliation. La moyenne des mesures de chacun des matériaux est présenté dans le tableau 1.5.

Références (A, B et C)	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne (nm)
A	11,5	10,66	8,9	9,14	10,23	-	11,4	10,31
B	-	14,79	18,75	13,89	17,74	11,22	15,54	15,32
C	-	28,20	30,70	-	19,72	-	-	26,21

Tableau 1.5 – Mesures de l'épaisseur des empilements de plaquettes $a_3(TEM)$ (nm) et moyenne de la taille de ces empilements (nm) sur l'ensemble des taux de charges pour chaque type de nano-composite.

Cependant les mesures TEM ne permettent pas une investigation à l'intérieur de l'empilement de plaquettes. Aussi deux cas de micro-structures peuvent se présenter :

- les plaquettes sont agrégées ensemble, formant des paquets de dimension proche du nanomètre
- des chaînes polymères se sont 'intercalées' entre les plaquettes au sein des empilements

Afin d'élucider ce dernier point, on utilisera une autre technique expérimentale, détaillée dans la suite de ce chapitre, adaptée à ces échelles nano-métriques.

1.2.2 Diffraction des Rayons-X

Les observations TEM ont permis d'avoir une mesure de la taille des agrégats, cependant la résolution des images ne permet pas de distinguer clairement la distribution des plaquettes au sein de l'empilement. Pour obtenir cette information, on peut utiliser la Diffraction des Rayons-X (XRD) comme mesure indirecte. Lors d'une caractérisation par XRD, on observe la diffraction d'un faisceau de photons traversant l'échantillon étudié (Figure 1.12). En effet, l'angle de diffraction nous donne une indication sur la longueur caractéristique rencontrée par le faisceau. L'angle de diffraction du faisceau est lié au vecteur de diffraction \underline{q} par :

$$\|\underline{q}\| = q = \frac{4.\pi}{\lambda} . \sin(\theta) \quad (1.6)$$

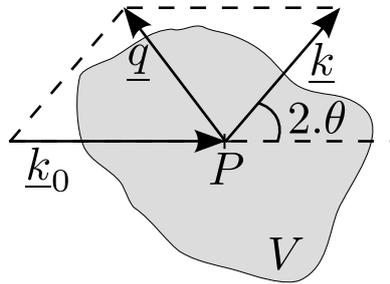


Figure 1.12 – Schéma du principe de la diffraction et définition des différents vecteurs utilisés : \underline{k}_0 est le rayon incident, \underline{k} le rayon transmis, \underline{q} le rayon diffracté et $2.\theta$ est l'angle de diffraction.

À l'aide de la loi de Bragg, on peut alors lier la longueur caractéristique d à la longueur d'onde λ et à la norme du vecteur \underline{q} :

$$d = \frac{\lambda}{2. \sin(\theta)} = \frac{2.\pi}{q} \quad (1.7)$$

Pour que la plage d'observation des angles de diffraction soit suffisamment grande, il est possible d'utiliser plusieurs capteurs. Les distances auxquelles sont placés les capteurs par rapport à l'échantillon permettent d'augmenter l'angle d'observation et par conséquent la plage d'angles de diffraction (Figure 1.13). Les mesures XRD réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées sur la ligne 5-ID-D du synchrotron au département Advanced Photon Sources du Laboratoire National d'Argonne. Les équipements disponibles sur cette ligne permettent de contrôler la température de l'échantillon pendant les observations. Des mesures en petits, moyens et grands angles peuvent être faites à l'aide de trois capteurs :

- SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) : $0,0021 \leq q \leq 0,15 \text{ \AA}^{-1}$ ($299 \geq d \geq 4,2 \text{ nm}$)
- MAXS (Middle Angle X-Ray Scattering) : $0,13 \leq q \leq 0,70 \text{ \AA}^{-1}$ ($4,8 \geq d \geq 0,9 \text{ nm}$)
- WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) : $0,65 \leq q \leq 3,43 \text{ \AA}^{-1}$ ($0,9 \geq d \geq 0,18 \text{ nm}$)

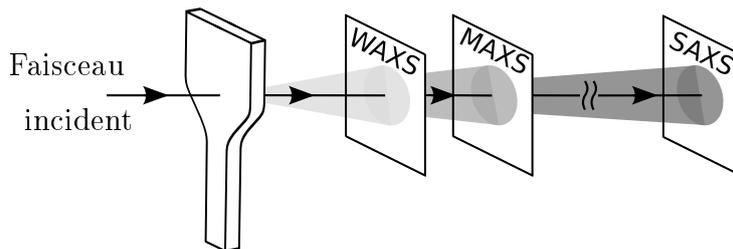


Figure 1.13 – Disposition des capteurs de la ligne 5-ID-D pour les mesures par diffraction des Rayons-X.

Dans le cas des nano-plaquettes, les empilements présentent une certaine périodicité qui est observable à l'aide du capteur MAXS (Figure 1.14b). De plus, la structure même d'une plaquette seule possède des plans cristallins que l'on peut observer sur les figures de diffraction du capteur WAXS (Figure 1.14c). Les longueurs caractéristiques mises en évidence par le capteur SAXS (Figure 1.14a) ne nous apprennent rien dans le cas des nano-composites de l'étude. Ainsi on obtient sur les différents capteurs des figures de diffraction avec des halos, ceux-ci correspondent à des périodicités (longueurs caractéristiques) présentes dans toutes les directions (Figure 1.14). Dans le cas où la périodicité observée est présente suivant une seule direction, on retrouve uniquement un point à la place du halo. Dans un polymère, si les chaînes sont orientées, les figures de diffraction ne présentent plus des halos mais des points ou des arcs de cercle (Figure 1.15), c'est le cas de fibre de PA6 ayant des chaînes orientées [Murthy et al., 1995].

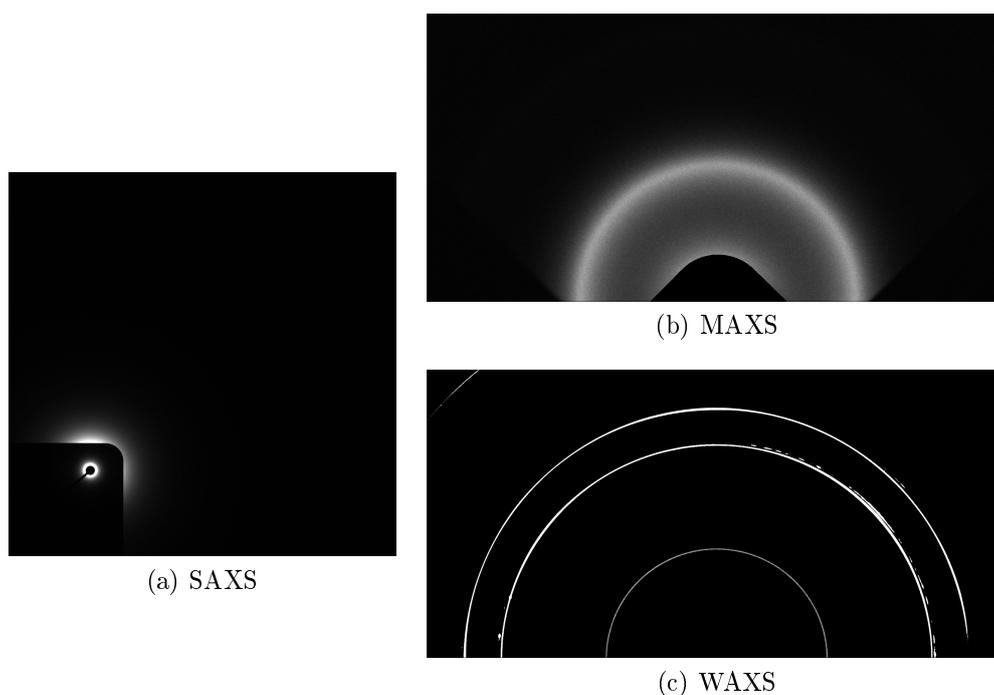


Figure 1.14 – Diffraction des Rayons-X pour la poudre de Cloisite30B sur les différents capteurs utilisés.

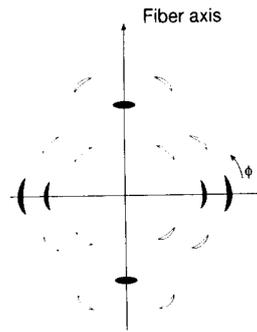


Figure 1.15 – Figure de diffraction des Rayons-X dans le cas de fibres de nylon-6 orientées et possédant une forme cristalline de type α [Murthy et al., 1995].

Le principe de la diffraction des Rayons-X consiste à mesurer l'intensité du signal diffracté suivant une direction. L'évolution de cette intensité en fonction de 2θ , ou q (Figure 1.16), permet d'avoir une information sur la périodicité d'une micro-structure (Équation 1.7). Cette périodicité d est calculée à partir de la position des pics. Ces pics, visibles sur la figure 1.16, sont en fait la position des halos suivant la direction d'intégration. Pour chaque position (q) des pics, la périodicité de la micro-structure peut s'exprimer $d = \frac{2\pi}{q}$.

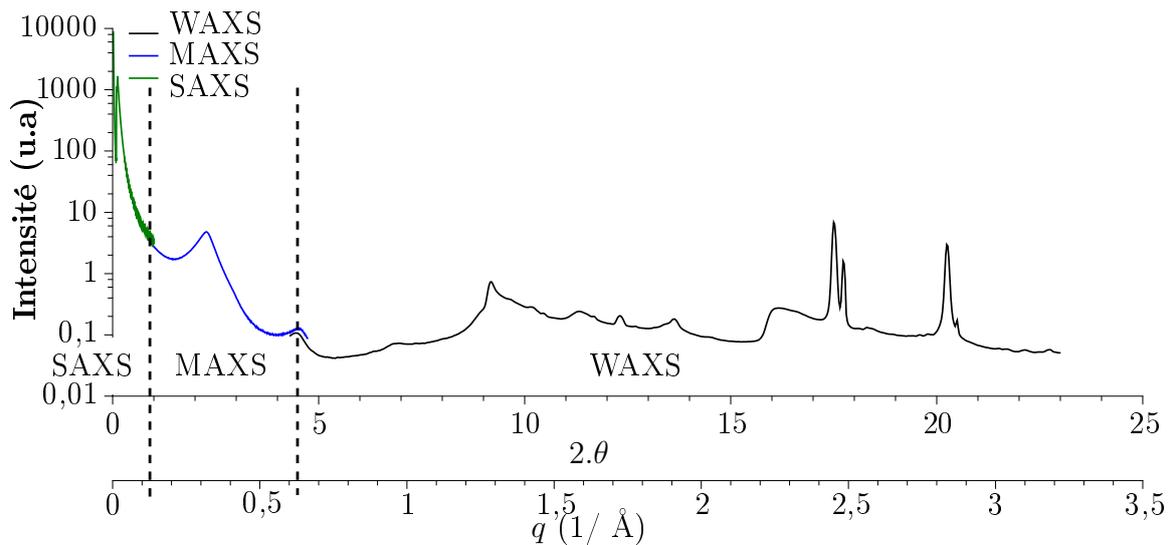


Figure 1.16 – Intensité suivant une direction en fonction de 2θ et q pour les capteurs SAXS, MAXS et WAXS de la poudre de Cloisite30B placée dans une capsule en aluminium.

On peut remarquer sur le capteur WAXS des pics assez prononcés autour de $q = 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 2,8 \text{ \AA}^{-1}$, ces pics sont dus à la capsule en aluminium qui permet de contenir la poudre de nano-plaquettes durant l'essai. Les pics que l'on remarque entre $q = 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ sont quant à eux dus à la micro-structure mêmes des nano-plaquettes. Nous avons vu dans la description de ces nano-charges qu'une nano-plaquette est formée de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique (structure TOT ou 2 :1). De plus, on remarque sur le capteur MAXS, deux pics mettant en évidence des longueurs caractéristiques liées à l'organisation des nano-plaquettes entre elles (distances interfoliaires).

Observations à température ambiante

Les mesures par diffraction ont d'abord été menées à température ambiante. La zone observée correspond à la partie utile d'une éprouvette de traction. Les micro-structures de tous les grades de nano-composites fabriqués dans le cadre de cette thèse ont été caractérisées. Dans les nano-composites à renforts plaquettaires, c'est la distance entre plaquettes (dite 'interfoliaire') qui permet de savoir si le matériau a une micro-structure intercalée ou non [Vaia et al., 1997 ; Soulestin, 2004 ; Urresti et al., 2011 ; Zhao et al., 2013]. Compte-tenu de la taille des agrégats de plaquettes, les périodicités auront un ordre de grandeur mesurable par le capteur en moyens angles (MAXS, $4,8 \geq d \geq 0,9$ nm). Nous ne traiterons donc, dans cette partie, que les mesures obtenues par ce capteur.

Dans un premier temps, les mesures ont été faites sur les nano-plaquettes seules sous forme de poudre. L'observation de ces poudres a fourni une information sur la distance, d_0 , entre les plaquettes avant que celles-ci ne soient mélangées à une matrice polymère. Cette distance est l'espace interfoliaire et varie en fonction du type de cations utilisés pour modifier les montmorillonites (Figure 1.17). On constate que les valeurs obtenues (Tableau 1.6) sont proches des données constructeurs.

Noms	données fabricant	Mesures d_0 (nm)
Cloisite30B	1,85	1,84
Cloisite93A	2,36	2,59

Tableau 1.6 – Distances entre plaquettes (nm) données par le fabricant et distances mesurées.

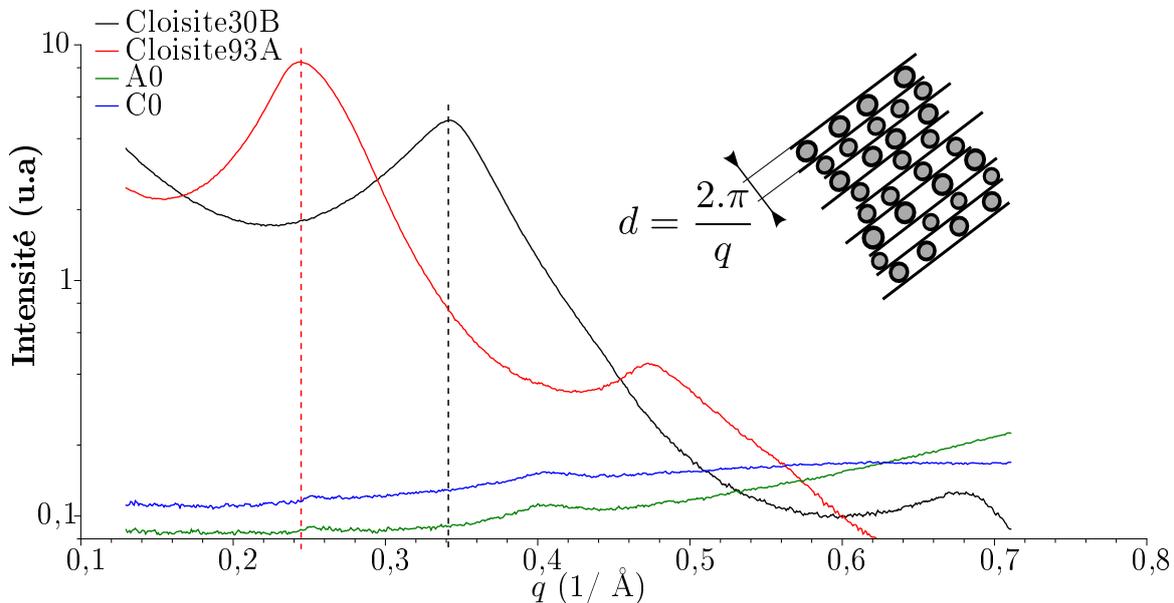


Figure 1.17 – Diffraction des Rayons-X pour les poudres de nano-plaquettes, Cloisite30B et Cloisite93A, et pour les matrices polymères seules, A0 (PLA) et C0 (PC).

Contrairement aux observations faites sur les poudres de nano-plaquettes, les matrices polymères seules ne présentent pas de pic (Figure 1.17). Il n'y a donc pas de périodicité

particulière au sein des matrices à cet ordre de grandeur. Quelque soit le matériau observé, la présence d'un pic entraîne l'apparition d'un pic du second ordre. Ce deuxième pic est situé à une valeur de q supérieure à celle du pic du premier ordre. Cependant, la baisse d'intensité de ce second pic rend l'information plus difficilement exploitable.

Dans le cas des nano-composites (Figures 1.18), on constate la présence d'un pic. Sa position donne une information sur l'organisation des plaquettes au sein de la matrice. Ce pic se décale vers de plus faibles valeurs de q lorsque la distance interfoliaire augmente. La mesure de diffraction des Rayons-X donne une information sur la périodicité locale à l'échelle des paquets de plaquettes, cette mesure inclut donc la distance entre plaquettes ainsi que l'épaisseur des plaquettes ; $d = \frac{2\pi}{q} = d_p + d_0$ (Figure 1.18a). Or dans cette étude, l'épaisseur d'une plaquette est constante et fixée : $d_p = 0,94$ nm [Fornes et Paul, 2003], il y a donc une augmentation de la distance entre les plaquettes qui pourrait être interprétée comme la présence de chaînes polymères dans l'espace interfoliaire. En effet, lorsque les plaquettes sont mélangées à une matrice polymère, une augmentation de cette distance peut être due à la présence de chaînes polymères entre les plaquettes [Vaia et al., 1997 ; Soulestin, 2004 ; Urresti et al., 2011 ; Zhao et al., 2013].

Cette démarche a été adoptée pour chacun des grades de nano-composites. On remarque dans tous les cas une augmentation de la distance interfoliaire (Figure 1.18) et donc la possibilité de l'introduction de chaînes polymères dans cet espace. Il s'agit donc d'une micro-structure intercalée [Vaia et al., 1997 ; Soulestin, 2004 ; Urresti et al., 2011 ; Zhao et al., 2013]. Les mesures de d sont récapitulées dans le tableau 1.7.

Les mesures récapitulées dans le tableau 1.7, montrent que le phénomène d'intercalation n'est pas dépendant du taux de charges car les valeurs de d varient très peu pour un matériau donné (A, B ou C) en fonction du taux de renforts (Tableau 1.7). À l'instar des mesures TEM, les mesures de diffraction montrent l'effet de la compatibilité des charges avec la matrice. En effet, dans le cas de charges compatibles avec la matrice (grade A), la distance entre plaquettes est passée de 1,84 nm à 3,52 nm en moyenne (soit une augmentation de 186 % de la distance interfoliaire d_0). Tandis que dans le cas où il n'y a pas compatibilité (grades B et C), cette distance est seulement passée de 2,59 nm à 3,09 nm pour le grade B, soit une augmentation de seulement 33 % (ou 42 % pour le grade C). Cela signifie que beaucoup plus de chaînes polymères ont pu s'insérer entre les plaquettes quand celles-ci sont compatibles avec la matrice. Cependant, l'élaboration a tout de même permis d'intercaler des chaînes polymères entre des plaquettes qui ne sont pas compatibles avec la matrice.

Références (A, B et C)	1	2	3	4	5	6	7	Moyenne (nm)	Augmentation de d_0 (%)
A	3,49	3,55	3,49	3,50	3,53	-	3,53	3,52	186
B	-	3,07	3,10	3,08	3,10	3,10	3,08	3,09	33
C	-	-	3,32	-	3,17	-	-	3,25	42

Tableau 1.7 – Distances d entre les plaquettes d'un empilement (nm), moyenne de cette distance (nm) sur l'ensemble des taux de charges pour chaque type de nano-composite et augmentation (%) de la distance interfoliaire par rapport à celles des poudres seules d_0 .

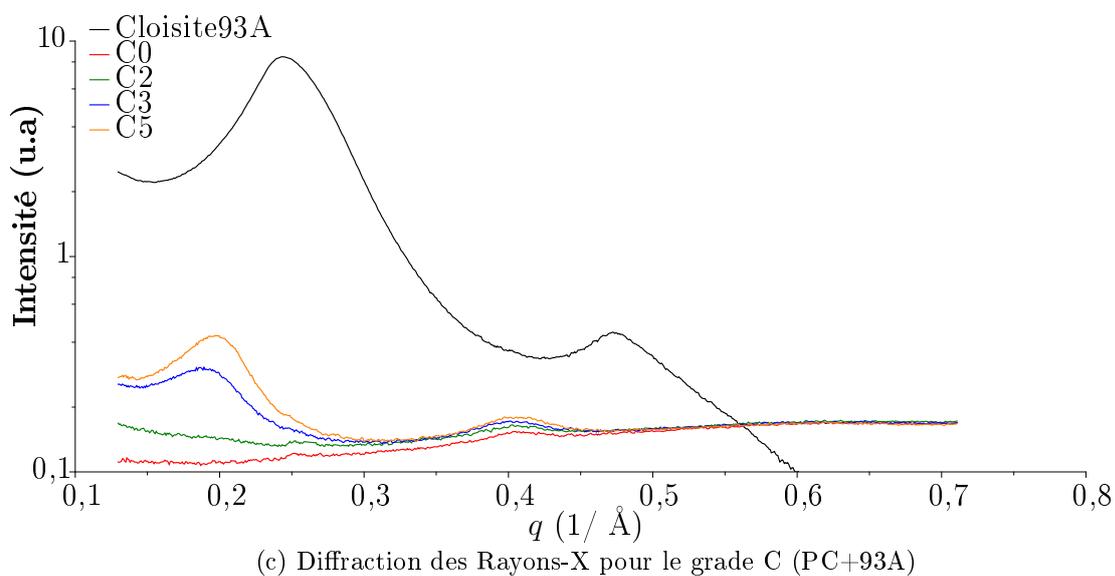
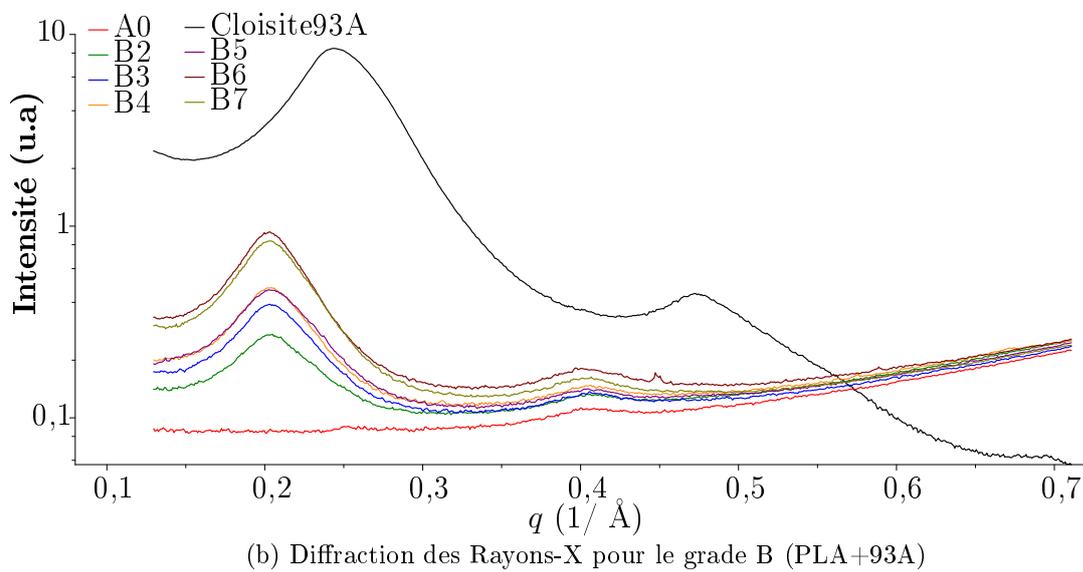
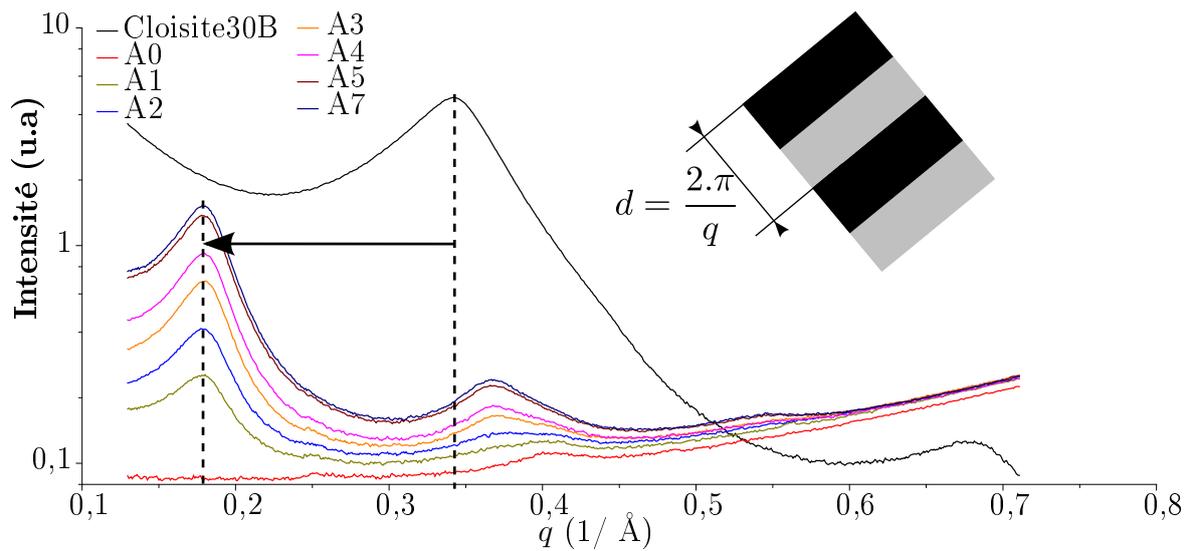


Figure 1.18 – Diffraction des Rayons-X pour les grades A, B et C pour différents taux de renforts de nano-plaquettes et diffraction des Rayons-X des poudres de Cloisite30B et Cloisite93A.

L'observation des figures 2D (Figures 1.19) prises par le capteur (MAXS) montre que les périodicités mesurées ici ne sont que très peu orientées puisque le capteur montre la présence d'un halo (Figure 1.19a). Cependant, l'observation concerne un très faible volume ce qui explique que dans certaines directions, l'intensité soit plus importante (Figure 1.19b). De façon globale, on peut en déduire que les empilements sont orientés aléatoirement et répartis de façon isotrope dans la matrice comme cela a déjà été conclu à partir des observations TEM.



(a) Figure 2D du détecteur MAXS du grade A7 (b) Figure 2D du détecteur MAXS du grade C5

Figure 1.19 – Figures 2D du détecteur MAXS dans le cas des grades A7 et C5.

À travers des observations XRD, on a confirmé les observations du TEM sur l'isotropie de distribution des nano-plaquettes malgré de légères orientations privilégiées qui pourraient être induits par des écoulement locaux (Section 1.2.1) ou des configurations cœur/peau du matériau. Ces orientations sont visibles par une intensité plus prononcée sur une partie du halo de diffraction (Figures 1.19).

On a également mis en évidence une augmentation de la distance interfoliaire. Pour confirmer la nature de la phase présente entre deux plaquettes, des caractérisations XRD en faisant varier la température, ont également été effectuées. En effet, les essais XRD en température peuvent nous donner accès à la signature thermique du matériau présent dans l'espace interfoliaire. Cette démarche permet aussi de quantifier l'effet d'une hétérogénéité sur les propriétés physiques de la matrice telles que sa température de transition vitreuse comme cela a été montré dans des travaux précédents [Nguyen, 2014; Gelineau et al., 2015]. Pour cela, des tests de diffraction des Rayons-X ont été conduits en imposant un chargement thermique aux échantillons. La démarche ainsi que les résultats seront détaillés dans la section suivante.

Observations en fonction de la température

Lorsque l'on applique un chargement thermique à un échantillon de polymère, les observations faites par diffraction des Rayons-X sont impactées [Barnes et al., 2000]. Les constituants d'un nano-composite (nano-plaquettes, phase amorphe, phase cristalline), ont des coefficients d'expansion différents ce qui va entraîner des changements de la morphologie dépendant de la température. En analysant la réponse du matériau, on peut mesurer la température de transition vitreuse et obtenir des informations sur les phases présentes dans le matériau. Les plaquettes ainsi que les empilements de plaquettes présents au sein de la matrice sont du même ordre de grandeur que les lamelles cristallines ou les sphérulites dans un polymère semi-cristallin. Les traitements qui sont appliqués à l'étude par diffraction des Rayons-X des polymères semi-cristallins ont donc été adaptés, ici, au cas des polymères renforcés de nano-plaquettes. Verma et al. et Ryan et al. [Verma

et al., 1996 ; Ryan et al., 1997] ont étudié l'évolution de la morphologie de polymères semi-cristallins, respectivement du PEEK et du iPP, subissant une rampe de température. Ils remontent à l'aide de ces essais au taux de cristallinité, à son évolution au cours de l'essai mais aussi aux longueurs caractéristiques de la phase cristalline. Dans le cas des nano-composites, cela permet de comprendre et de mettre en évidence les interactions qui existent entre les nano-plaquettes et la matrice polymère. Ces essais permettent également de comprendre physiquement et micro-structuralement, ce qui se passe entre les plaquettes.

L'impact de la température sur le signal observé se traduit par des changements de position et/ou d'aires des pics de diffraction (Figure 1.20).

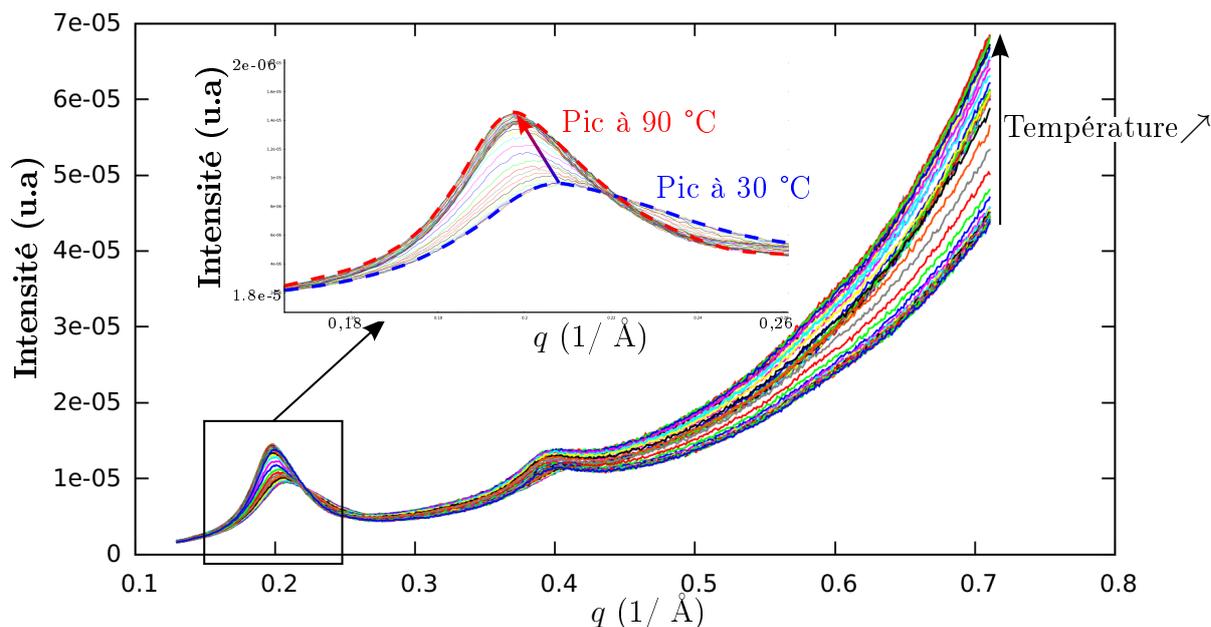


Figure 1.20 – Diffraction des Rayons-X (en MAXS) pour le grade B5 en fonction de la température appliquée à l'échantillon. Zoom sur le pic précédemment analysé à température ambiante.

L'analyse des signaux nécessite d'étudier l'évolution de l'aire des pics. Dans de nombreuses études, le calcul de l'invariant Q (Équation 1.8) a permis d'extraire des informations sur la morphologie des matériaux observés [Ryan et al., 1997 ; Duan et al., 2010 ; Nguyen, 2014 ; Gelineau et al., 2015].

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) \cdot q^2 dq \quad (1.8)$$

En effet, cet invariant peut par exemple être utilisé pour calculer le taux de cristallinité et l'épaisseur des lamelles cristallines [Ryan et al., 1997]. Le calcul de cette intégrale nécessite une extrapolation de la courbe expérimentale pour $q = 0$ et $q = \infty$. Ryan et al. [Ryan et al., 1997] ont proposé de définir un invariant relatif Q' , défini entre deux bornes dépendantes de l'essai :

$$Q' = \int_{q_1}^{q_2} I(q) \cdot q^2 dq \quad (1.9)$$

Dans le cas de polymères semi-cristallins, sous l'hypothèse que les changements de longueurs caractéristiques ont un impact sur la valeur de Q' [Verma et al., 1996], on peut lier directement l'invariant au taux de cristallinité X_c et au contraste de la densité d'électron $\Delta\rho_e$ entre les deux phases [Verma et al., 1996 ; Ryan et al., 1997 ; Crist, 2003 ; Sun, 2006 ; Duan et al., 2010] :

$$Q' = X_c(1 - X_c)\Delta\rho_e^2 \quad (1.10)$$

Si au lieu de considérer un polymère semi-cristallin, on considère un bi-phasé composé d'une phase polymère et de nano-plaquettes, alors l'équation précédente ne dépend plus du taux de cristallinité X_c mais de la fraction volumique de nano-plaquettes f_p .

$$Q' = f_p(1 - f_p)\Delta\rho_e^2 \quad (1.11)$$

Dans notre cas, deux configurations se présentent en fonction du type de matrice polymère. Dans le cas du PC, celui-ci étant amorphe, la variation de l'invariant Q' ne pourra être attribuée qu'à la variation du contraste de densité électronique. Cependant, dans le cas du PLA, le chargement thermique imposé lors de l'essai peut induire une cristallisation anisotherme [Tsuji et al., 2006 ; Papageorgiou et al., 2010]. Il en découle alors, que les variations de l'invariant Q' pourraient être affectées par un changement du taux de cristallinité dû au chargement thermique. Un suivi de la cristallisation dans le cas du PLA est alors nécessaire. Les résultats du capteur WAXS servent à quantifier le phénomène de cristallisation dans le cas du PLA. Pour les observations MAXS, on calcule la valeur de l'invariant seulement autour du pic dû à la MMT puisqu'on a vu dans la section précédente qu'il s'agissait du seul phénomène observable à l'aide de ce détecteur. Les bornes de calcul sont fixées et identiques pour tous les taux de charges d'un grade (A, B ou C). Elles sont choisies afin d'encadrer parfaitement le pic étudié pour tous les taux de charges et pour toutes les températures. Pour les grades A et B les bornes choisies sont $q_1 = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_2 = 0,26 \text{ \AA}^{-1}$ et pour le grade C $q_1 = 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ et $q_2 = 0,23 \text{ \AA}^{-1}$.

Les mesures obtenues par le capteur WAXS donnent une information à une échelle plus fine que le MAXS. On peut ainsi obtenir une information pour des distances comprises entre 0,9 nm et 0,18 nm, ce qui correspond à l'espacement intermoléculaire. Pour ces observations, nous utilisons la procédure proposée par [Murthy et Minor, 1990] soustrayant une ligne de base³ au signal et le décomposant ensuite en une somme de signaux induits par des composants ayant des morphologies différentes. En supposant que le signal total soit la contribution de plusieurs gaussiennes, nous déterminons les halos correspondant à la phase amorphe, aux nano-plaquettes et dans le cas de polymères semi-cristallins, à la phase cristalline. Ainsi, on peut étudier la contribution dans le signal total de la matrice (phase amorphe) en fonction de la température et remonter aux températures de transition. Avant cette étape de décomposition, nous soustrayons au signal une ligne de base afin que tous les signaux soient comparables (Figure 1.21). Le nombre de gaussiennes est choisi afin d'avoir la meilleure décomposition possible du pic du matériau. Dans le cas du PLA nous avons utilisé trois gaussiennes (Figure 1.21), tandis que nous n'en avons utilisé que deux pour le PC.

Dans le cas des polymères thermoplastiques, les essais en fonction de la température permettent d'observer le polymère sous différentes formes (vitreuse et caoutchoutique). En choisissant un échantillonnage d'observation adapté à la vitesse de chauffage de l'échantillon, on peut ainsi remonter aux températures de transitions entre deux états comme

3. Droite passant par les deux minimums de la courbe afin de corriger l'offset de la mesure

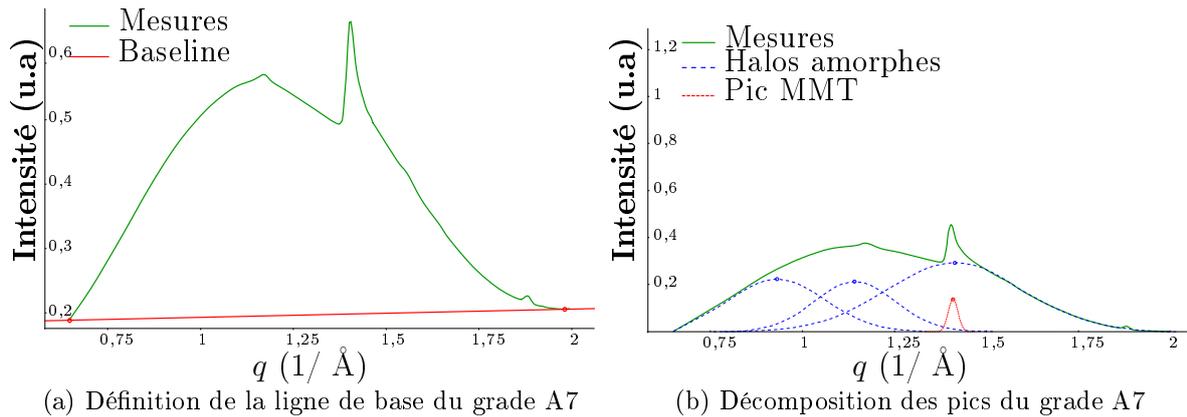


Figure 1.21 – Méthode de traitement des données WAXS ; soustraction d’une ligne de base puis décomposition des pics dans le cas du grade A7.

par exemple, une température semblable à la température de transition vitreuse (T_g). Cependant, il ne s’agit pas de la température de transition vitreuse T_g au sens de la norme puisqu’elle n’est pas mesurée par DSC ou par DMA. Dans le cas de polymères semi-cristallins, on peut également observer leur cristallisation (Figure 1.22). Toutes ces informations nous renseignent sur la présence ou non de différentes phases, sur leurs apparitions mais aussi sur la cinétique de leur apparition. Dans cette partie nous nous intéresserons aux mesures en grands et moyens angles, car les informations sur les phases cristallines sont données par le WAXS (grands angles) tandis que les informations sur les distances interfoliaires sont données par le MAXS (moyens angles). Nous ne considérons, dans le cas du PLA, que la partie des essais à une température inférieure à $90\text{ }^\circ\text{C}$ puisque la cristallisation de ce polymère ne commence qu’à partir de cette température (Figure 1.22). En deçà de cette température, la morphologie et la constitution des matériaux observés ne sont donc pas modifiées au cours de l’essai. Il est donc possible de s’affranchir d’une éventuelle contribution de la variation du taux de cristallinité dans le calcul de l’invariant (Équation 1.11).

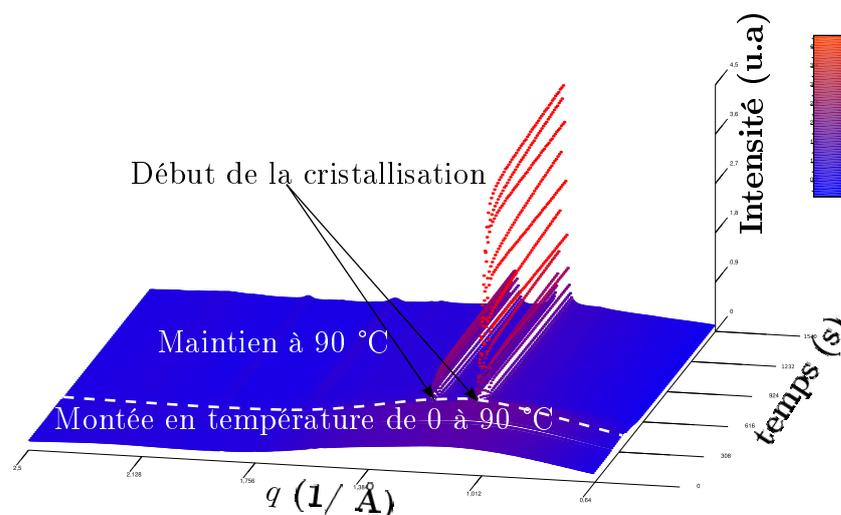


Figure 1.22 – Diffraction des Rayons-X (en WAXS) pour le grade A0 en fonction de la température appliquée à l’échantillon. Apparition de pics dus à la cristallisation.

La ligne 5-ID-D utilisée au synchrotron nous a permis de faire des observations en contrôlant la température de l'échantillon observé. Dans ces conditions, l'échantillon est placé dans un creuset en aluminium qui sera maintenu dans une cellule DSC (Figure 1.23) que le faisceau pourra traverser.

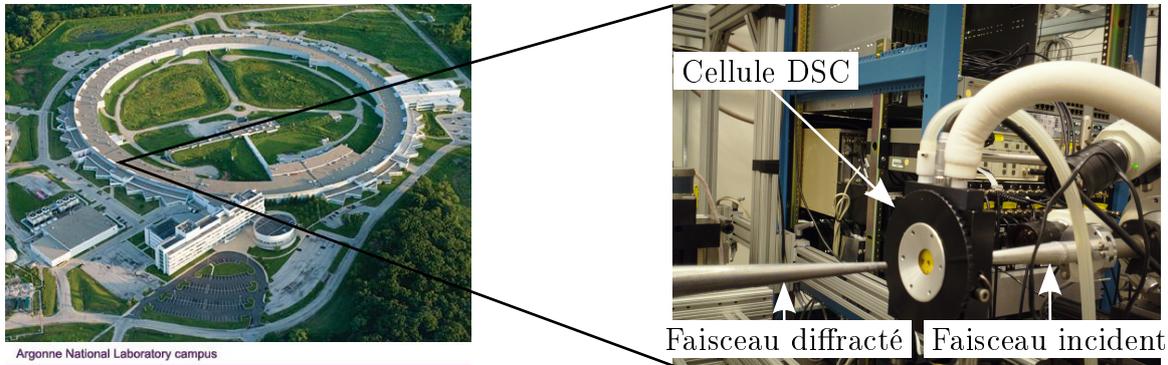


Figure 1.23 – Vue extérieure du synchrotron et cellule de DSC dans le montage de Diffraction des Rayons-X sur la ligne 5-ID-D.

Les polymères utilisés dans cette étude mettent en jeu des phénomènes différents car leurs micro-structures ne sont pas les mêmes. Le PLA est un polymère semi-cristallin, il possède donc une phase amorphe, une phase cristalline et une phase de renforts (nano-plaquettes). Quant au polycarbonate (PC), il ne possède qu'une phase amorphe et une phase de renforts puisqu'il s'agit d'un polymère amorphe. Les informations de diffraction des Rayons-X en fonction de la température ont été traitées de la même manière. Elles sont présentées ici dans deux paragraphes distincts afin de ne pas mélanger les phénomènes différents mis en évidence pour chacun de ces matériaux.

PLA

Dans le cas du traitement des données WAXS, le signal expérimental est décomposé en gaussiennes afin de distinguer la contribution de la phase amorphe de celle des nano-plaquettes (Figure 1.21). L'aire de chacune des gaussiennes utilisées lors de la déconvolution de la phase polymère (trois gaussiennes) est ensuite sommée. Nous appellerons cette valeur "aire du pic amorphe" puisqu'il s'agit de la contribution de la phase amorphe dans le signal total. L'évolution de cette valeur donne des informations sur la micro-structure. En observant le comportement de la matrice PLA seule (courbe A0 Figure 1.24), trois phases d'évolution de l'aire du pic amorphe apparaissent en fonction de la température. On observe deux zones d'évolution stables pour les températures faibles et élevées de l'essai et, entre ces deux plateaux l'évolution de l'aire est assez rapide. Cette zone d'évolution importante indique des changements dans la matrice, on peut ainsi en déduire une température à partir de laquelle la mobilité des chaînes a changé. Il ne s'agit pas de la température de transition vitreuse T_g au sens de la norme. Cependant, cette température mesurée est assez similaire à la température de transition vitreuse connue pour le PLA ($\approx 60^\circ\text{C}$), nous noterons donc cette température T_g .

L'étude de l'aire du pic amorphe dans le cas de nano-composites à matrice PLA renforcée de nano-plaquettes, B2 et B7 (les autres grades sont présentés en Annexe B.2), ne permet pas de mettre en évidence une quelconque évolution de l'aire. Cela ne signifie pas que la température de transition n'est plus présente dans les nano-composites.

En effet, l'utilisation de la ligne de base peut avoir affecté la mesure de cette aire. Afin de s'affranchir de ce problème, nous nous sommes intéressés à la mesure de la longueur caractéristique d associée à la position du premier pic de la décomposition (Figure 1.25), celle-ci n'étant pas affectée par les corrections apportées au signal. Ce pic représente une partie de la contribution de la phase amorphe dans le signal total. De la même manière l'étude aurait pu être faite sur les autres gaussiennes de la décomposition. La position du pic (pour le capteur WAXS) nous renseigne sur la distance entre les chaînes moléculaires, et permet, comme pour l'aire du pic, de mettre en évidence les changements de la micro-structure. On constate que le PLA présente le même type d'évolution que dans le cas de l'étude de l'aire du pic amorphe. Cependant, à l'approche de 90 °C, on constate que la distance d associée au pic chute (pour A0 mais aussi pour B2 et B7). Cela est dû à un début de cristallisation, légèrement avant 90 °C. Cette cristallisation modifie la façon dont sont décomposés les pics dans le signal total. Nous ne nous sommes donc pas intéressés à l'évolution de cette valeur pour les hautes températures de l'essai. L'étude de cette valeur nous permet de mettre en évidence une température de transition dans le cas des polymères nano-chargés (courbes B2 et B7, Figure 1.25). Cette température est la même que celle mise en évidence de deux manières différentes pour la matrice seule (courbe A0 Figures 1.24 et 1.25).

Les mesures WAXS ont permis de mettre en évidence des évolutions de la micro-structure en fonction de la température. Ces changements interviennent dans le cas de la matrice seule mais également en présence des nano-plaquettes. On peut attribuer les phénomènes observés (température de transition) à un changement de la mobilité des chaînes polymères au cours de l'essai.

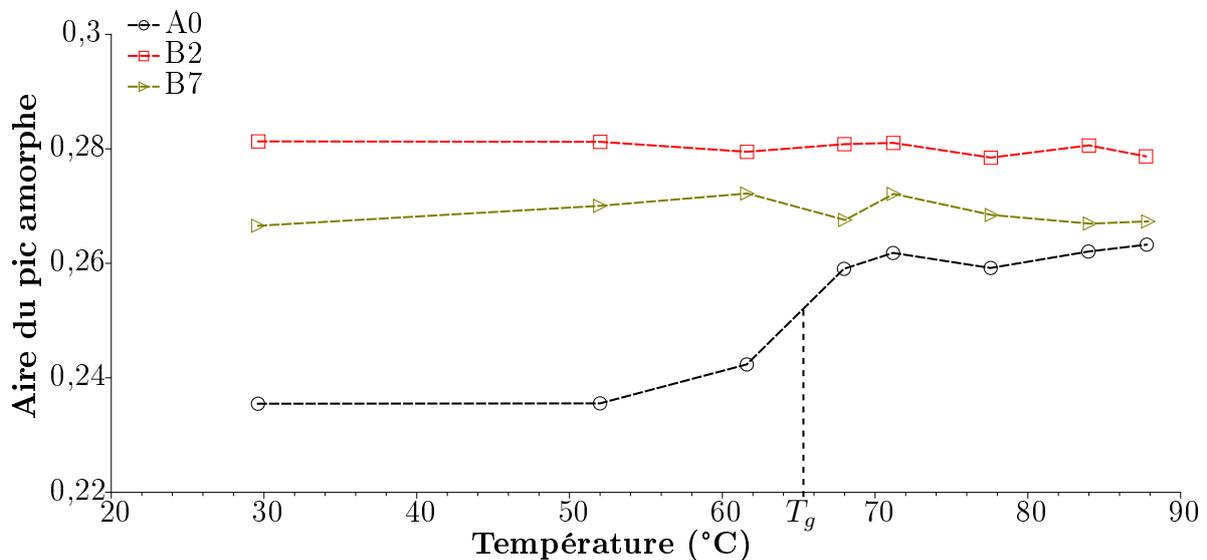


Figure 1.24 – Évolution de l'aire du pic amorphe en fonction de la température dans le cas du grade B et du PLA seul (A0) (Capteur WAXS).

L'étude des mesures du capteur WAXS fournit une information sur l'évolution des distances intermoléculaires. Cependant, nous savons que les longueurs caractéristiques propres à l'organisation des nano-plaquettes se trouvent à une échelle supérieure à celle que le capteur MAXS permet d'observer. Afin de comprendre l'interaction entre les plaquettes et la matrice polymère, nous avons étudié l'évolution du pic généré par la présence des nano-plaquettes en fonction de la température (Figure 1.26). L'aire du pic dû à la distance

interfoliaire (capteur MAXS) présente un changement d'évolution autour de la T_g du PLA.

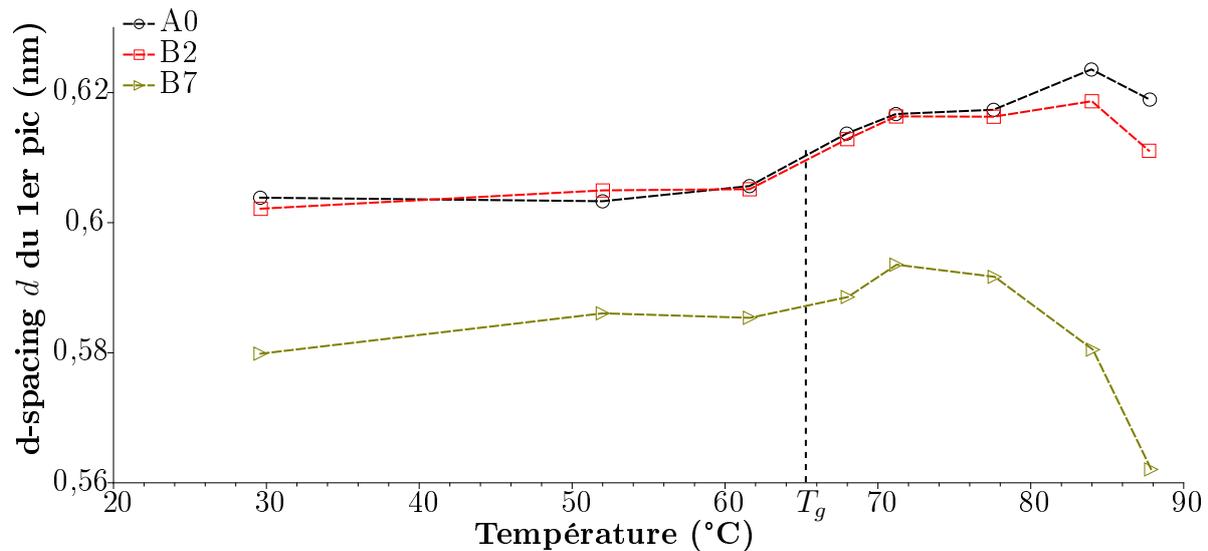


Figure 1.25 – Évolution de la longueur caractéristique d associée au premier pic de la décomposition en fonction de la température dans le cas du grade B et du PLA seul (A0) (Capteur WAXS).

En combinant les observations faites sur ces deux capteurs, il apparaît qu'un changement se produit dans le PLA (seul ou nano-chargé). Cette évolution micro-structurale a lieu à une température proche de la T_g dans les deux cas (WAXS et MAXS), on peut donc l'attribuer à la même phase. Cependant, ce changement n'est visible par le capteur MAXS, donc à l'échelle de l'espace interfoliaire, que dans le cas des polymères renforcés de nano-plaquettes. Ce phénomène peut s'expliquer si cette phase, dans le cas des nano-composites, est confinée entre les plaquettes. On peut alors conclure qu'une phase polymère s'est placée entre les plaquettes au sein de l'empilement et qu'on est en présence d'une micro-structure intercalée.

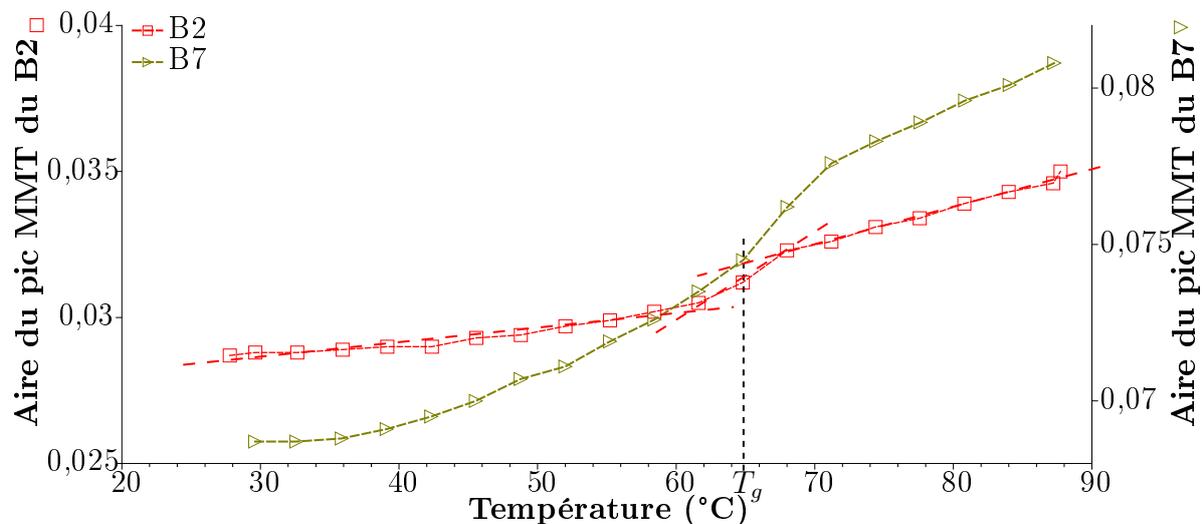


Figure 1.26 – Évolution de l'aire du pic des nano-charges (MMT) en fonction de la température dans le cas du grade B (Capteur MAXS).

PC

Dans le cas du PC, celui-ci étant un polymère amorphe, il n'y a pas de température transition générée par la phase cristalline. Cependant, il existe dans le cas des polymères amorphes des températures de transition telles que la température de transition vitreuse (début de mobilité des chaînes polymères) et la température de passage de l'état de solide visqueux à celui de liquide visqueux. La même démarche d'analyse que pour le PLA a donc été menée. On a ainsi pu mettre en évidence la température de transition vitreuse du PC (T_g) mais également la température de passage de l'état de solide visqueux à celui de liquide visqueux (T_{LV}). La présence des nano-plaquettes modifie la micro-structure, entraînant des modifications de ces températures de transition. Ainsi les mesures obtenues par le capteur WAXS ont mis en évidence deux températures de transitions (T_g et T_{LV}) pour le PC seul et le PC nano-chargé (Figure 1.27). On peut noter une légère baisse des températures de transitions pour ces nano-composites. Ce changement pourrait entraîner une baisse des propriétés puisque l'on se rapproche plus rapidement de la température de transition vitreuse (car elle est plus faible).

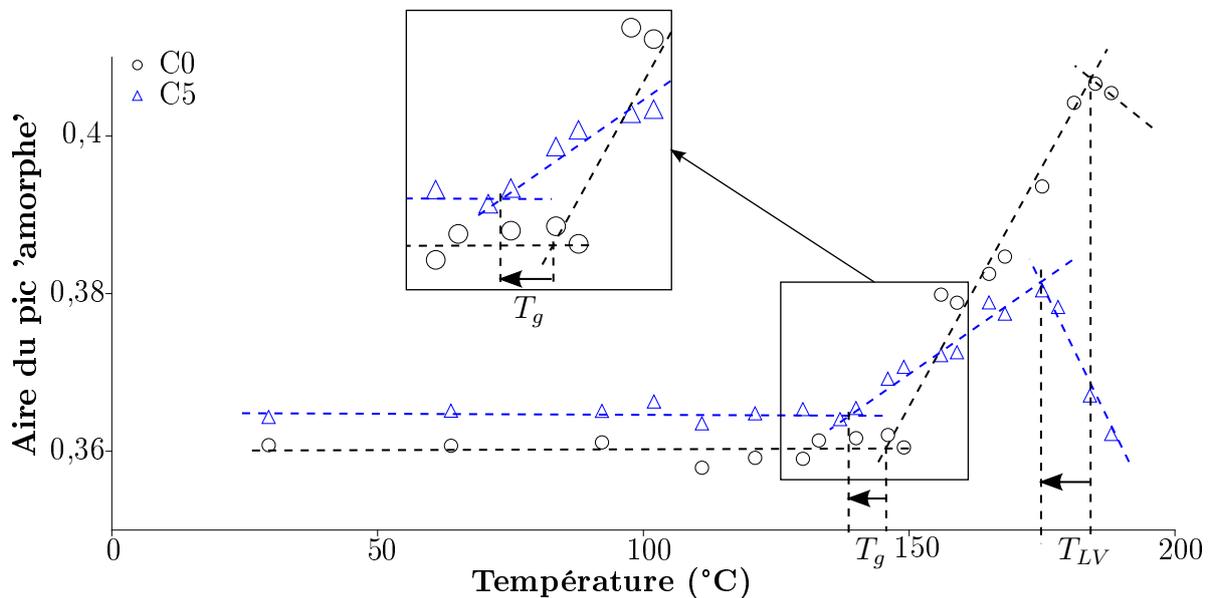


Figure 1.27 – Évolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas des grades C0 et C5.

Afin d'observer le matériau à une échelle différente, le capteur WAXS nous renseignant sur les distances intermoléculaires, les données du capteur MAXS ont été utilisées, celles-ci fournissent une information sur des distances proches de la distance entre plaquettes. Les mesures effectuées avec le capteur MAXS sur les matériaux à base de PC mettent en évidence trois températures de transitions pour les nano-composites (Figure 1.28). La première et la dernière de ces transitions se trouvent à des températures proches de celles observées en WAXS (T_g et T_{LV}). La deuxième transition (T_a), invisible en WAXS, indique la présence d'une nouvelle phase, uniquement dans les nano-composites. Cette température est visible sur le détecteur MAXS, donc à l'échelle de la distance interfoliaire. Par conséquent, on en déduit que des chaînes polymères se trouvent dans l'espace interfoliaire. Ce polymère étant amorphe il ne peut pas s'agir d'une phase cristalline. Cependant, la présence de cycle aromatique dans les chaînes polymères du PC (Section 0.2.1 Figure 7)

et le confinement de celles-ci dans l'espace interfoliaire peuvent conduire à un certain arrangement des chaînes entre elles.

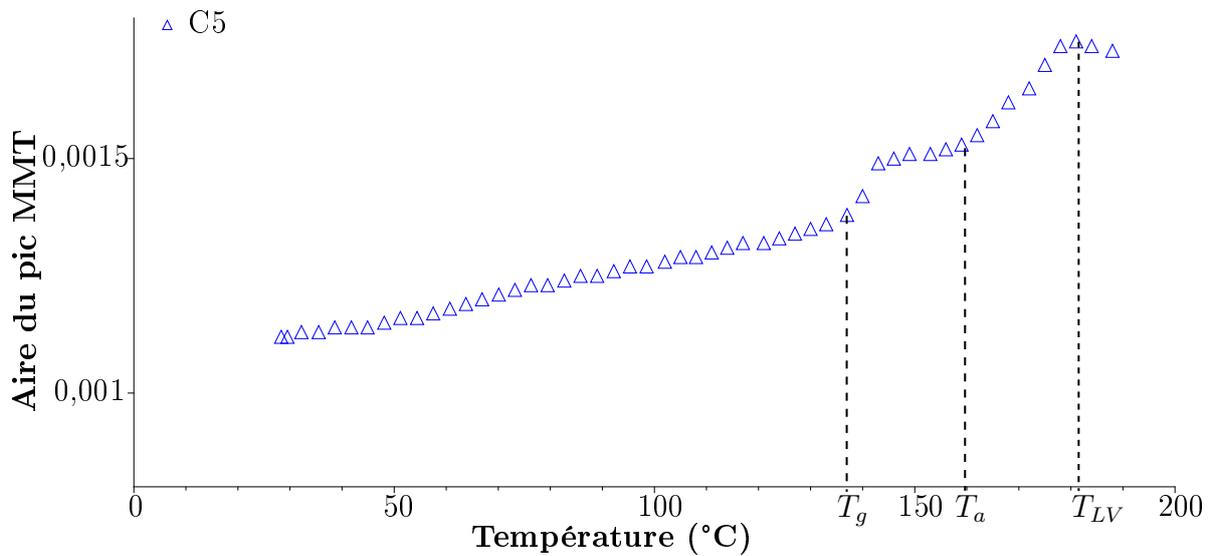


Figure 1.28 – Évolution de l'aire du pic dû aux nano-charges en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade C5.

La diffraction des Rayons-X combinée à une cellule DSC nous a permis de mettre en évidence des caractéristiques importantes de nos nano-composites. En effet, dans le cas de polymères semi-cristallins nano-chargeés (PLA), on a pu localiser une phase polymère dans l'espace interfoliaire. Il faudrait des observations directes pour confirmer le type de phase (amorphe ou cristalline). Plusieurs auteurs [Paul et Roberson, 2008] et [Ojijo et al., 2012] ont montré que les plaquettes d'argile présentes dans les nano-composites peuvent jouer le rôle de site de nucléation. De plus, dans le cas de polymères amorphes (PC) nano-chargeés, la présence d'une température de transition supplémentaire nous indique la présence d'une nouvelle phase.

Pour tous les nano-composites de l'étude, les essais de diffraction en fonction de la température ont permis de mettre en évidence la présence d'une phase polymère entre les plaquettes au sein des empilements, ce qui justifie la considération d'une micro-structure intercalée pour ces matériaux.

1.3 Récapitulatif

Dans ce chapitre, nous avons mis en œuvre différentes techniques expérimentales permettant d'avoir une caractérisation multi-échelles de la morphologie des nano-composites (Figure 1.29). L'objectif de cette caractérisation, la plus fine possible, était de décrire toutes les particularités micro-structurales des matériaux nano-composites.

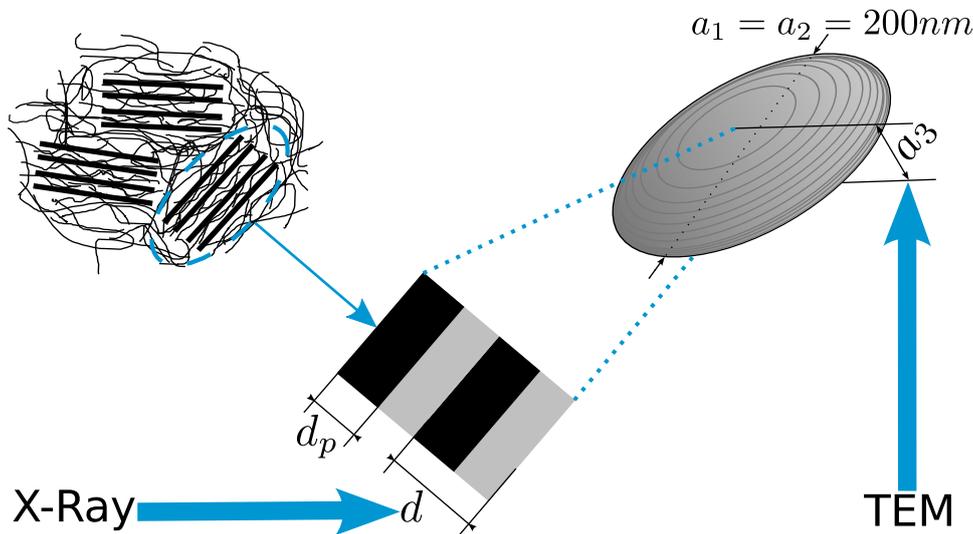


Figure 1.29 – Description et mesures des paramètres morphologiques à différentes échelles.

Nous avons fait, dans un premier temps, des observations au Microscope Électronique à Transmission. Ces essais nous ont permis de mesurer la taille des empilements de plaquettes, $a_3(TEM)$. Cela nous donne une première information sur le taux d'exfoliation des renforts dans la matrice. Ces mesures ont confirmé que les matériaux étudiés étaient des nano-composites puisque les dimensions d'inclusions sont très inférieures à celles rencontrées dans les composites classiques. Nous avons également constaté que la taille des empilements était liée à la compatibilité entre les charges et la matrice polymère. Ces constatations ont été faites sur plusieurs taux d'exfoliation en fonction du type de charges et de matrices.

Dans un second temps, et afin d'avoir une description de l'organisation des plaquettes au sein même de l'empilement, nous avons utilisé la Diffraction des Rayons-X (XRD). Deux types d'essais ont été menés : à température ambiante et en fonction de la température.

Lors des essais à température ambiante, en considérant le capteur MAXS, nous avons pu déterminer la distance entre plaquettes d , au sein de l'empilement. Cette distance ne varie que très peu en fonction du taux de renforts pour chacun des grades. En revanche, la compatibilité matrice-charges a une grande influence sur la valeur de d , ce qui est en accord avec les conclusions faites lors des observations TEM. En effet, dans le cas de charges compatibles avec la matrice, la distance interfoliaire est largement augmentée. Ce phénomène peut s'expliquer par la présence d'un plus grand nombre de chaînes polymères entre les plaquettes lorsque la compatibilité matrice-charges est bonne.

Dans le but de comprendre les interactions pouvant exister entre les plaquettes et la matrice, nous avons utilisé une cellule DSC, celle-ci permet de soumettre l'échantillon observé à un chargement thermique. On a ainsi pu détecter les changements d'états ou

l'apparition de phases. Dans le cas du PLA renforcé de nano-charges, la température de transition est visible à une échelle différente de celle des chaînes de la matrice polymère seule. En effet, la transition, visible à partir des mesures WAXS, est aussi visible à partir des mesures MAXS pour les nano-composites. La présence de cette température de transition sur les mesures effectuées par le capteur MAXS (à l'échelle des distances entre plaquettes) confirme la présence de chaînes polymères dans l'espace interfoliaire.

Le polycarbonate (PC) est un polymère amorphe ne présentant que deux températures de transition, une transition vitreuse et une température de passage de l'état de solide visqueux à celui de liquide visqueux. Cependant, on a pu observer une nouvelle température de transition sur les mesures du capteur MAXS en présence des nano-charges. Cette température nous indique la présence d'une troisième phase qui n'existe que s'il y a des nano-plaquettes. On peut donc supposer que la présence des charges va introduire un confinement des chaînes polymères [Vaia et Giannelis, 1997]. Le polycarbonate ayant un cycle aromatique, ce confinement va conduire à une certaine organisation des chaînes entre elles dans l'espace interfoliaire et ainsi donner cette nouvelle température de transition.

Quelque soit la matrice considérée, les essais de diffraction des Rayons-X ont montré la présence de chaînes polymères dans l'espace interfoliaire. Dans la suite de cette étude, nous considérerons donc que nos nano-composites ont une morphologie intercalée. Les valeurs moyennes des mesures faites dans ce chapitre sont récapitulées dans le tableau 1.8, le détail des mesures peut être trouvé dans le corps de ce chapitre.

Références (A, B et C)	Moyenne de $a_3(TEM)$ (nm)	Moyenne de d (nm)
A	10,31	3,52
B	15,32	3,09
C	26,21	3,25

Tableau 1.8 – Tableau des valeurs moyennes sur tous les taux de charges de chaque grade des mesures TEM, $a_3(TEM)$, et XRD, d .

Chapitre 2

Caractérisation mécanique

La caractérisation micro-structurale menée dans le chapitre précédent a permis de décrire la morphologie des matériaux de l'étude tout en mettant en évidence l'effet de la présence des nano-plaquettes sur les propriétés physiques de la matrice.

Dans ce chapitre, nous essayerons de quantifier l'effet de ces nano-charges sur les propriétés mécaniques des nano-composites. Cette étude vient compléter les résultats du chapitre précédent puisqu'on y décrira les interactions entre la matrice et les nano-plaquettes d'argile à différentes échelles.

S'agissant de matériaux polymères, l'étude du comportement élastique n'est pas suffisante. Il est donc intéressant d'étudier également l'influence de la vitesse de sollicitation et de la température sur le comportement de nos matériaux. L'étude du comportement ne peut se faire sans considérer la morphologie. Nous veillerons donc, tout au long de ce chapitre, à lier les propriétés mécaniques mesurées et les observations micro-structurales faites dans le chapitre précédent afin d'avoir une description la plus complète possible des matériaux.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons tout d'abord au comportement élastique linéaire en mesurant le module de Young, l'effet de la présence des nano-plaquettes sur la rigidité du matériau étant alors quantifié. En faisant varier la vitesse de sollicitation et la température nous caractériserons le comportement visco-élastique des nano-composites étudiés. Les résultats obtenus seront interprétés au regard des résultats du chapitre précédent liés à l'effet de la présence des nano-charges sur les propriétés thermiques de nos matériaux.

2.1 Essais quasi-statiques : comportement élastique linéaire

Le module de Young a été déterminé en suivant la norme ISO 527 à partir d'essais de traction uni-axiale effectués à une vitesse de 1 mm/min assurant le caractère quasi-statique de l'essai. La déformation et l'effort ont été mesurés respectivement, par un extensomètre (Instron 10 mm-10 %) et une cellule d'effort de 5 kN (Instron 5kN) montée sur une machine de traction Zwick 4505. Les mesures à rupture n'ont pas été prises en compte à cause de la possible influence des couteaux de l'extensomètre sur ces mesures. Les modules présentés ici sont la moyenne des modules obtenus à partir d'au moins trois essais de traction pour chacun des grades de matériaux de l'étude. Ces essais de traction ont été effectués pour déterminer l'influence du taux de nano-charges sur les propriétés élastiques des nano-

composites étudiés. Tous les essais ont été menés à température ambiante et les valeurs retenues sont les moyennes d'au moins trois éprouvettes testées.

L'intérêt d'utiliser des nano-charges apparaît clairement sur les matériaux testés. En effet, avec un taux de renforts en masse d'environ 5 %, on améliore le module de Young de presque 35 % (Figure 2.1). On constate que pour tous les grades fabriqués, les gains de propriétés mécaniques sont importants vu la faible fraction massique de renforts. Cependant, dues à la difficulté d'élaboration des nano-composites, les propriétés peuvent varier considérablement entre deux taux de charges consécutifs. De plus, contrairement aux observations morphologiques (Chapitre 1), il n'y a pas d'effet net de la compatibilité des charges avec la matrice. Ainsi pour de faibles taux de charges, le grade C¹ contenant les nano-charges les moins compatibles, a le module d'Young le plus élevé, alors que pour des taux de charges importants (quand il devient plus difficile de bien disperser les charges), le grade A contenant les nano-charges compatibles avec le PLA, a le plus grand gain de propriétés.

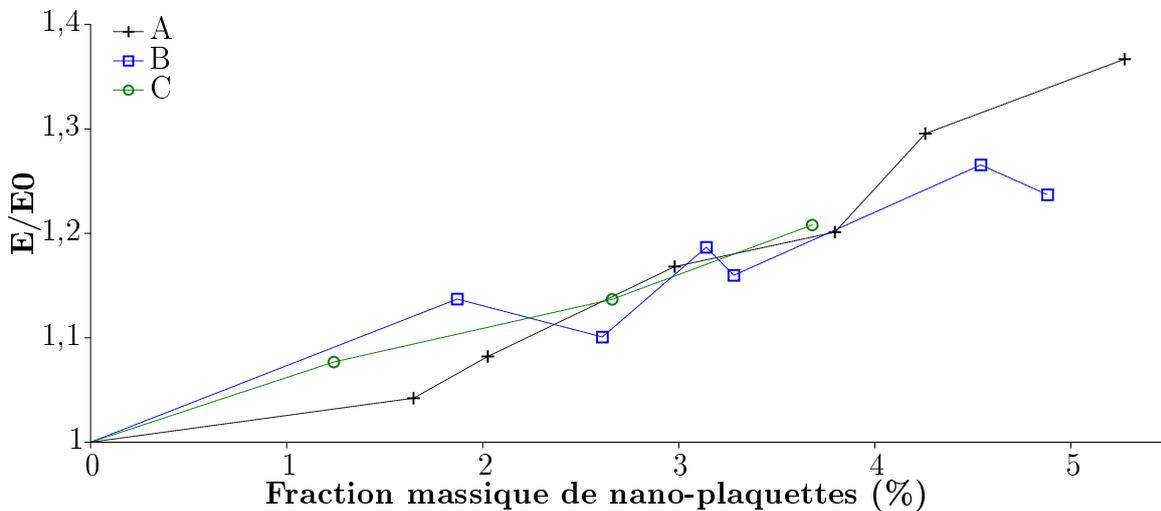


Figure 2.1 – Modules de Young normalisés par le module de Young expérimentale des matrices polymères (PLA ou PC) en fonction du taux de renforts pour les grades A, B et C.

Les propriétés mécaniques combinées aux mesures TEM (Figures 2.2, 2.3 et 2.4) montrent une grande corrélation entre la taille des empilements et le module de Young. On remarque que l'évolution des modules de Young est assez stable en fonction du taux de renforts et que la taille des empilements est presque constante² (Figure 2.2). Dans le cas où les nano-charges sont moins compatibles avec la matrice (grade B), le module de Young est moins stable. On remarque alors qu'une faible valeur de l'épaisseur du paquet de plaquettes conduit à un module de Young élevé contrairement à une épaisseur importante de l'empilement qui conduit à un module de Young faible (Figure 2.3). Dans le cas du grade B, on constate des oscillations dans les valeurs de module de Young et dans la mesure de $a_3(TEM)$ (Figure 2.3). Ces oscillations sont opposées, ce qui confirme qu'une faible épaisseur de l'empilement conduit à un module élevé. Cela montre bien que la taille

1. Les grades A, B et C sont respectivement le PLA+30B, le PLA+93A et le PC+93A

2. La dispersion des mesures de $a_3(TEM)$ a été discutée au chapitre précédent et n'est donc pas présenté ici

de l'empilement influence les propriétés élastiques du matériau et qu'il est donc pertinent de tenir compte de ce paramètre afin de décrire la morphologie des nano-composites.

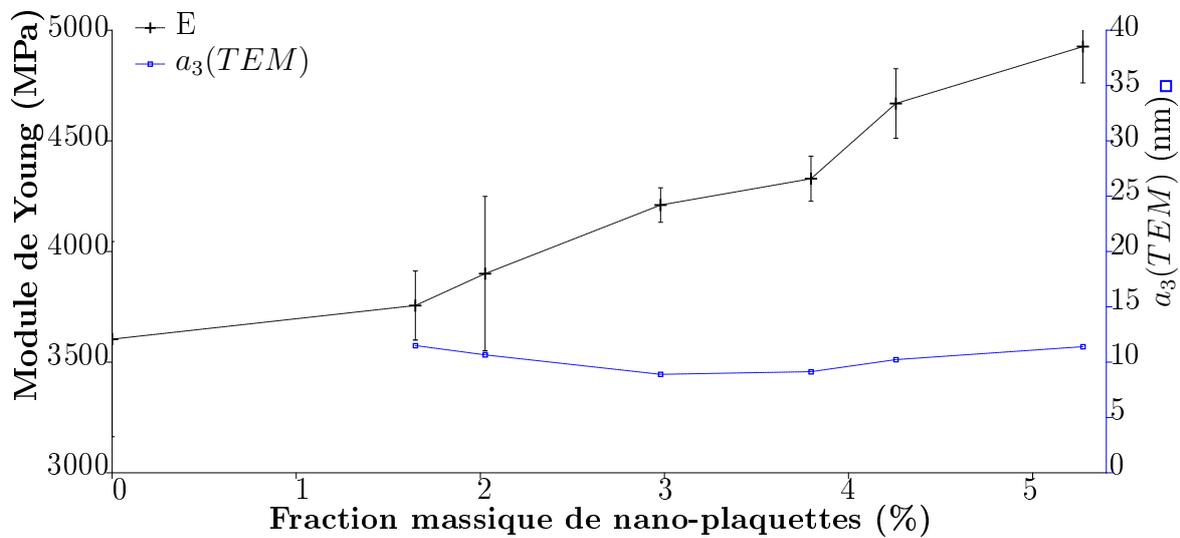


Figure 2.2 – Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade A.

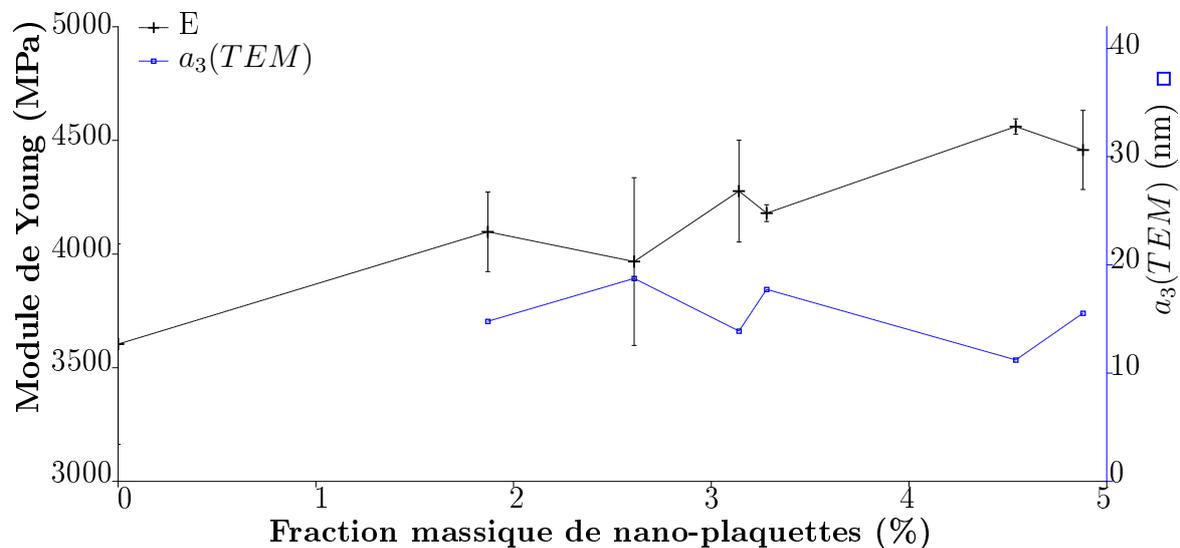


Figure 2.3 – Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade B.

Dans le cas du grade C, la faible compatibilité matrice-plaquette a conduit à des tailles d'agrégats élevées (Figure 2.4). Cependant, les propriétés mécaniques obtenues sont intéressantes et montrent que la considération de la taille des agrégats ne suffit pas à expliquer les gains de propriétés, il semble important de connaître la morphologie de ces agrégats pour mieux comprendre les gains obtenus.

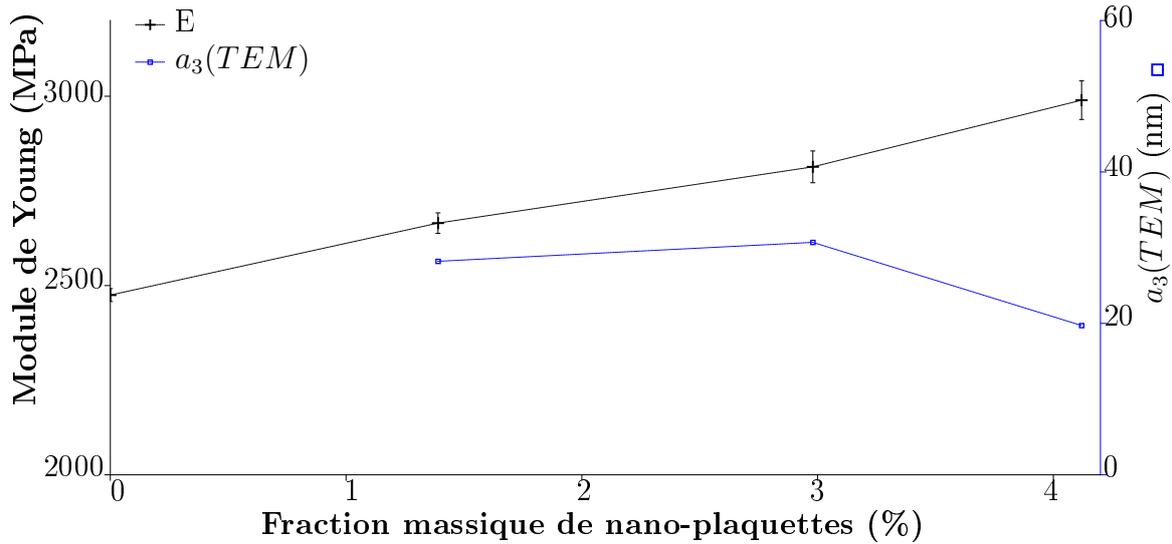


Figure 2.4 – Évolution du module de Young et de la taille des empilements de plaquettes ($a_3(TEM)$) en fonction de la fraction massique de nano-plaquettes pour le grade C.

Les mesures du module de Young effectuées lors des essais de traction sont récapitulées dans le tableau 2.1. Les valeurs présentées sont les moyennes d'au moins trois essais avec l'écart type de ces mesures. Tous ces essais nous ont donné une information importante sur le comportement élastique des matériaux étudiés. Cependant, dans le cas des thermoplastiques la réponse du matériau est fortement dépendante de la vitesse de sollicitation (ou température suivant la loi Williams-Landel-Ferry [Williams et al., 1955]) rendant plus judicieux de considérer un comportement visco-élastique. La suite de l'étude va donc porter sur la caractérisation du comportement visco-élastique de nos nano-composites.

Références (A, B et C)	0	1	2	3	4	5	6	7
A	3604 (±441)	3756 (±156)	3900 (±350)	4210 (±78)	4329 (±102)	4669 (±158)	-	4926 (±165)
B	- (±441)	-	4098 (±175)	3967 (±370)	4277 (±225)	4180 (±38)	4561 (±35)	4458 (±174)
C	2475 (±17)	-	2665 (±27)	2813 (±42)	-	2990 (±51)	-	-

Tableau 2.1 – Tableau des mesures du module de Young (\pm écart type) (MPa) à partir des essais de traction pour chaque type de nano-composite.

2.2 Essais dynamiques : comportement visco-élastique

Les thermoplastiques présentent rarement un comportement élastique sauf dans des conditions de test restreintes. En effet, la réponse du matériau est plus souvent dépendante de la température ou de la vitesse de sollicitation, c'est pour cela que nous avons choisi d'étudier leur comportement dynamique. Cette étude nous permettra de connaître le comportement visco-élastique linéaire de nos matériaux mais aussi de voir l'évolution de ce comportement avec la température. En effet, la température de travail a un impact important sur le changement de comportement des thermoplastiques. Nous avons donc

cherché comment la présence des nano-charges a pu modifier ce comportement en fonction de la vitesse de sollicitation et de la température.

Les essais ont été réalisés sur une machine DMA150+ de Metravib. Celle-ci permet de faire des essais de traction, de compression, de cisaillement... en contrôlant la vitesse de déformation et la température de l'éprouvette. La cellule de force a une capacité de 150 N ce qui restreint les conditions aux limites de l'essai mais ne pose toutefois pas de problème dans cette étude puisque seul le domaine réversible est étudié. Dans notre cas les essais ont été réalisés de 0,01 Hz à 80 Hz en traction-compression sans imposer de déformation statique mais seulement une déformation dynamique de $5 \cdot 10^{-4}$ (Figure 2.5). Deux températures ont été étudiées $T_1=30^\circ\text{C}$ et $T_2=50$ ou 120°C respectivement, pour le PLA et le PC. Les températures (T_2) ont été choisies proches de la T_g afin d'augmenter l'effet visco-élastique des matériaux étudiés en se rapprochant de la température à laquelle la mobilité des chaînes devient importante sans toutefois dégrader la tenue structurelle de l'éprouvette. Les essais de DMA permettent la mesure de la contrainte dans le matériau suite à l'application d'une déformation ainsi que la mesure du déphasage δ qui peut exister entre ces deux valeurs (Figure 2.5). En appliquant une sollicitation de la forme : $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t)$, on obtient une réponse en contrainte sous la forme : $\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$. De ces deux grandeurs $\varepsilon(t)$ et $\sigma(t)$, on peut déduire un module d'élasticité dynamique :

$$E^*(\omega) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i\delta} \quad (2.1)$$

Ce module peut s'exprimer sous la forme de deux modules E' et E'' qui sont respectivement le module de conservation et le module de perte. Le module de conservation représente la part élastique du comportement globale tandis que, le module de perte représente la part visco-élastique du comportement globale. Ces deux modules correspondent à la partie réelle et imaginaire de E^* et peuvent s'exprimer :

$$E' = |E^*| \cdot \cos(\delta) \quad (2.2)$$

$$E'' = |E^*| \cdot \sin(\delta) \quad (2.3)$$

Les résultats présentés dans cette partie sont la moyenne pour chacun des grades testés d'au moins trois essais. Les essais étant longs et nécessitant d'être répétés trois fois tous les matériaux fabriqués lors de cette étude n'ont pu être testés en dynamique. Afin de ne pas alourdir le chapitre une sélection des données sera présentée. L'Annexe C.1 reprend de manière exhaustive tous les résultats de cette partie.

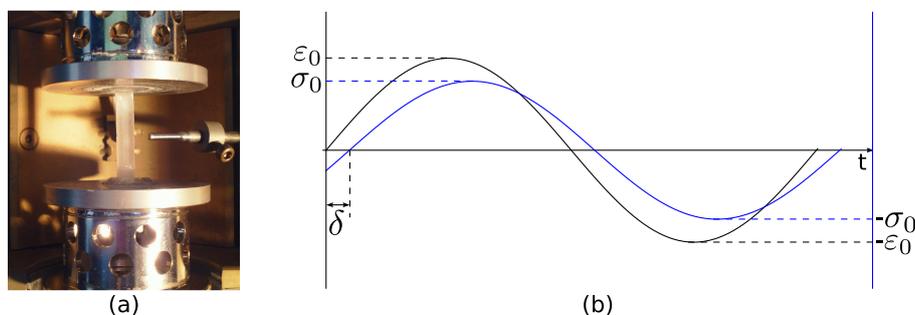
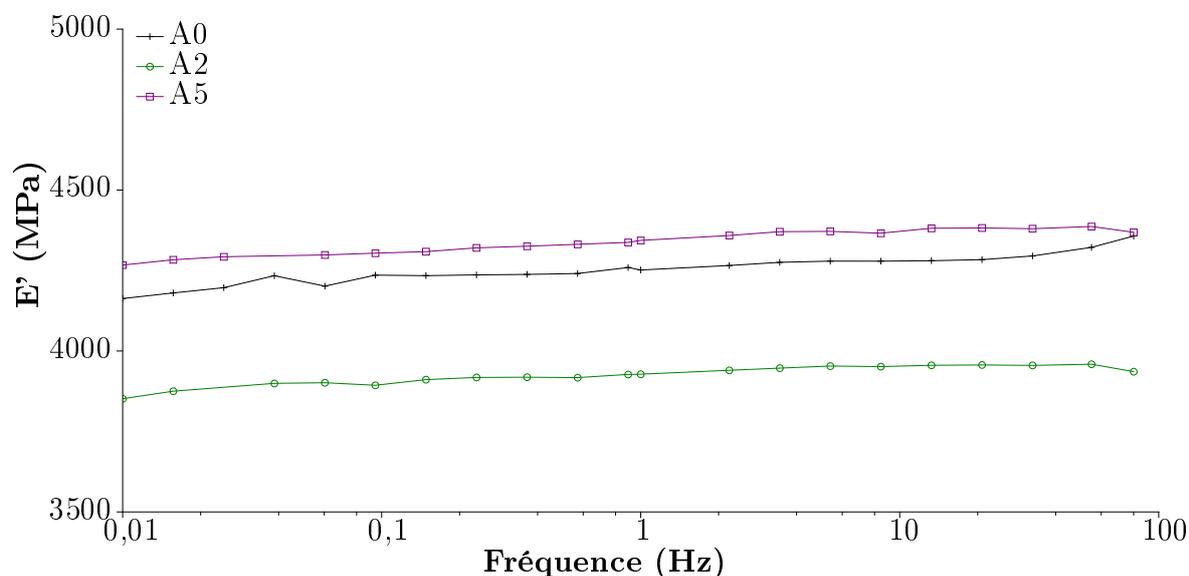
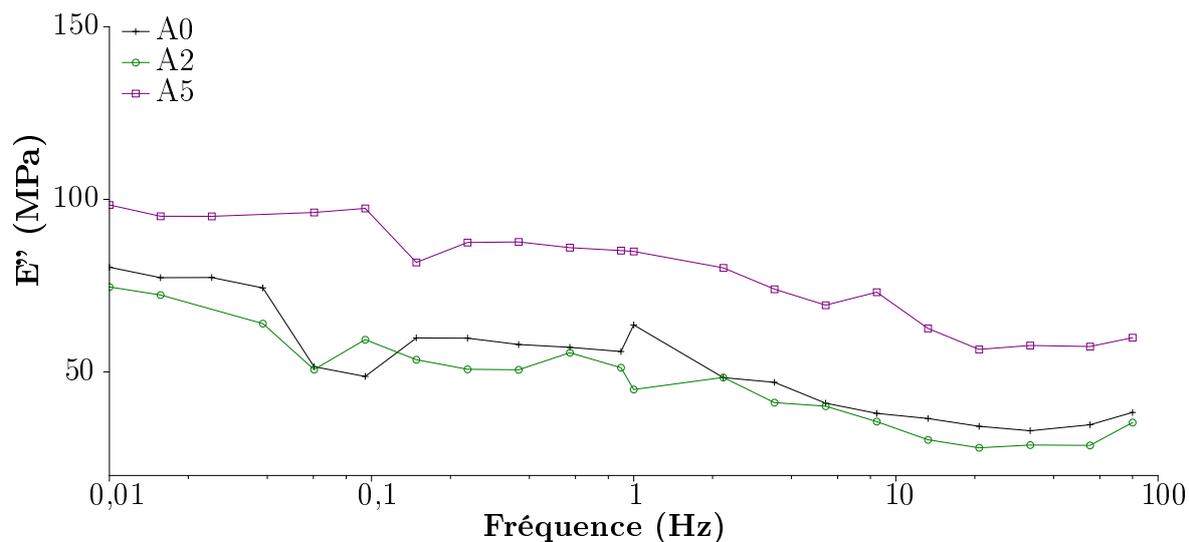


Figure 2.5 – (a) Montage de l'éprouvette collée entre deux plateaux à l'intérieur d'une enceinte thermique pour les essais DMA; (b) grandeurs mesurées et imposées lors de l'essai.

Les essais à 30 °C (Figure 2.6) ne permettent pas de mettre en avant un effet visco-élastique très important. En effet, malgré une variation du module de perte (E'') sur la plage de fréquence du test, les valeurs de ce module sont très faibles devant les valeurs de module de conservation (E'). Dans le cas du grade A, on constate que E'' ne varie que d'une centaine de MPa à 30 °C (variation d'environ 60 %) tandis qu'à 50 °C, la variation est proche de 700 MPa (variation d'environ 90 %)(Figures 2.6b et 2.7b). Pour différencier les variations de E' et E'' sur un module complexe $E(p)$, il est là important que le contraste entre E' et E'' soit le plus faible possible ce qui n'est possible que si l'on se place à une température proche de la T_g du matériau. On constate aussi qu'à 50 °C, soit une température proche de la T_g , les variations de E' sont plus importantes sur la plage de fréquence testée, il sera donc plus intéressant de modéliser ce comportement (Chapitre 4) fortement dépendant de la vitesse de sollicitation (Figures 2.7a et 2.7b) par rapport au comportement observé à 30 °C (Figures 2.6a et 2.6b).

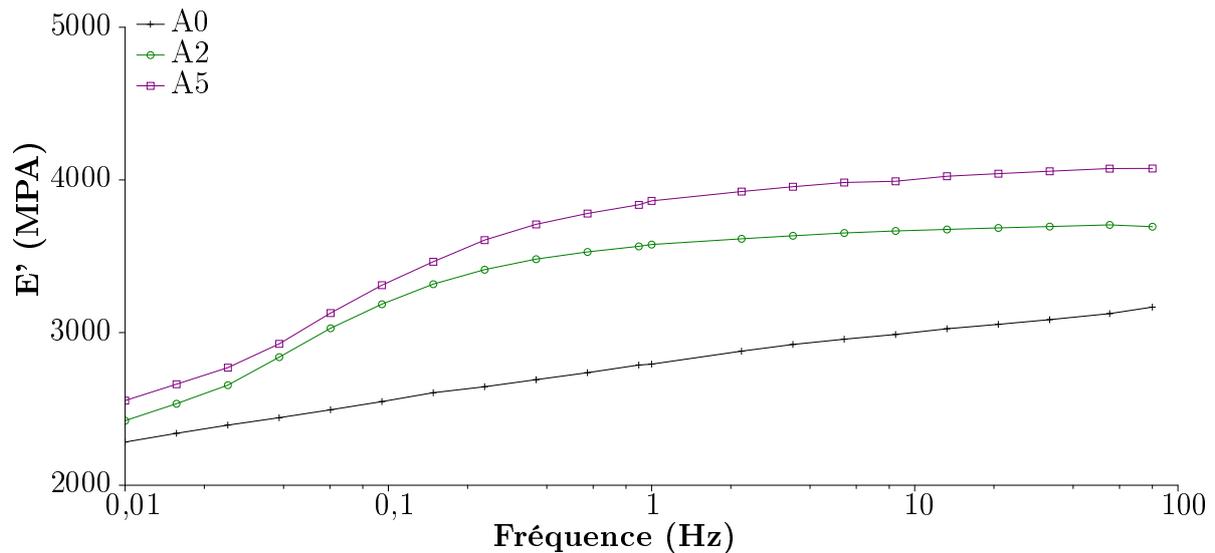


(a) Module de conservation à 30 °C

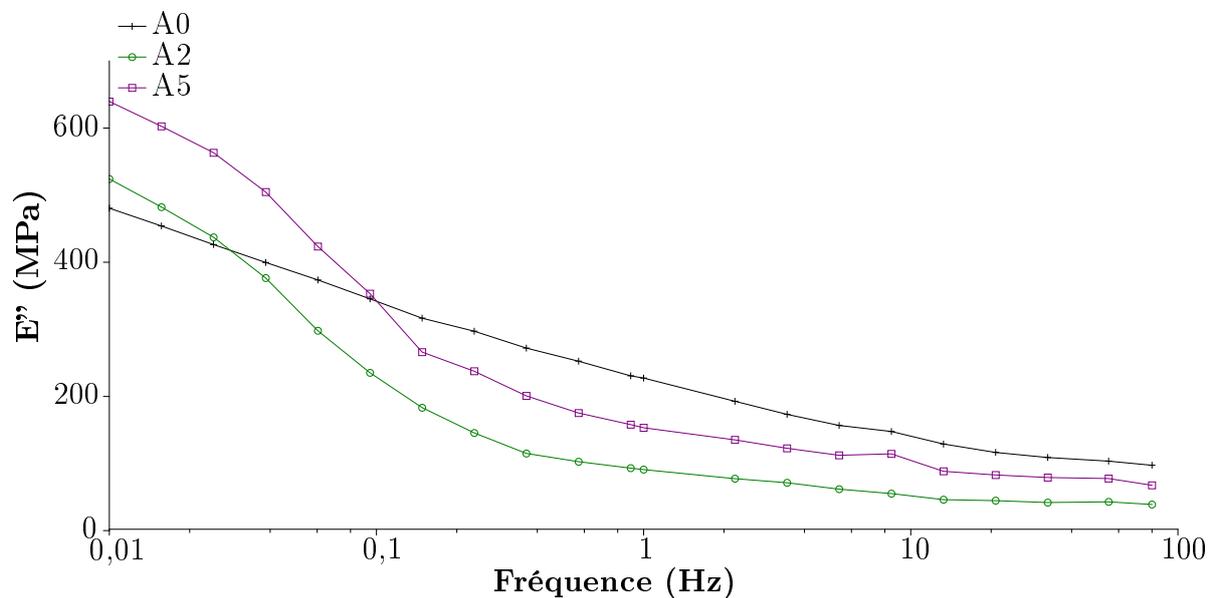


(b) Module de perte à 30 °C

Figure 2.6 – Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade A en fonction de la fréquence à 30 °C.



(a) Module de conservation à 50 °C



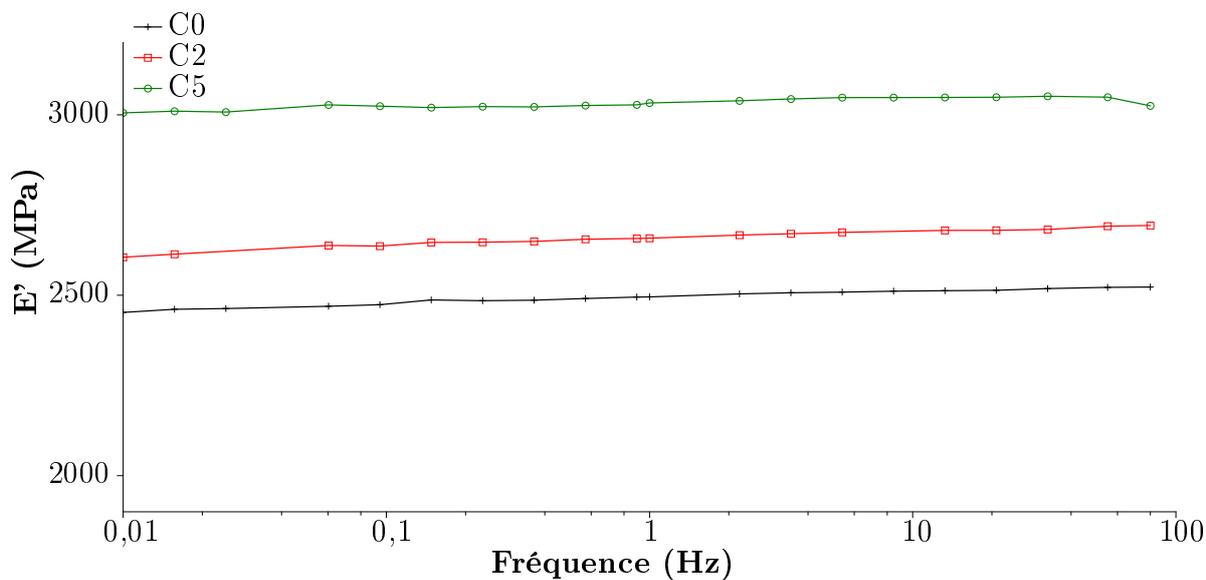
(b) Module de perte à 50 °C

Figure 2.7 – Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade A en fonction de la fréquence à 50 °C.

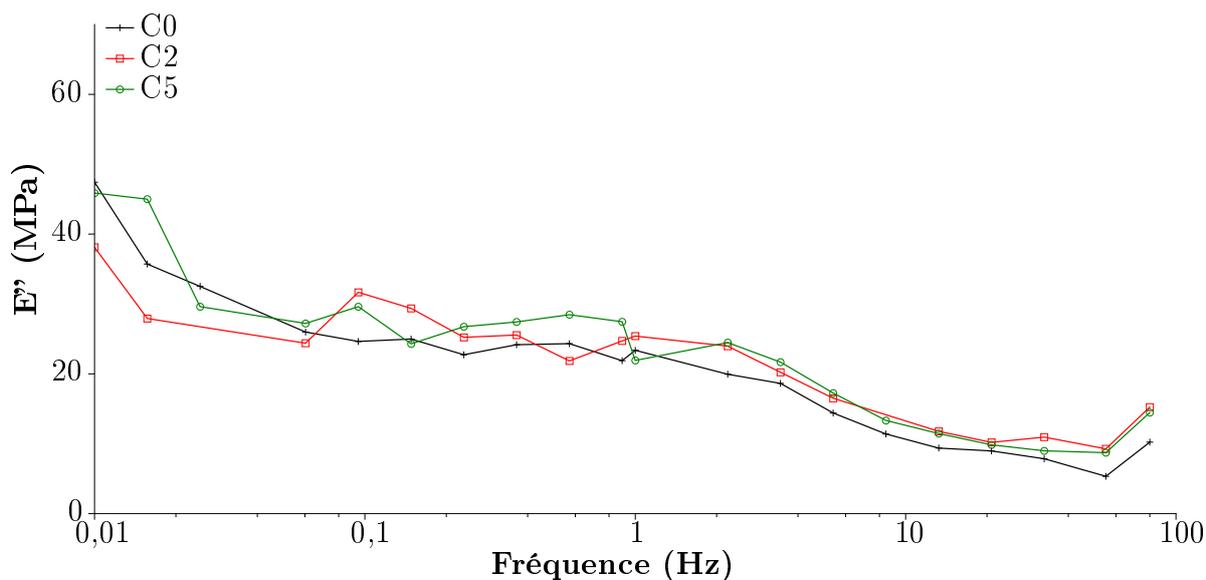
À partir des résultats obtenus, il apparaît que la présence des charges modifie le comportement dynamique du matériau (Figures 2.7a et 2.7b). En effet, les modules visco-élastique E' et E'' ne sont pas seulement augmentés en présence de nano-charges, il apparaît également un changement dans l'évolution de ces modules. En effet, dans le cas des nano-composites, on observe la présence d'une zone de transition, $0,04 \leq f \leq 2$ Hz, entre les hautes et basses fréquences. Cette zone où il y a un fort changement dans les propriétés visco-élastiques n'est pas visible pour la matrice seule. La présence des nano-charges modifie considérablement le comportement du module de perte, celui-ci devient inférieur au module de perte de la matrice polymère pour les hautes fréquences. Wang et al. [Wang et al., 2006] ont montré que la présence de nano-charges peut augmenter la fluidité d'un nano-composite à condition que l'on soit en dessous d'un certain seuil de percolation. En se basant sur le principe d'équivalence temps-température [Williams et al., 1955], on peut

conclure que la présence des nano-charges augmente la mobilité de chaînes polymères en hautes températures. On peut donc conclure que la présence des nano-charges augmente la mobilité des chaînes en basse fréquence et la diminue en haute fréquence. Toutes ces observations sont également valables pour le grade B (Annexe C.1).

Dans le cas des matériaux à base de polycarbonate (grade C), on remarque que malgré la proximité de la température T_2 à la T_g , les variations aussi bien sur E' que sur E'' restent assez faibles (Figures 2.8 et 2.9). Cela peut impliquer des difficultés dans la modélisation du comportement visco-élastique de ces nano-composites. Le comportement des matériaux reste toutefois dépendant de la vitesse de sollicitation lorsque l'on s'approche de la T_g . De plus, on observe d'une part un effet des nano-charges au travers d'une augmentation des valeurs des modules (E' et E'') et d'autre part un changement de l'évolution de modules aussi bien à température ambiante que proche de la T_g .

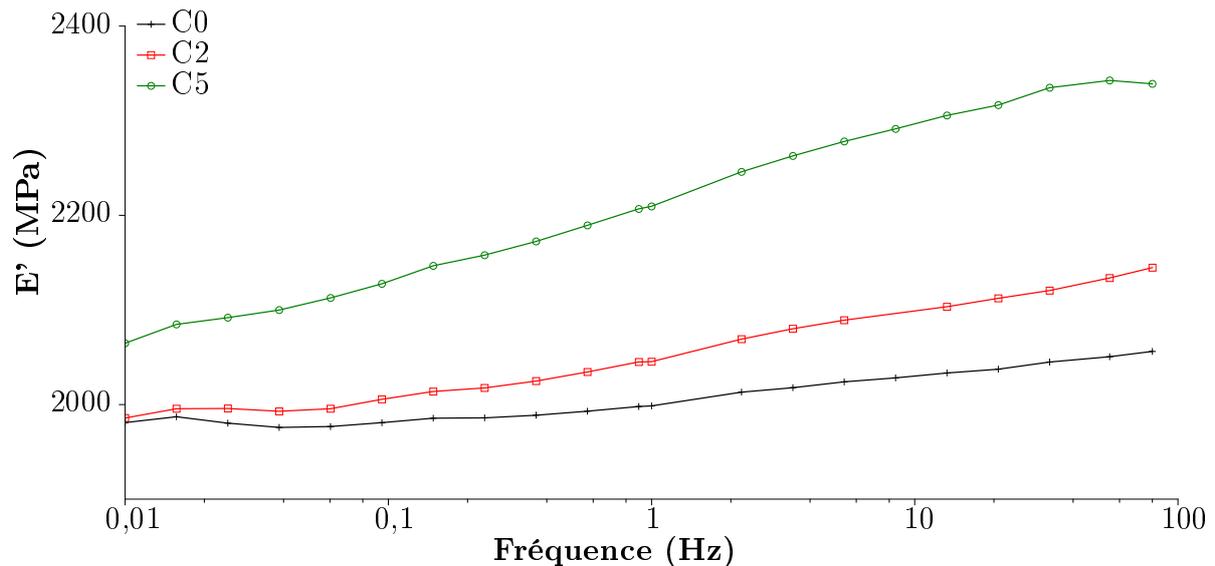


(a) Module de conservation à 30 °C

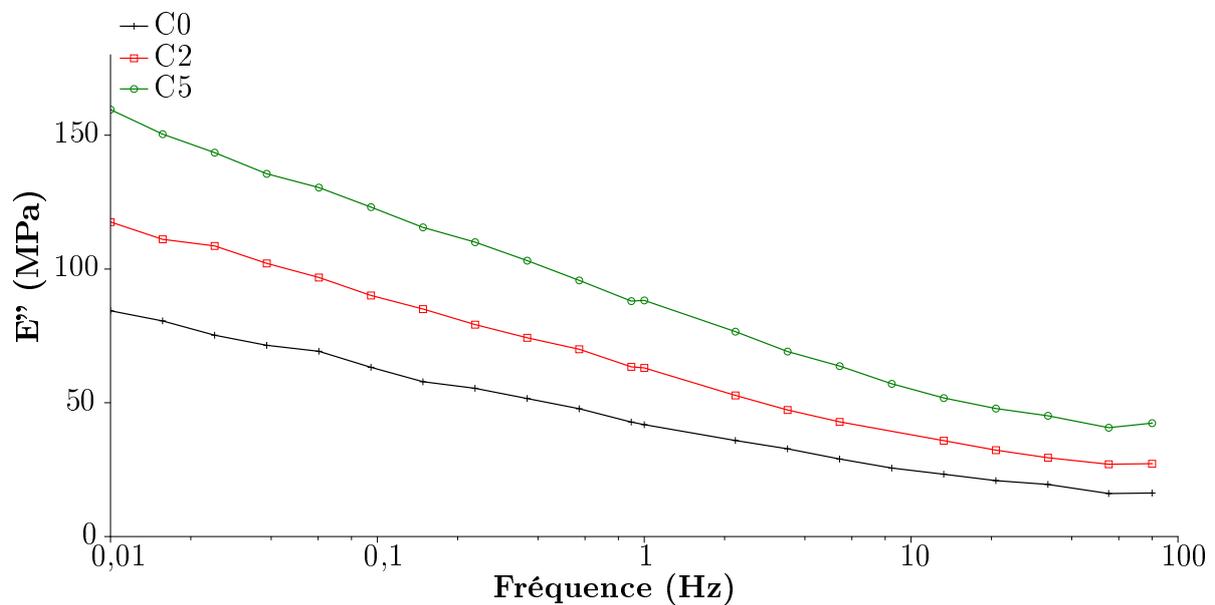


(b) Module de perte à 30 °C

Figure 2.8 – Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade C en fonction de la fréquence à 30 °C.



(a) Module de conservation à 120 °C



(b) Module de perte à 120 °C

Figure 2.9 – Module de conservation (a) et de perte (b) pour le grade C en fonction de la fréquence à 120 °C.

Des essais à une fréquence de 1 Hz ont aussi été réalisés, en faisant varier la température de l'ambiante à 200 °C (Figure 2.10). Ces tests n'ont été effectués que sur les matériaux à base de polycarbonate. Ces essais nous permettent de mettre en évidence deux températures de transition comme il a été observé à partir des observations de diffraction des Rayons-X en température avec le capteur WAXS (Section 1.2.2). Ainsi, en traçant $\tan(\delta)$ en fonction de la température (Figure 2.10), le maximum du pic correspond à la température de transition vitreuse T_g , et le minimum qui suit indique la température de passage de l'état de solide visqueux à celui de liquide visqueux T_{LV} . On peut remarquer, sur l'évolution de $\tan(\delta)$, que ces températures baissent lorsque le taux de charges augmente. Le même phénomène a été observé lors des essais de diffraction des rayons-X en température. Cette baisse de la température de transition vitreuse peut contribuer à

expliquer la plus grande fluidité des nano-composites (E'' supérieur dans le cas des nano-composites, C3 et C5, par rapport à la matrice seule, C0). En effet, à la température de l'essai de DMA en fréquence, les nano-composites sont plus proches de leur température de transition vitreuse que ne l'est la matrice seule.

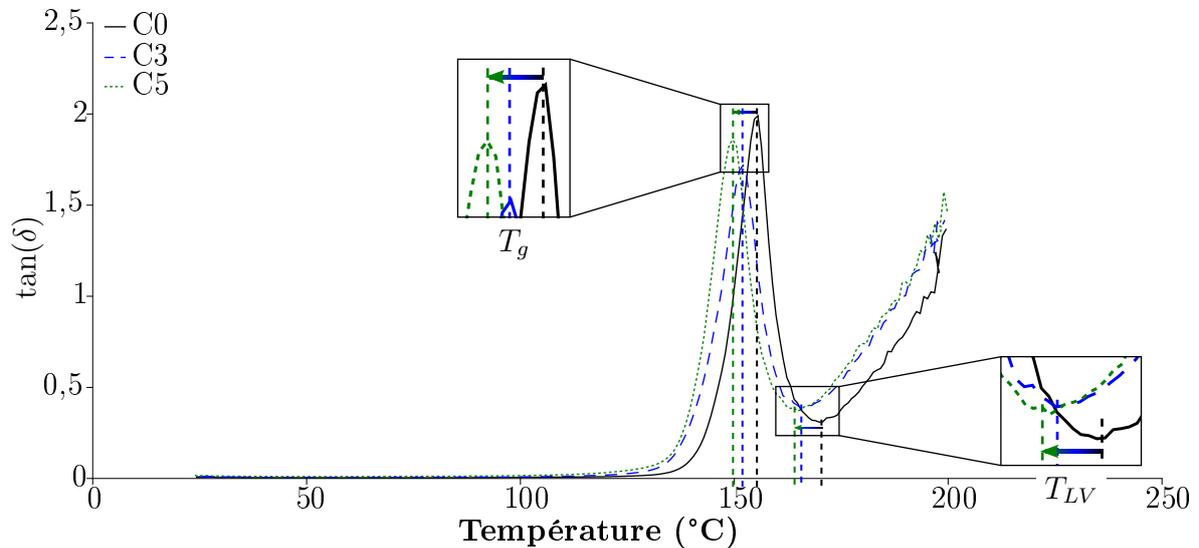


Figure 2.10 – $\tan(\delta)$ en fonction de la température pour le grade C.

Les essais de DMA nous ont permis de mettre en évidence le comportement visco-élastique des polymères chargés ou non. On a constaté la nécessité de s'approcher de la température de transition vitreuse pour que ce comportement devienne significatif. Dans la suite de l'étude, par conséquent nous n'utiliserons que les résultats de ces essais en température.

Les mesures dynamiques ont également permis de montrer l'influence des nano-plaquettes sur le comportement visco-élastique des nano-composites. En effet, le comportement sur la plage de fréquences (0,01 Hz-80 Hz) est différent de celui de la matrice polymère, cette modification de comportement étant probablement due à une évolution micro-structurale. Ces données seront comparées aux modèles dans la cadre de l'homogénéisation visco-élastique au Chapitre 4.

2.3 Récapitulatif

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés mécaniques des nano-composites. Nous avons dans un premier temps étudié leur comportement élastique linéaire puis dans un second temps leur comportement visco-élastique linéaire.

Les essais quasi-statiques en traction ont été réalisés à température ambiante et nous ont permis de déterminer le module de Young de nos matériaux. Cette mesure a montré la grande influence des nano-charges. En effet, un gain de 35 % du module de Young a été observé pour un taux de renforts en masse légèrement supérieur à 5 %. En combinant ces observations avec celles faites en TEM au chapitre précédent, on peut conclure à une corrélation entre le module de Young et la taille des empilements. En effet, une taille d'inclusion faible donnera de bonnes propriétés mécaniques, la réciproque étant également vraie. Le taux d'exfoliation a donc un fort impact sur les propriétés mécaniques mesurées.

Des essais ont ensuite été réalisés en DMA à différentes températures. Les essais dynamiques à température ambiante ont montré que l'effet visco-élastique était trop faible, aussi bien pour le PLA que pour le PC, pour le prendre en compte dans une modélisation. En revanche, les essais à une température proche de la température de transition vitreuse T_g donnent des valeurs de modules de perte beaucoup plus intéressantes pour une future modélisation. À cette température, la présence des nano-charges changent le comportement visco-élastique. En effet, une zone de transition apparaît, celle-ci implique une variation des modules plus importante pour les nano-composites que pour la matrice seule. De plus, au-delà d'un simple changement d'évolution, le module de conservation augmente avec le taux de charges. Dans le cas du polycarbonate, l'effet visco-élastique est peu prononcé lorsque l'on est proche de la T_g , les essais en température ayant montré une chute brutale des propriétés autour de cette température. Cette faible variation du module de perte E'' est également observée sur les nano-composites à base de PC.

Toutes ces mesures de propriétés, combinées aux observations, permettront dans la Partie II de mettre en œuvre une modélisation multi-échelles avec une large variété de paramètres d'entrées.

Deuxième partie
MODÉLISATION

Chapitre 3

Comportement élastique

Ce premier chapitre de modélisation sera consacré à la présentation des différents modèles d'homogénéisation utilisés ainsi que leurs hypothèses. Nous verrons ensuite la façon dont ces modèles ont été combinés pour obtenir une modélisation multi-échelles. Cette modélisation sera construite avec une relation très forte aux paramètres expérimentaux qui ont été mesurés dans la partie précédente, et ceci dans le but de rendre ces modèles plus riches en propriétés intrinsèques à la fois du matériau et de sa micro-structure. Les propriétés estimées seront comparées en premier lieu à des données expérimentales tirées de la littérature puis à nos mesures expérimentales présentées au Chapitre 2.

La première comparaison permettra de juger de la capacité des modèles à décrire un comportement macroscopique tout en ignorant l'état de la micro-structure, permettant ainsi de juger de la cohérence des paramètres du modèle avec les valeurs estimées.

La deuxième comparaison consistera à introduire, dans les modèles, les données micro-structurales déterminées sur les matériaux préparés au laboratoire et à confronter les résultats des prédictions aux propriétés mécaniques mesurées au préalable (Chapitre 2).

Ce chapitre sera articulé comme suit : une introduction où les différents modèles seront présentés, suivie d'une étude paramétrique couplée à une comparaison à des résultats extraits de la bibliographie, enfin on présentera la comparaison des estimations aux données expérimentales mesurées au chapitre précédent.

Dans cette partie nous utiliserons la nomenclature présentée au début de ce travail afin de simplifier les notations. Cette nomenclature ainsi que la fraction massique de renfort associées à chacun des nano-composites sont rappelés dans le Tableau 3.1.

PLA+30B	Références	A0	A1	A2	A3	A4	A5	-	A7
	fr (%wt)	0	1,65	2,03	2,98	3,80	4,26	-	5,27
PLA+93A	Références	-	-	B2	B3	B4	B5	B6	B7
	fr (%wt)	-	-	1,87	2,61	3,14	3,28	4,54	4,88
PC+93A	Références	C0	-	C2	C3	-	C5	-	-
	fr (%wt)	0	-	1,24	2,66	-	3,68	-	-

Tableau 3.1 – Fraction massique et nomenclature des nano-composites fabriqués et testés dans ce travail.

3.1 Modèles matrice-inclusion

Dans toute cette étude nous utiliserons la notation matricielle de Voigt. Celle-ci nous donne :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mathbb{C} : \underline{\underline{\varepsilon}} \longrightarrow \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ & & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ & & & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ & & & & C_{3131} & C_{3112} \\ & & & & & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \mathbb{S} : \underline{\underline{\sigma}} \longrightarrow \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{31} \\ 2\varepsilon_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & 2S_{1123} & 2S_{1131} & 2S_{1112} \\ & S_{2222} & S_{2233} & 2S_{2223} & 2S_{2231} & 2S_{2212} \\ & & S_{3333} & 2S_{3323} & 2S_{3331} & 2S_{3312} \\ & & & 4S_{2323} & 4S_{2331} & 4S_{2312} \\ & & & & 4S_{3131} & 4S_{3112} \\ & & & & & 4S_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Dans le cas des matériaux hétérogènes, l'utilisation des approches phénoménologiques se heurte à la difficulté de ne pas permettre une compréhension approfondie des phénomènes physiques qui régissent le comportement macroscopique des matériaux. La meilleure alternative consiste à décrire le matériau en fonction de la hiérarchie de sa micro-structure. Il faut identifier les paramètres clés gouvernant le comportement du matériau à chaque échelle et lier les différentes échelles pour remonter au comportement macroscopique ; c'est ce que permettent de faire les modèles micro-mécaniques.

Dans le cas des matériaux polymères nano-renforcés, la taille nano-métrique des charges accentue encore plus le besoin d'une approche multi-échelles. En effet, dans les cas de micro-structures exfoliées ou intercalées (Figures 1c et 1b), une description fine de l'agencement des phases renforçantes s'avère importante pour avoir une estimation robuste du comportement. Deux manières de représenter la morphologie sont possibles, on peut traiter le matériau comme une matrice renforcée par des inclusions homogènes ou comme un ensemble de sandwiches agrégés. Ces deux représentations seront présentées dans la suite de ce chapitre.

Dans un premier temps, on va considérer un Volume Élémentaire Représentatif (VER) Ω . La longueur caractéristique des hétérogénéités h doit être faible devant la dimension l du VER. De plus, la dimension du VER doit être petite devant la dimension L de la structure (Figure 3.1). On doit donc respecter la condition suivante :

$$L \gg l \gg h$$

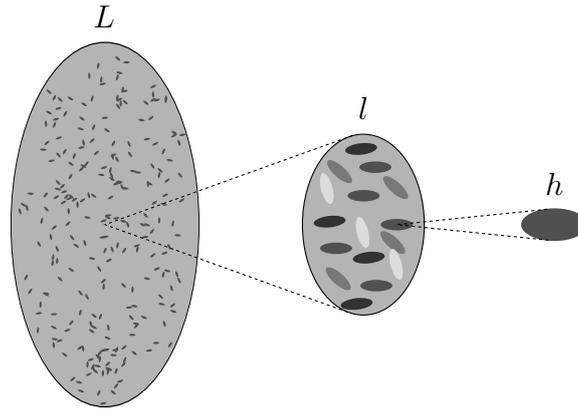


Figure 3.1 – Hypothèse de séparation des échelles : de l'inclusion à la structure.

Pour représenter correctement le milieu, il va être nécessaire de connaître les propriétés mécaniques des différents constituants, la forme des phases, leurs distributions spatiales, leurs orientations et leurs fractions volumiques. Pour définir la localisation, nous nous placerons dans le cas de déformations homogènes au bord (on pourrait considérer des contraintes homogènes au bord). On note la déformation macroscopique $\underline{\underline{E}}$ et le bord du VER $\partial\Omega$, avec la condition de déformations homogènes au bord, on obtient le déplacement macroscopique $\underline{\underline{\xi}}$:

$$\underline{\underline{\xi}} = \underline{\underline{E}} \cdot \underline{x} \quad (\forall \underline{x} \in \partial\Omega) \quad (3.3)$$

On peut montrer que la moyenne du champ de déformation microscopique est égale au champ de déformation macroscopique :

$$\langle \underline{\underline{\varepsilon}} \rangle_{\Omega} = \underline{\underline{E}} \quad (3.4)$$

On définit la moyenne sur le volume Ω comme étant : $\langle . \rangle_{\Omega} = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} . d\Omega$. On considère, dans un premier temps, que toutes les phases sont élastiques linéaires, on introduit le tenseur de localisation des déformations $\underline{\underline{A}}$, tel que :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(x) = \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{E}}(x) \quad (3.5)$$

Avec (3.4), on a $\langle \underline{\underline{A}} \rangle_{\Omega} = \underline{\underline{I}}$, où $\underline{\underline{I}}$ est l'identité d'ordre 4 : $\mathbb{I}_{ijkl} = \frac{1}{2}(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk})$, δ étant le symbole de Kronecker.

En combinant la relation de localisation (3.5), la loi de comportement (élastique) des phases et la moyenne spatiale, on peut exprimer la contrainte macroscopique $\underline{\underline{\Sigma}}$:

$$\underline{\underline{\Sigma}} = \underline{\underline{C}}^{hom} : \underline{\underline{E}} \quad (3.6)$$

avec $\underline{\underline{C}}^{hom} = \langle \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{A}} \rangle_{\Omega}$

Si le matériau est constitué de n_f phases, en notant $\underline{\underline{A}}_r$ le tenseur de localisation de la phase r , on a alors :

$$\underline{\underline{C}}^{hom} = \sum_{r=0}^{n_f} f_r \underline{\underline{C}}_r : \underline{\underline{A}}_r \quad (3.7)$$

où f_r est la fraction volumique de la phase r .

L'équation (3.7) peut donc s'écrire :

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_0 + \sum_{r=1}^{n_f} f_r (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0) : \mathbb{A}_r \quad (3.8)$$

où \mathbb{C}_0 est la matrice de rigidité de la matrice.

En résolvant le problème de l'inclusion d'Eshelby [Eshelby, 1957], on peut alors déterminer l'expression du tenseur de localisation \mathbb{A}_r . En considérant une inclusion plongée dans une matrice soumise à une déformation macroscopique à l'infinie (\underline{E}) les déformations de l'inclusion seront liées aux déformations de la matrice à l'aide du tenseur d'Eshelby (\mathbb{S}^{esh}), dépendant des propriétés mécaniques de la matrice et de la géométrie de l'inclusion. Les développements et résolutions de ce problème en considérant différentes hypothèses sont données dans le livre *Micromechanics of defects in solids* [Mura, 1987]. Dans cette étude seulement deux géométries d'inclusions seront utiles : sphérique ($a_1 = a_2 = a_3 = a$) (Figure 3.2a) et sphéroïdale aplatie ($a_1 = a_2 < a_3$) (Figure 3.2b).

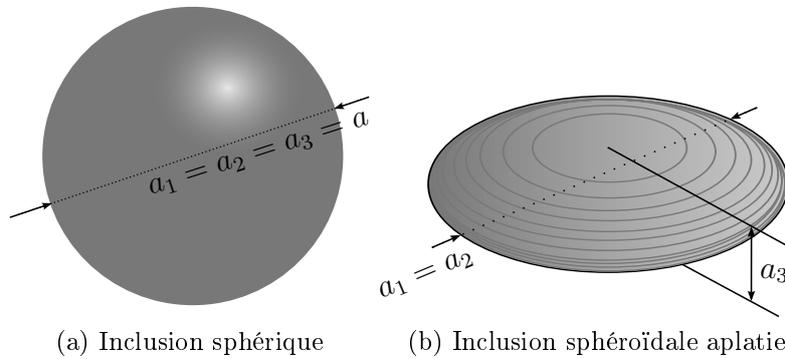


Figure 3.2 – Schéma des géométries d'inclusion considérées.

Les expressions des composantes du tenseur d'Eshelby (\mathbb{S}^{esh}) sont rappelées dans le cas d'inclusions sphériques et sphéroïdales aplaties dans l'Annexe D.1.

Le schéma d'homogénéisation le plus couramment utilisé, basé sur le problème d'Eshelby, est le modèle de Mori-Tanaka [Mori et Tanaka, 1973]. Dans ce cas, la moyenne des déformations locales dans une phase r est donnée par $\underline{\underline{\epsilon}}^r = \mathbb{A}_r : \underline{E}$, où \mathbb{A}_r est le tenseur de localisation des déformations de la phase r :

$$\mathbb{A}_r = (\mathbb{I} + \mathbb{P}_r : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1} : \left[\sum_{r=0}^{n_f} f_r (\mathbb{I} + \mathbb{P}_r : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1} \right]^{-1} \quad (3.9)$$

Le tenseur \mathbb{P}_r est le tenseur de Hill, lié au tenseur d'Eshelby \mathbb{S}_r^{Esh} par la relation $\mathbb{S}_r^{Esh} = \mathbb{P}_r : \mathbb{C}_0$. L'équation (3.8) devient alors :

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_0 + \sum_{r=1}^{n_f} f_r (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0) : (\mathbb{I} + \mathbb{P}_r : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1} : \left[\sum_{r=0}^{n_f} f_r (\mathbb{I} + \mathbb{P}_r : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0))^{-1} \right]^{-1} \quad (3.10)$$

Dans ce travail, nous considérerons un deuxième modèle de type matrice-inclusion. Il s'agit d'une borne de type Hashin-Shtrikmann, développée par Ponte-Castañeda et

Willis [Ponte Castañeda et Willis, 1995], qui permet de prendre en compte, en plus du rapport d'aspect des inclusions (comme dans le schéma de Mori-Tanaka), leur distribution spatiale (Figure 3.3). Ce modèle est bien adapté aux inclusions aplaties [Cauvin et al., 2007, 2010a ; Bédoui et Cauvin, 2012] comme c'est le cas dans cette étude. À partir d'une approche variationnelle du type borne de Hashin-Shtrikmann, Ponte-Castañeda et Willis (PCW) établissent l'expression du tenseur de rigidité homogénéisé pour n_f familles d'inclusions :

$$\mathbb{C}^{hom} = \mathbb{C}_0 + \left[\mathbb{I} - \sum_{r=1}^{n_f} f_r \mathbb{T}_r : \mathbb{P}_r^d \right]^{-1} : \left[\sum_{r=1}^{n_f} f_r \mathbb{T}_r \right] \quad (3.11)$$

avec :

$$\mathbb{T}_r = [(\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)^{-1} + \mathbb{P}_r^i]^{-1} \quad (3.12)$$

où le tenseur \mathbb{P}_r^i est le tenseur de Hill associé à la forme des inclusions de la famille r et \mathbb{P}_r^d le tenseur de Hill associé à la distribution spatiale des inclusions de la famille r .

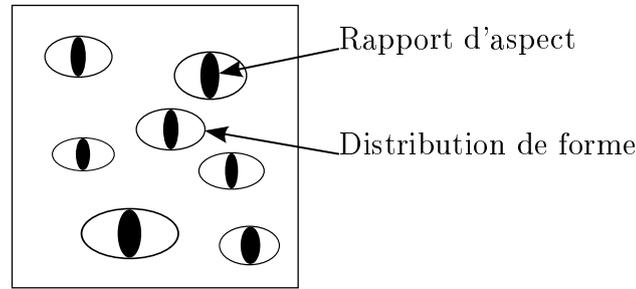


Figure 3.3 – Schéma de la prise en compte du rapport de forme et de la distribution spatiale des inclusions dans la borne de PCW [Ponte Castañeda et Willis, 1995].

On peut exprimer le tenseur de localisation des déformations [Ponte Castañeda, 2002] pour les renforts :

$$\mathbb{A}_r = [\mathbb{I} + \mathbb{P}_r^i : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)]^{-1} : \left\{ f_0 \mathbb{I} + \sum_{j=1}^{n_f} f_j [\mathbb{I} + (\mathbb{P}_j^i - \mathbb{P}_j^d) : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)] : [\mathbb{I} + \mathbb{P}_j^i : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_0)]^{-1} \right\}^{-1} \quad (3.13)$$

Et pour la matrice :

$$\mathbb{A}_0 = \frac{1}{f_0} (\mathbb{I} - \sum_{r=1}^{n_f} f_r \mathbb{A}_r) \quad (3.14)$$

Le statut de borne du modèle de PCW nécessite de respecter un critère dépendant de la fraction volumique d'inclusion f_r , du rapport d'aspect w_a associé à la forme des inclusions et du rapport d'aspect associé à leur distribution spatiale w_d des renforts (Équation 3.15). Si ce critère n'est pas respecté, alors le modèle perd son statut de borne. Cependant, il permet toujours d'obtenir une estimation des propriétés homogénéisées. Dans le cas où le critère n'est pas du tout respecté, alors les valeurs obtenues ne sont mêmes plus des estimations, ce cas est facilement détectable puisque les valeurs peuvent être négatives

mais surtout deux calculs aux conditions identiques auront des résultats différents. Pour conserver le statut de borne, il faut $\zeta \leq 1$, ζ étant défini tel que :

$$\begin{cases} Si\ w_d \geq w_a, \zeta = f_r \left(\frac{w_d}{w_a} \right) \\ Si\ w_d \leq w_a, \zeta = f_r \left(\frac{w_a}{w_d} \right)^2 \end{cases} \quad (3.15)$$

On note qu'en prenant $\mathbb{P}_r^i = \mathbb{P}_r^d$, on retrouve les résultats du modèle de Mori-Tanaka.

3.2 Modèles hybrides

Ces modèles micro-mécaniques ont été développés pour estimer les propriétés mécaniques de polymères semi-cristallins [Lee et al., 1993b; van Dommelen et al., 2003; Bédoui et al., 2004, 2006]. Ils permettent de tenir compte des comportements linéaires et/ou non-linéaires des différentes phases d'un milieu hétérogène constitué de différentes phases amorphes et de lamelles cristallines [Parks et Ahzi, 1990; Lee et al., 1993a,b]. Les lamelles cristallines et les nano-plaquettes ayant des ordres de grandeurs similaires, ces modèles seront ici utilisés en remplaçant la phase cristalline par les nano-plaquettes d'argile. Ils sont basés sur une représentation multi-échelles. En effet, une plaquette seule sera associée à la matrice adjacente pour former un sandwich bi-couches (Figure 3.4).

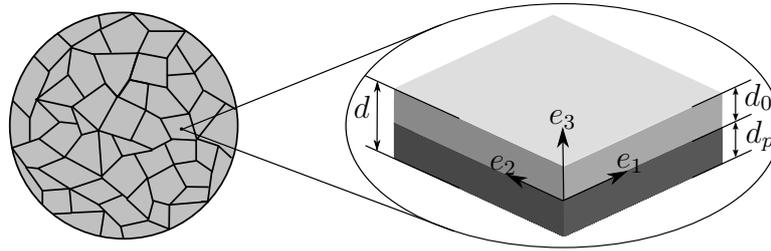


Figure 3.4 – Schéma du milieu considéré par les modèles hybrides : agrégat de sandwiches orientés aléatoirement.

Le tenseur de rigidité du bi-couche est déterminé en se basant sur la théorie des stratifiés à partir de la loi de mélange :

$$\underline{\underline{\sigma}}^I = f_s \cdot \underline{\underline{\sigma}}^p + (1 - f_s) \cdot \underline{\underline{\sigma}}^0 \quad (3.16)$$

Les indices 0 et p désignent respectivement la matrice et la plaquette. f_s est la fraction volumique de plaquettes dans le sandwich bi-couches. À l'échelle microscopique, un agrégat de ces sandwiches orientés aléatoirement est considéré (Figure 3.4).

La combinaison de conditions de Sachs [Sachs, 1928] et Taylor [Taylor, 1938] est considérée à l'échelle des agrégats de sandwiches pour lier les contraintes/déformations macroscopiques aux grandeurs locales (à l'échelle du sandwich). À partir de ces hypothèses, le problème peut être piloté en déformation ou en contrainte. Cela permet de définir deux modèles ; σ -inclusion (Équation 3.17) et U-inclusion (Équation 3.18). On introduit pour l'écriture de ces modèles un champ auxiliaire de contrainte $\check{\sigma}^I$, ou un champ auxiliaire de

déformation $\underline{\underline{\varepsilon}}^I$.

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{P}_\sigma : \underline{\underline{\varepsilon}}^I = \mathbb{P}_\sigma : (\underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{E}} \cdot \underline{\underline{R}}) \\ \mathbb{P}_\varepsilon : \underline{\underline{\sigma}}^I = \mathbb{P}_\varepsilon : (\underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{R}}) \\ \varepsilon_j^I = S_{jk}^I \cdot \sigma_k^I \quad j \in \{3, 4, 5\} \\ \check{\sigma}_j^I = C_{jk}^I \cdot \varepsilon_k^I \quad j \in \{1, 2, 6\} \\ \underline{\underline{E}} = \langle \underline{\underline{\varepsilon}}^I \rangle \end{array} \right. \quad (3.17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{P}_\varepsilon : \underline{\underline{\sigma}}^I = \mathbb{P}_\varepsilon : (\underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{\Sigma}} \cdot \underline{\underline{R}}) \\ \mathbb{P}_\sigma : \underline{\underline{\varepsilon}}^I = \mathbb{P}_\sigma : (\underline{\underline{R}}^T \cdot \underline{\underline{\varepsilon}} \cdot \underline{\underline{R}}) \\ \check{\varepsilon}_j^I = S_{jk}^I \cdot \sigma_k^I \quad j \in \{3, 4, 5\} \\ \sigma_j^I = C_{jk}^I \cdot \varepsilon_k^I \quad j \in \{1, 2, 6\} \\ \underline{\underline{\Sigma}} = \langle \underline{\underline{\sigma}}^I \rangle \end{array} \right. \quad (3.18)$$

où $\underline{\underline{n}}$ est la normale à l'interface matrice-plaquette et $\underline{\underline{R}}$ la matrice de passage du repère global au repère local. \mathbb{P}_σ et \mathbb{P}_ε sont deux projecteurs orthogonaux (dans notre cas $\underline{\underline{e}}_3 = \underline{\underline{n}}$) :

$$\begin{aligned} \mathbb{P}_\sigma &= \sum_{i=1}^3 (\underline{\underline{e}}_i \otimes \underline{\underline{n}} \otimes \underline{\underline{n}} \otimes \underline{\underline{e}}_i) \\ \mathbb{P}_\varepsilon &= \mathbb{I} - \mathbb{P}_\sigma \end{aligned} \quad (3.19)$$

Pour être valides, les modèles micro-mécaniques doivent être compris entre les bornes de Voigt et Reuss mais aussi entre les bornes de Hashin et Shtrikman (HS^+ et HS^-) [Hashin et Shtrikman, 1961, 1962]. La figure 3.5 montre, dans le cas du comportement isotrope de la matrice ($E_0=3,4\text{GPa}$ et $\nu_0=0,3$) et des renforts ($E_r=178\text{GPa}$ et $\nu_r=0,2$), les modules de compressibilité (K) et de cisaillement (μ) pour une fraction volumique de renforts variant de 0 à 1. Le calcul a été fait pour deux rapports d'aspects différents dans les cas des modèles matrice-inclusion pour voir de quelle manière ce paramètre influence le résultat. Pour $w_a = \frac{1}{200}$, plus représentatif de la micro-structure exfoliée, la borne de PCW viole la borne HS^+ pour un taux de renforts d'environ 5 %. Si on considère $w_a = \frac{50}{200}$, représentatif de la micro-structure agrégée, la borne de PCW viole la borne HS^+ pour un taux de renforts plus élevé ($\approx 75\%$). On peut noter qu'en vertu de la condition définie dans l'équation 3.15, le modèle de PCW perd son statut de borne avant de violer la borne de Hashin et Shtrikman. En effet, avec un rapport d'aspect $w_a = \frac{50}{200}$, le statut de borne est perdu à partir d'une fraction volumique de renforts $f_r = 25\%$ et dans le cas du rapport d'aspect $w_a = \frac{1}{200}$, il est perdu pour une fraction de renforts $f_r = 0,5\%$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Si } w_d = 1 \text{ et } w_a = \frac{50}{200} \text{ alors } f_{r \text{ max}} = 25\% \\ \text{Si } w_d = 1 \text{ et } w_a = \frac{1}{200} \text{ alors } f_{r \text{ max}} = 0,5\% \end{array} \right. \quad (3.20)$$

Cela montre que même ayant perdu son statut de borne, les résultats donnés par PCW restent une estimation qui peut être acceptable. Dans le cas des nano-composites, la violation de la borne de Hashin et Shtrikman par PCW pour de faibles taux de renforts a peu de chance d'être observée puisque les nano-composites ne contiennent que de faibles taux de renforts ($\leq 10\%$).

Pour les modèles hybrides (σ - et U-inclusion) les estimations, quelque soit la fraction volumique, restent dans les bornes HS^+ et HS^- (Figures 3.5a et 3.5b).

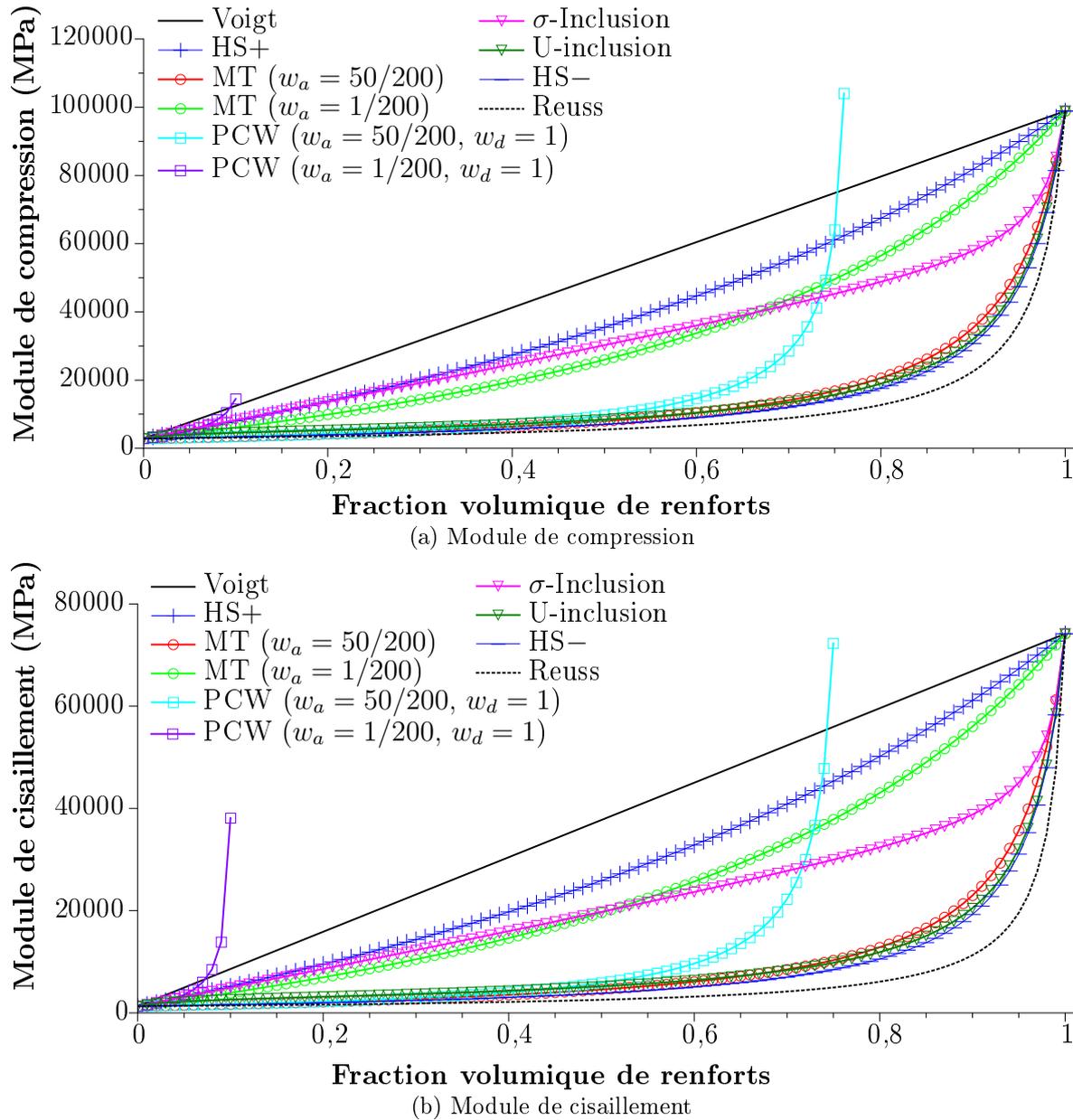


Figure 3.5 – Modules de compression et de cisaillement estimés par les différents modèles dans le cas de l’isotropie.

3.3 Modélisation multi-échelles

Dans cette étude, le choix a été fait d’utiliser la combinaison des modèles hybrides et matrice-inclusion. Les paramètres pris en compte dans cette combinaison doivent permettre de décrire la micro-structure à différentes échelles. Suivant la micro-structure du nano-composite, les paramètres considérés auront plus ou moins d’influence. En effet, dans le cas de la micro-structure agrégée, la forme des agrégats influence les estimations. Si on est en présence d’une micro-structure exfoliée, la forme d’une plaquette interviendra. Enfin, dans le cas d’une structure intercalée, la distance entre plaquettes d_0 (Figure 3.6), la fraction volumique de plaquette dans les empilements f_s (plaquette+polymère) et le rapport d’aspect de cet empilement seront considérés (défini par la hauteur a_3 , le diamètre a_1 et le nombre de plaquettes dans l’empilement n , Figure 3.6).

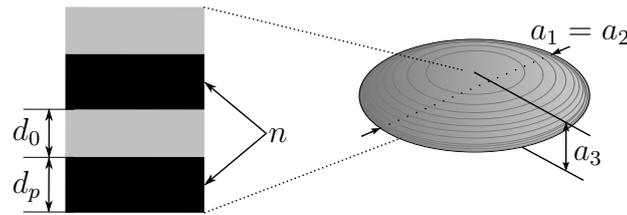


Figure 3.6 – Représentation d'un empilement de sandwiches par une inclusion sphéroïdale.

En utilisant les paramètres décrivant le matériau, une modélisation hiérarchique est adoptée (Figure 3.7). À l'échelle nano-métrique, nous considérons le sandwich bi-couches composé d'une plaquette et de la matrice adjacente. À cette échelle, ces deux composants sont liés par une loi de mélange (Équation 3.16). Les paramètres importants intervenant dans cette équation sont l'épaisseur d'une plaquette (d_p) et l'épaisseur de matrice (d_0) qui permettent de déterminer la fraction volumique f_s de plaquettes dans le sandwich :

$$f_s = \frac{d_p}{d_0 + d_p} = \frac{d_p}{d} \quad (3.21)$$

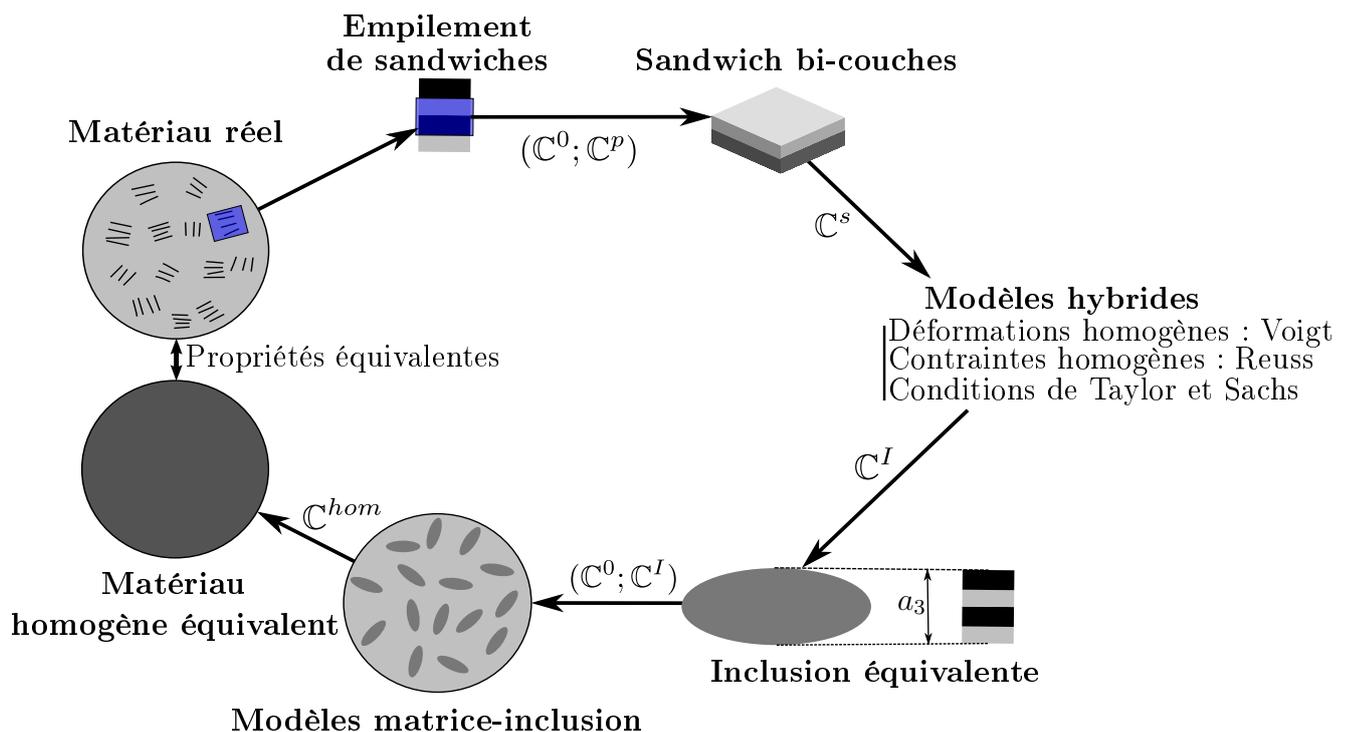


Figure 3.7 – Modélisation multi-échelles : du matériau hétérogène au matériau homogène équivalent.

Ensuite, à l'échelle mésoscopique, il faut déterminer les propriétés mécaniques de l'inclusion (C^I) composée d'un empilement de sandwiches bi-couches. Si les contraintes (ou déformations) sont homogènes dans l'empilement et que les sandwiches ont tous la même orientation, alors les propriétés de l'inclusion sont celles calculées pour le sandwich ($C^I = C^s$). Cependant, dans un même empilement les plaquettes ne sont pas parallèles. On considère donc dans l'empilement une certaine variation de l'angle (α_i) de la normale

à l'interface du sandwich par rapport à la normale du premier sandwich (Figure 3.8). Pour des combinaisons partielles des conditions de Taylor et Sachs ainsi que différentes orientations de sandwiches dans l'empilement, les modèles hybrides (Équations 3.17 et 3.18) permettent d'estimer les propriétés de l'inclusion. Enfin, à l'échelle micro-métrique, l'empilement de plaquettes peut être considéré comme une inclusion dans une matrice polymère. Les propriétés de cette inclusion ont été déterminées précédemment et sont utilisées dans le modèle matrice-inclusion (Équation 3.11). Ce modèle est notamment sensible au rapport d'aspect de l'inclusion [Sheng et al., 2004] :

$$w_a = \frac{a_3}{a_1} = \frac{n \cdot (d_p + d_0)}{a_1} \quad (3.22)$$

où a_1 , a_3 , n , d_p et d_0 sont définis dans la figure 3.6.

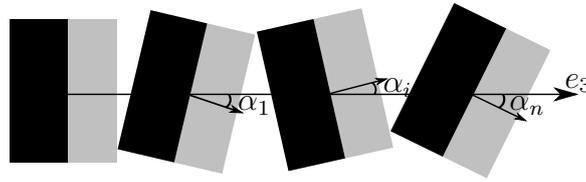


Figure 3.8 – Variation de l'angle α_i entre la normale du sandwich i et la normale de référence.

On peut noter que le nombre de plaquettes et l'épaisseur du sandwich ($d_p + d_0$) interviennent dans le rapport d'aspect. La dernière étape nous donne le tenseur de rigidité du matériau homogénéisé \mathbb{C}^{hom} .

Avec cette modélisation, il est possible de considérer plusieurs configurations : différents nombres de sandwiches dans l'empilement (n), plusieurs tailles de sandwiches (d), mais aussi des cas extrêmes comme les micro-structures exfoliées ou agrégées.

3.3.1 Étude paramétrique

Une étude paramétrique a été faite pour quantifier la sensibilité des modèles aux paramètres f_s et n , pour une fraction volumique de renforts fixée ($f_r = 1,5\%$). La figure 3.9 montre le module de Young homogénéisé et normé par le module de Young de la matrice seule ($\frac{E}{E_0}$), en fonction du jeu de paramètres choisis (f_s, n). f_s est compris entre $f_{s(min)}^1$ et 100%, et n entre 1 et 20. Cela permet de balayer les deux cas extrêmes puisque ($f_s = 1, n = 1$) représente la micro-structure exfoliée tandis que ($f_s(min), \forall n$) représente le cas agrégé. Les inclusions considérées sont des sphéroïdes aplaties ($a_3 \leq a_1$) ou des sphères.

Dans la figure 3.9, les résultats sont projetés dans les plans $(f_s, \frac{E}{E_0})$ et $(n, \frac{E}{E_0})$ afin de voir l'influence de chacun des paramètres. Seuls les résultats de la combinaison de σ -inclusion et PCW sont présentés puisque les combinaisons σ -inclusion+PCW et U-inclusion+PCW montrent la même sensibilité aux paramètres. $\frac{E}{E_0}$ est maximum dans le cas d'une micro-structure exfoliée, pour $f_s=100\%$ (donc $d_0=0$) et $n=1$. $\frac{E}{E_0}$ est proche de 1 quand f_s est proche de 0 (quelque soit la valeur de n). Cette configuration est équivalente à la micro-structure agrégée. Entre ces deux cas extrêmes, la micro-structure est intercalée

1. Avec $f_s = \frac{d_p}{d}$ et $a_3 = n \cdot d$, pour respecter $a_3 \leq a_1$, il faut respecter $f_s \geq \frac{d_p \cdot n}{a_1}$

ou partiellement intercalée. La valeur estimée du module de Young homogénéisé montre une influence de chacun des paramètres (f_s et n). Cette modélisation multi-échelles permet donc de considérer différentes micro-structures au travers des paramètres choisis.

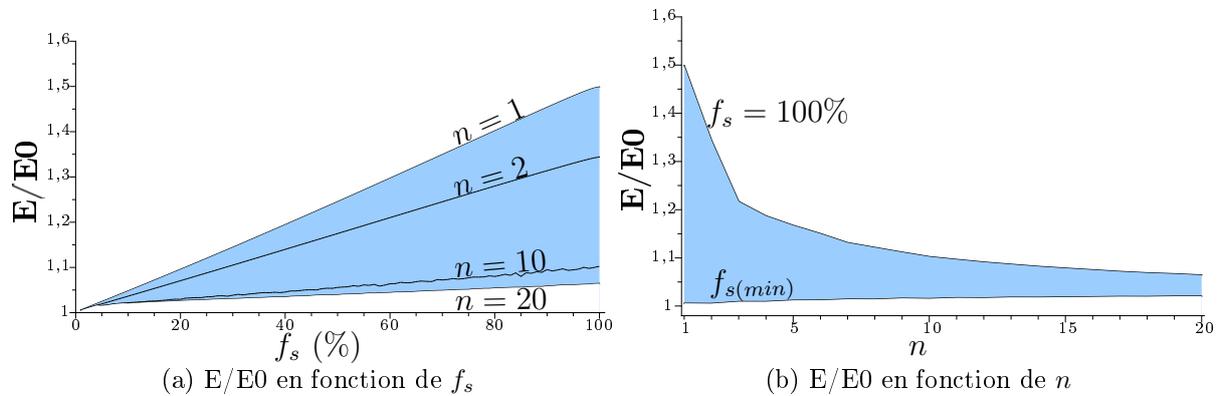


Figure 3.9 – Étude paramétrique de la combinaison des modèles σ -inclusion et PCW.

3.3.2 Confrontation aux données de la littérature

Afin de voir si les modèles réagissaient de façon physique aux variations des paramètres, nous les avons d'abord testés sur des données de la littérature [Cauvin et al., 2010b; Anoukou et al., 2011]. Les matrices polymères considérées sont du PP et du PA6, elles sont supposées isotropes. Les propriétés mécaniques sont données dans le tableau 3.2.

	Module de Young (GPa)	Coefficient de Poisson	Références
PP	0.9	0.4	[Cauvin et al., 2010b]
PA6 (sec)	3.26	0.35	[Anoukou et al., 2011]
PA6 (humide)	0.7	0.35	[Anoukou et al., 2011]

Tableau 3.2 – Propriétés mécaniques des matrices polymères considérées (PP et PA6).

La représentation multi-échelles proposée dans cette section, avec les paramètres f_s et n , permet de représenter le taux d'exfoliation des nano-composites. En considérant isotropes les propriétés du nano-composite à l'échelle macroscopique, les orientations des inclusions seront choisies de façon aléatoire et la distribution spatiale sera supposée sphérique. Plus le taux de renforts augmente moins les charges auront d'impacts sur les propriétés mécaniques. En effet, ce phénomène s'explique car le taux d'exfoliation baisse quand le taux de charges augmente. Nous observons ce phénomène pour le PA6 nano-chargé sec [Anoukou et al., 2011], puisque pour estimer le comportement observé pour des taux de charges élevés nous devons augmenter le nombre de sandwiches dans l'empilement (Figure 3.10a). Nous ne pouvons pas considérer une seule micro-structure pour suivre la tendance des données sur l'ensemble des taux de charges. Il faut donc considérer une micro-structure plus intercalée lorsque le taux de renforts augmente.

Dans le cas des échantillons de PA6 nano-chargés mais humides [Anoukou et al., 2011], la présence d'eau va induire un gonflement de la matrice [Carrascal et al., 2005; Thomason

et Ali, 2009]. Nous devons alors augmenter la distance entre les plaquettes dans l'empilement d_0 , tout en gardant le même nombre de sandwiches par empilement que dans le cas précédent (PA6 nano-chargés secs)(Figure 3.10b).

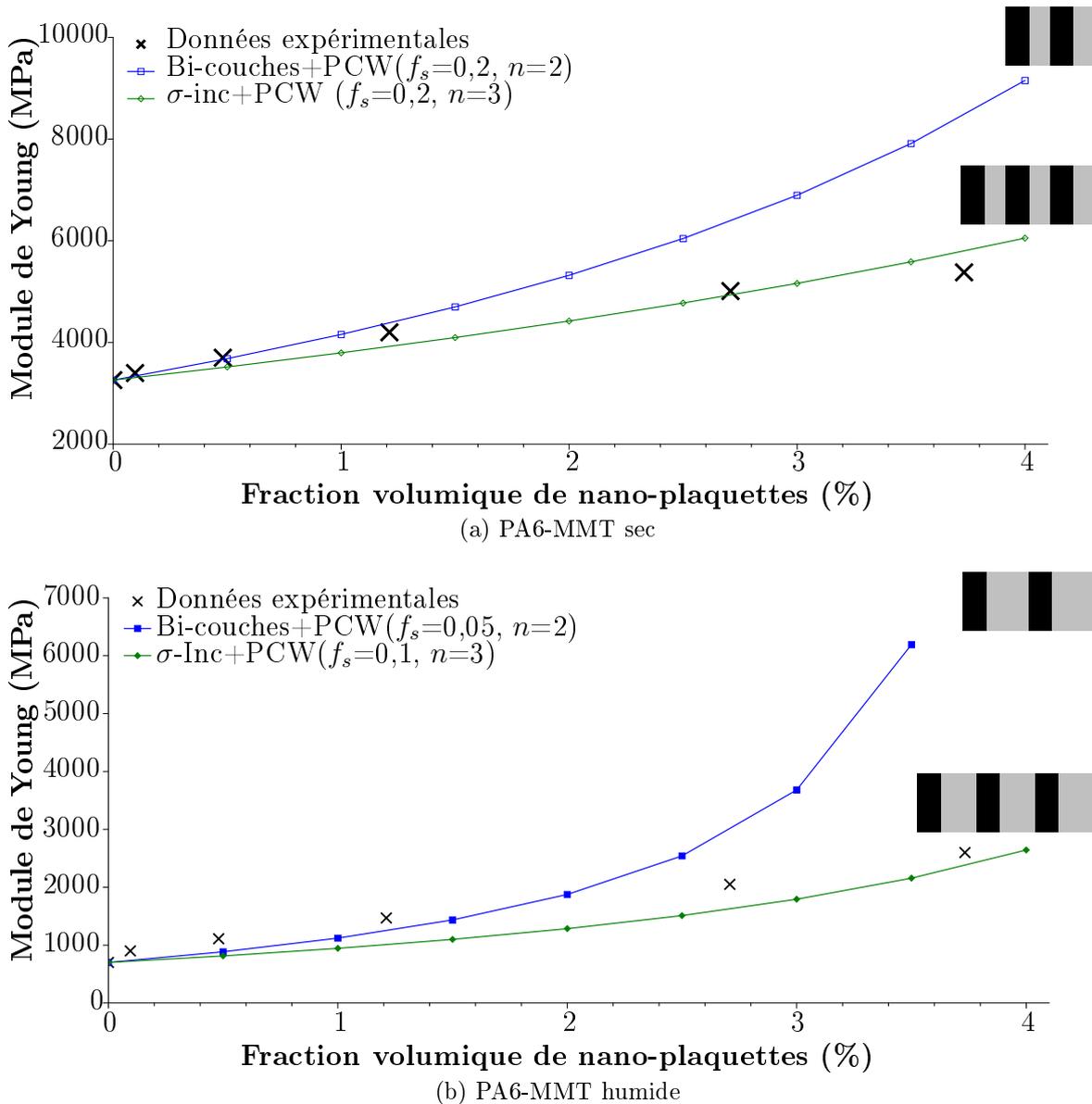


Figure 3.10 – Comparaison entre le module de Young macroscopique du PA6-MMT, sec ou humide, estimé par la combinaison des modèles hybrides et PCW avec des données expérimentales de la littérature [Anoukou et al., 2011].

Les modèles permettent aussi d'estimer la tendance de données (Figure 3.11) issues du PP nano-chargé [Cauvin et al., 2010b]. Cependant, on constate dans les données expérimentales qu'une valeur est plus faible que les autres (pour une fraction volumique d'environ 1,8%). Pour estimer cette valeur, on doit considérer trois sandwiches dans l'empilement au lieu de deux, cela revient à considérer une micro-structure plus intercalée que pour les autres taux de charges. Ce cas conforte l'idée que des propriétés mécaniques plus faibles sont dues à une mauvaise exfoliation, cela pouvant être induit par des difficultés lors de l'élaboration. En effet, dans la littérature, des études montrent que les

paramètres d'élaboration ont une grande influence sur la morphologie ; comme le temps de mélange [Soulestin, 2004 ; Vergnes, 2011] ou la vitesse de rotation des vis de mélange [Peurton, 2008]. Le modèle permet donc potentiellement de détecter des problèmes lors de l'élaboration du nano-composite.

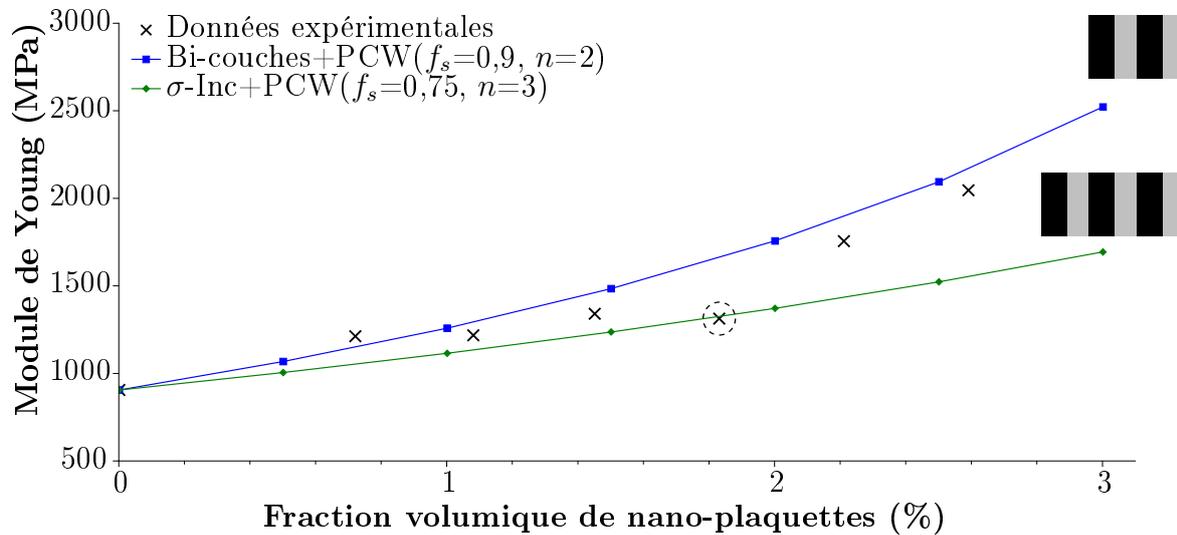


Figure 3.11 – Comparaison entre le module de Young macroscopique du PP-MMT estimé par la combinaison des modèles hybrides et PCW avec des données expérimentales de la littérature [Cauvin et al., 2010b].

La combinaison de deux classes de modèles micro-mécaniques a été testée, d'une part les modèles matrice-inclusion et d'autre part les modèles hybrides. Des paramètres liés à la morphologie des nano-composites ont aussi été considérés. En effet, différents niveaux d'exfoliation peuvent être introduits en terme de nombre de plaquettes dans l'empilement n , et de distance entre plaquettes d_0 . Considérant les paramètres qui décrivent l'empilement, la combinaison de ces modèles permet une bonne estimation du comportement élastique et montre la sensibilité de leur combinaison aux paramètres choisis.

3.4 Confrontation aux données expérimentales en élasticité

Dans cette partie, les modèles multi-échelles décrits précédemment sont utilisés en élasticité et alimentés par les paramètres mesurés dans le Chapitre 1. De plus, les valeurs estimées lors de ces homogénéisations sont comparées aux modules expérimentaux mesurés au Chapitre 2. Seuls les modules de Young sont présentés, cependant les modèles permettent de définir le tenseur de rigidité complet du matériau homogénéisé.

Le sandwich a des dimensions définies pour chaque grade de matériaux (A, B et C) indépendamment du taux de charges. En effet, dans la Section 1.2.2, il a été montré que la distance entre plaquettes variait très peu en fonction du taux de renforts mais que cette distance était fortement dépendante du type de charge et du type de matrice considérés. Nous considérons d comme étant la valeur moyenne sur tous les taux de renforts d'un grade. De plus, le diamètre des inclusions est celui des plaquettes $a_1 = 200 \text{ nm}$. Enfin, les propriétés mécaniques assignées aux plaquettes sont les propriétés anisotropes données par la matrice de rigidité (Équation 4).

La dimension a_3 de l'inclusion est définie à l'aide des mesures TEM. Cependant, la géométrie considérée dans le calcul impose d'apporter une correction à la mesure TEM (Figure 3.12). Cette correction n'est dépendante que de mesures physiques faites sur les nano-composites :

$$a_3 = a_3(TEM) + d_0 \quad (3.23)$$

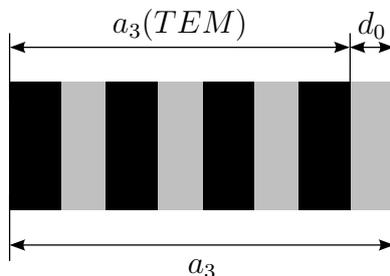


Figure 3.12 – Schéma de la valeur de a_3 mesurée à l'aide du TEM et a_3 considérée dans les modèles.

Dans le but d'alléger la modélisation et d'avoir une description simple des microstructures, la valeur de a_3 considérée est la valeur moyenne mesurée sur tous les taux de charges de chaque grade. On peut noter que dans le cas du grade A, cette moyenne est d'autant plus représentative que la mesure de a_3 varie très peu en fonction du taux de charges.

Une certaine variation dans l'orientation des sandwichs au sein d'un empilement peut-être considérée. Cette valeur n'est pas quantifiable ni à l'aide d'observations TEM ni à l'aide de mesures XRD. Pour nous éloigner du cas parfait, les calculs sont effectués en prenant en compte un tirage aléatoire des orientations α_i entre chaque sandwich d'un empilement ($0^\circ \leq \alpha_i \leq 60^\circ$). À partir de cette description de l'empilement, on peut calculer les propriétés de l'inclusion \mathcal{C}^I à l'aide des modèles hybrides : σ -Inclusion et U-Inclusion. Ces modèles fournissent un encadrement des propriétés de l'inclusion.

Ensuite, les propriétés mécaniques et géométriques de l'inclusion étant définies, le modèle de PCW (Équation 3.11) est utilisé afin d'avoir les propriétés mécaniques homogénéisées du nano-composite. Comme cela a été montré dans la Section 1.2.1, les empilements de plaquettes ne présentent pas d'orientations particulières. De plus, les figures de diffraction 2-D (Figure 3.13) ne présentent que des halos (homogènes), ce qui conforte l'idée qu'aucune direction n'est privilégiée par les empilements de plaquettes.

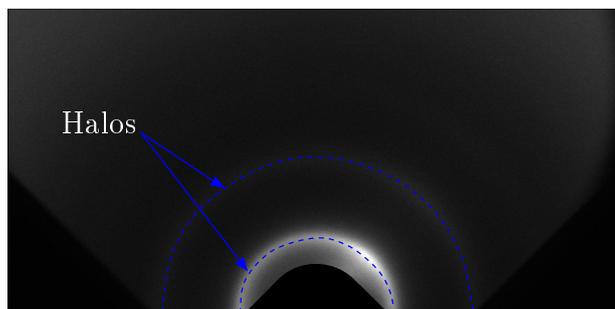


Figure 3.13 – Figure de diffraction 2-D du grade A7 mettant en évidence les halos de diffraction.

À partir de ces observations, nous pouvons supposer une distribution spatiale sphérique (isotrope) des empilements dans le modèle et choisir un nombre de familles suffisant ($n_f = 100$) pour que le comportement macroscopique soit isotrope. La matrice est considérée isotrope, ainsi nous considérons le module de Young défini expérimentalement et le coefficient de Poisson donné par le fabricant pour chacun des polymères étudiés (Tableau 3.3).

	Module de Young (MPa)	Coefficient de Poisson
A et B	3604	0,36
C	2474	0,37

Tableau 3.3 – Modules de Young mesurés expérimentalement pour le PLA et pour le PC et coefficients de Poisson considérés (données fabricant).

Comme cela a été souligné précédemment, le schéma de PCW n'a le statut de borne que s'il respecte la condition $\zeta < 1$ (Équation 3.15). Ce critère est dépendant du rapport d'aspect (w_a), du rapport de distribution spatiale (w_d) et de la fraction volumique de renforts. Les valeurs présentées dans le tableau 3.4 sont les valeurs les plus critiques, nous considérons alors le taux de renforts le plus élevé de chacun des grades. Dans notre cas, la distribution spatiale est sphérique ($w_d = 1$), le rapport d'aspect est défini par a_3 (épaisseur de l'empilement) et a_1 (diamètre des nano-plaquettes). On remarque que dans tous nos calculs le statut de borne du modèle de PCW est conservé, ce qui nous assure qu'il n'y aura pas d'aberrance numérique lors de l'homogénéisation.

	A	B	C
ζ	0,52	0,38	0,16

Tableau 3.4 – Critère (ζ) de conservation du statut de borne pour le modèle de PCW.

Avec les hypothèses mentionnées précédemment, on obtient un encadrement des valeurs expérimentales. Les calculs ont été faits en considérant deux phases, matrice et renforts. Ceci peut expliquer l'écart entre l'estimation et la valeur mesurée. En effet, l'étude en température des nano-composites à l'aide de la Diffraction des Rayons-X (Section 1.2.2), a permis de mettre en évidence la présence d'une troisième phase.

Dans le cas d'une matrice PLA, celle-ci est connue puisqu'il s'agit de la phase cristalline. Nous avons ici fait l'hypothèse que l'apport mécanique des lamelles cristallines était faible devant l'apport des nano-renforts. Afin d'être proche de la réalité, on pourrait considérer cette troisième phase. Cependant, avant de faire une homogénéisation à trois phases, il faudrait être en mesure de localiser cette phase au sein du nano-composite. En effet, l'endroit où elle se situe peut changer ses interactions avec le reste du matériau suivant qu'elle est située entre les plaquettes, changeant ainsi les propriétés de l'inclusion, ou qu'elle est au sein de la matrice, changeant cette fois les propriétés de la matrice entourant les inclusions. Une autre difficulté serait de définir de quel type de phase il s'agit, puisque les propriétés des phases α , β et stéréo-complexe sont différentes (Équations 1, 2 et 3). Les hypothèses de calculs actuelles permettent un encadrement de bonne qualité sans nécessité la mise en œuvre de trop de moyens de caractérisations.

Dans le cas du PC, la présence d'une troisième phase a été détectée par l'apparition d'une nouvelle température de transition. Cependant, cette phase ne peut pas être une phase cristalline, il s'agit vraisemblablement de l'organisation des chaînes polymères due

au confinement [Vaia et Giannelis, 1997] et à l'encombrement stérique particulier de ces chaînes (cycle aromatique). On ne connaît donc pas les propriétés mécaniques de cette phase, il faudrait confirmer sa présence et peut-être prévoir ses propriétés mécaniques, par dynamique moléculaire par exemple.

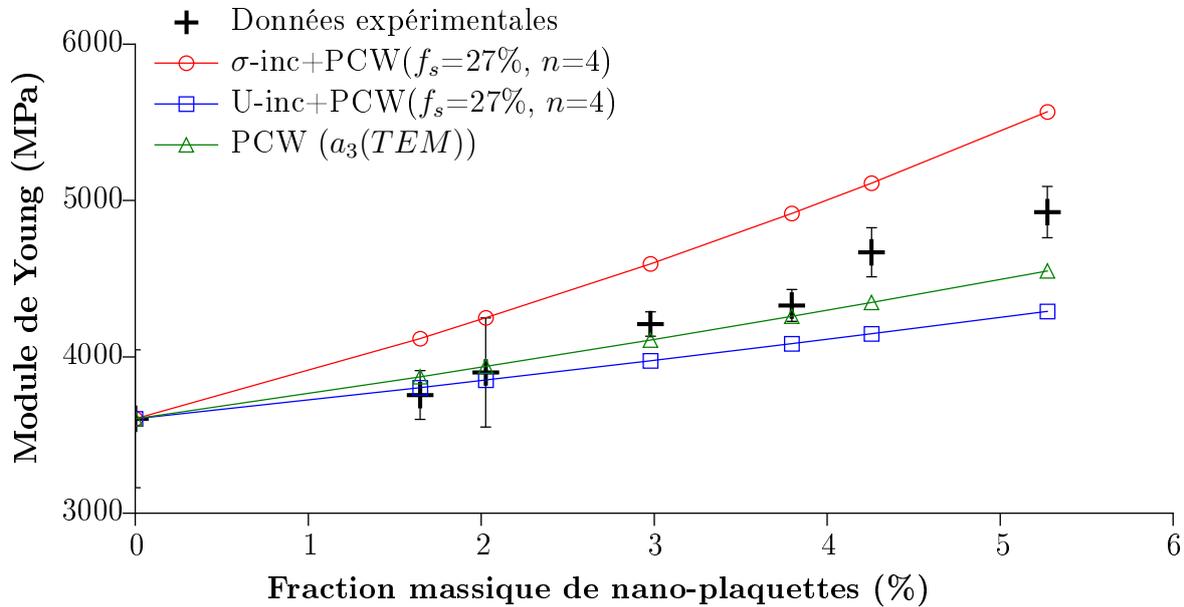


Figure 3.14 – Comparaison du module de Young expérimental du grade A et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.

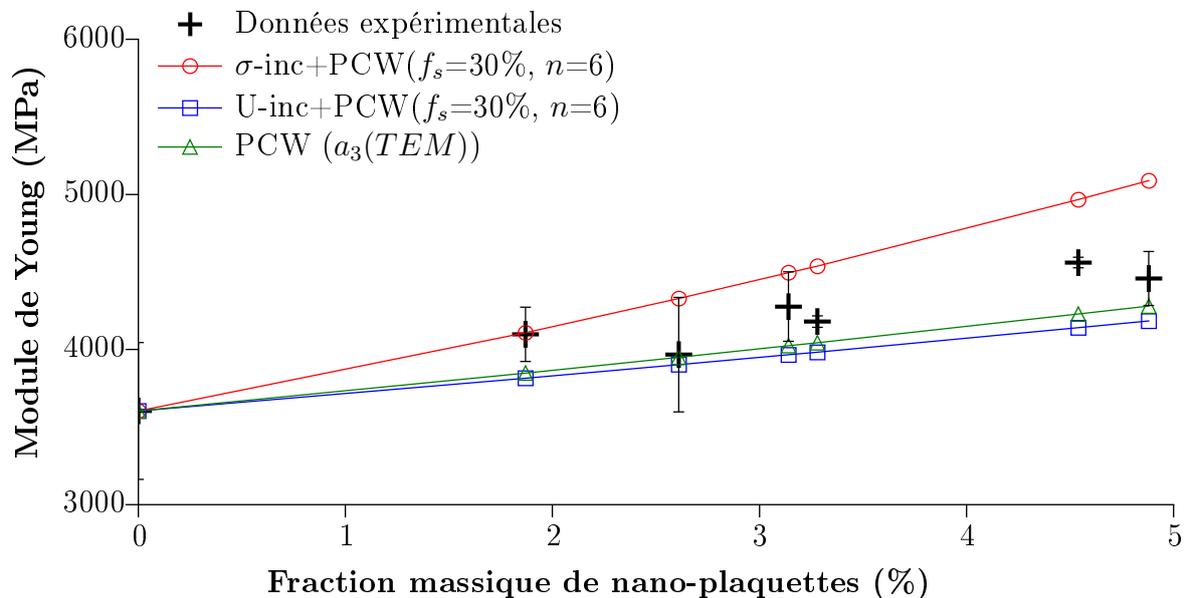


Figure 3.15 – Comparaison du module de Young expérimental du grade B et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.

Les nano-composites à base de PC, présentent une micro-structure assez mal exfoliée puisque la taille des inclusions est en moyenne de 26 nm (contre 10 et 15 nm pour les grades

A et B). Malgré cette forte intercalation, les modèles permettent d'encadrer les valeurs expérimentales. Cette estimation est meilleure que les propriétés données par PCW seul (Figure 3.16). Cela montre que la combinaison des modèles est adaptée à une large gamme de micro-structures. Le modèle matrice-inclusion n'offre pas cette possibilité car il ne tient pas compte de toute la complexité de la micro-structure des nano-composites.

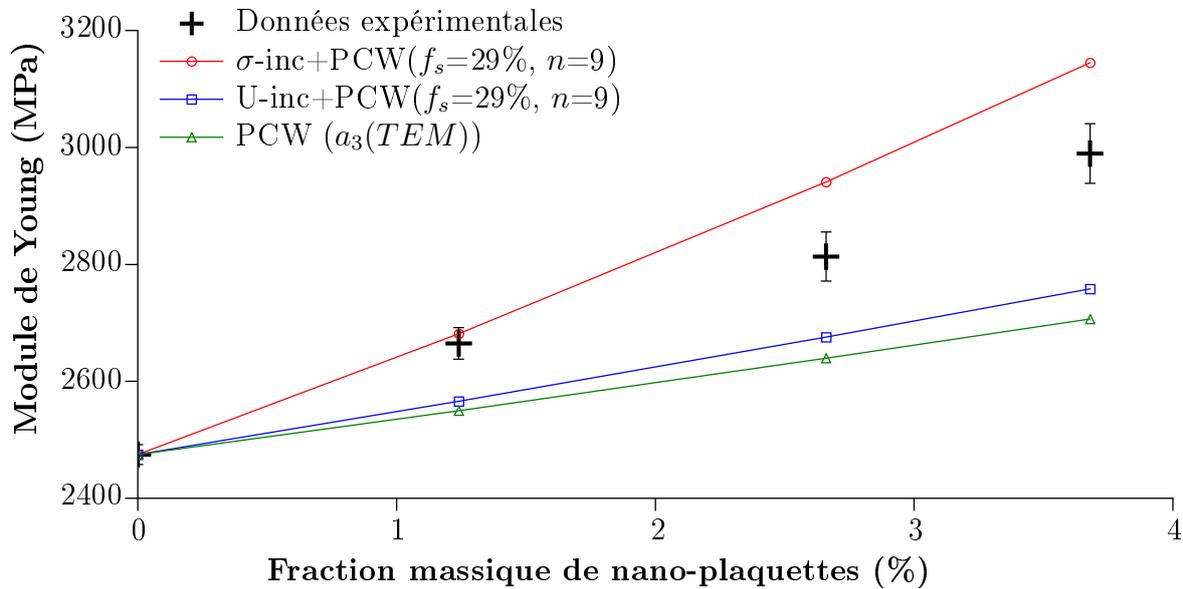


Figure 3.16 – Comparaison du module de Young expérimental du grade C et du module estimé par les modèles Hybrides+PCW en utilisant les mesures TEM et XRD.

La combinaison de techniques expérimentales multi-échelles avec des modèles micro-mécaniques conduit à une bonne description des propriétés mécaniques de trois nano-composites fabriqués pour cette étude. En effet, la micro-structure intercalée de ces matériaux a été décrite à l'aide du nombre de plaquettes dans l'empilement n et de l'épaisseur des sandwiches d . Ces paramètres ont été mesurés sur les matériaux en utilisant le TEM ($a_3(TEM) = n.d$) et les Rayons-X (d). La combinaison des modèles considérés avec la mesure des paramètres a permis d'encadrer les données expérimentales (grâce à σ - ou U-inclusion). Cette modélisation ne concerne que le comportement élastique. Or dans le cas de thermoplastiques, il paraît intéressant de considérer le comportement visco-élastique. Toutefois la modélisation du comportement visco-élastique soulève de nouvelles questions concernant la résolution du problème. Nous nous attacherons à répondre à ces questions dans la suite de ce travail.

3.5 Récapitulatif

Suite à la description de la morphologie des nano-composites par différentes techniques, nous avons, dans ce chapitre, construit une homogénéisation multi-échelles intégrant ces paramètres micro-structuraux. Basée sur la combinaison de modèles matrice-inclusion et d'agrégats de sandwiches, cette modélisation permet de rendre compte des effets de la micro-structure sur les propriétés macroscopiques.

Une première étude paramétrique et une comparaison à des données de la littérature, ont permis de montrer la sensibilité de la modélisation aux paramètres clés choisis.

Suite à cette étude et en utilisant les données expérimentales mesurées au Chapitre 1, une comparaison entre les estimations et les valeurs mesurées au Chapitre 2 a été effectuée. Cette comparaison a permis de montrer que les modèles fournissent un encadrement des données expérimentales. La micro-structure très intercalée du PC+93A (grade C) met en évidence la meilleure capacité de la combinaison des modèles à prédire les propriétés mécaniques par rapport à l'approche classique (PCW seul).

Les mesures actuelles nous conduisent à faire une homogénéisation avec deux phases. Cependant, les essais XRD en température ont permis de mettre en évidence la présence d'une troisième phase, quelque soit le polymère. Dans le cas du PLA, il s'agit de la phase cristalline. Pour le PC, l'observation d'une nouvelle température de transition nous conduit à supposer la présence d'une phase organisée. Cette phase serait due au confinement entre les plaquettes induisant une orientation des cycles aromatiques des chaînes polymères.

On pourrait tout à fait imaginer une homogénéisation à trois phases. Il faudrait au préalable, s'assurer de la présence de ces phases et être capable de les localiser entre les plaquettes ou dans la matrice à l'extérieur des empilements. La mise en place de nouvelles observations permettant la localisation de cette troisième phase risque d'être compliquée alors qu'une modélisation à deux phases, donne de bonnes estimations.

Chapitre 4

Comportement visco-élastique linéaire

Les modèles micro-mécaniques présentés précédemment permettent d'estimer les propriétés élastiques des nano-composites en tenant compte de la micro-structure. Cependant, ils ne permettent pas la prise en compte de l'effet du temps ou de la température sur le comportement macroscopique estimé. Pourtant, le Chapitre 2 a permis, à l'aide d'essais en dynamique, de montrer que ces deux paramètres avaient une influence sur les propriétés du matériau. Il est donc nécessaire d'enrichir nos modèles pour qu'ils puissent rendre compte des aspects temps ou température en corrélation avec les paramètres morphologiques et mécaniques des phases.

Les essais présentés au Chapitre 2 fournissent des données discrètes sur le comportement visco-élastique, les modèles rhéologiques apportent une représentation continue du comportement. Cependant, les modèles micro-mécaniques ne nous permettent pas d'intégrer directement ce comportement. Il faudra au préalable, utiliser la transformée de Laplace-Carson. Celle-ci permet de définir un problème élastique équivalent. Une fois dans cet espace, la combinaison des modèles présentés dans le Chapitre 3 pourra être utilisée. Cette modélisation et la prise en compte de paramètres micro-structuraux issus de tests d'observations TEM et de caractérisations nanométriques à l'aide de la diffraction des Rayons-X (Chapitre 1), ont été capables de prédire convenablement les propriétés macroscopiques mesurées expérimentalement.

Ce chapitre abordera en premier lieu la représentation rhéologique de chacune des matrices polymères puis la méthodologie suivie pour le passage dans l'espace de Laplace-Carson. Viendra enfin, une comparaison des modules estimés par les modèles avec les données expérimentales collectées au Chapitre 2.

4.1 Modèle de Maxwell généralisé

On a pu voir dans le paragraphe 2.2 que le comportement des polymères vierges ou nano-renforcés étudiés dans ce travail était dépendant du temps et/ou de la température de l'essai. Cette dépendance au temps peut être associée à un comportement visco-élastique. Dans ce cadre, à un instant t , la relation de la déformation à la contrainte (et réciproquement) est fonction de l'histoire de chargement. On utilisera donc des fonctionnelles \mathcal{F} et \mathcal{G} afin de lier déformation et contrainte :

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(t) = \mathcal{F} \left(\int_0^t \underline{\underline{\sigma}}(\tau) d\tau \right) \text{ et } \underline{\underline{\sigma}}(t) = \mathcal{G} \left(\int_0^t \underline{\underline{\varepsilon}}(\tau) d\tau \right) = \mathcal{F}^{-1} \left(\int_0^t \underline{\underline{\varepsilon}}(\tau) d\tau \right) \quad (4.1)$$

Le comportement visco-élastique peut être représenté schématiquement à l'aide d'éléments simples tels que des ressorts et des amortisseurs. Les deux modèles de base utilisant ces éléments sont les modèles de Kelvin-Voigt ou de Maxwell (Figures 4.1a et 4.1b). Ces modèles serviront à représenter le comportement des polymères.

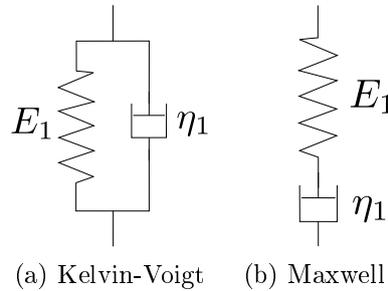


Figure 4.1 – Schémas des modèles de Kelvin-Voigt et Maxwell.

En plaçant en série des éléments de Kelvin-Voigt avec un élément de Maxwell ou en plaçant en parallèle des éléments de Maxwell et un élément de Kelvin-Voigt, on pourra représenter le comportement visco-élastique linéaire des polymères. Dans cette étude, nous avons choisi de considérer le modèle de Maxwell généralisé (Figure 4.2) qui nous donne les expressions des modules de perte et de conservation en fonction de la pulsation (w) :

$$E'(w) = E_e + \sum_{i=1}^{n_b} E_i \frac{(w\tau_i)^2}{1 + (w\tau_i)^2} \quad (4.2)$$

$$E''(w) = \sum_{i=1}^{n_b} E_i \frac{w\tau_i}{1 + (w\tau_i)^2} \quad (4.3)$$

où $\tau_i = \frac{\eta_i}{E_i}$. Dans ce modèle les paramètres E_i représentent le comportement élastique tandis que les paramètres η_i représentent l'amortissement du système.

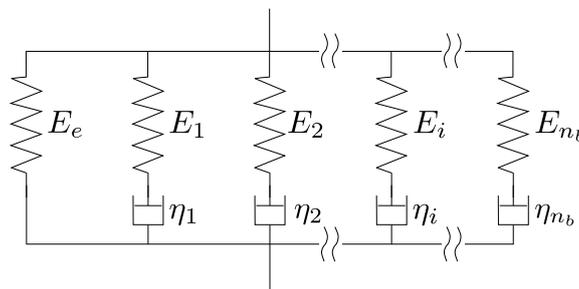


Figure 4.2 – Schéma du modèle de Maxwell généralisé.

Le problème qui vient d'être défini est dépendant du temps ($w = 2.\pi.f$, f est la fréquence). Afin de simplifier la résolution, on peut définir un problème élastique équivalent à l'aide de la transformée de Laplace-Carson comme l'a proposé Schapery [Schapery, 1967].

4.2 Démarche d'homogénéisation en visco-élasticité

4.2.1 Transformation de Laplace–Carson

La fonctionnelle \mathcal{G} est supposée linéaire, on peut donc appliquer le principe de superposition [Ferry, 1980]. Si on suppose que la déformation appliquée est un ensemble d'impulsion élémentaire, on peut définir la contrainte par la relation :

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\sigma}}(t) &= \int_0^t \underline{\underline{G}}(t-\tau) : d\underline{\underline{\varepsilon}}(\tau) = \int_0^t \underline{\underline{G}}(t-\tau) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}(\tau) + \sum_i \underline{\underline{G}}(t-\tau) : [\underline{\underline{\varepsilon}}]_i \\ \underline{\underline{\sigma}}(t) &= \left[\underline{\underline{G}} * \underline{\underline{\varepsilon}} \right] (t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

où $[\underline{\underline{\varepsilon}}]_i$ sont les sauts de déformation et $*$ définit le produit de convolution de Stieltjes. Le produit de convolution de Stieltjes peut être changé en produit simple à l'aide de la transformée de Laplace–Carson.

$$\mathcal{LC}(f(t) * g(t)) = \mathcal{LC}(f(t)) \cdot \mathcal{LC}(g(t)) \quad (4.5)$$

$\mathcal{LC}(f)(t)$ désigne la transformée de Laplace–Carson de la fonction $f(t)$ et est définie de la façon suivante :

$$\mathcal{LC}(f(t)) = \hat{f}(p) = p \int_0^\infty e^{-pt} f(t) dt \quad (4.6)$$

Notre problème visco-élastique linéaire devient alors, à l'aide de cette transformation et dans l'espace de Laplace–Carson, un problème élastique équivalent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \underline{\underline{\sigma}}(t) = \underline{\underline{G}} * \underline{\underline{\varepsilon}}(t) \\ \text{div}(\underline{\underline{\sigma}}(t)) + \underline{\underline{f}}(t) = 0 \\ \underline{\underline{\varepsilon}}^0(t) \end{array} \right. \xrightarrow{\mathcal{LC}} \left\{ \begin{array}{l} \hat{\underline{\underline{\sigma}}}(p) = \hat{\underline{\underline{G}}} : \hat{\underline{\underline{\varepsilon}}}(p) \\ \text{div}(\hat{\underline{\underline{\sigma}}}(p)) + \hat{\underline{\underline{f}}}(p) = 0 \\ \hat{\underline{\underline{\varepsilon}}}^0(p) \end{array} \right. \quad (4.7)$$

La transformée de Laplace–Carson nous permet de résoudre un problème indépendant du temps sans toutefois modifier ni l'évolution des variables ni les conditions aux limites [Bédoui, 2005]. De ce fait, le principe n'est respecté que si l'on considère un comportement sans endommagement du matériau. Le problème exprimé à l'aide de la transformée de Laplace–Carson étant un problème linéaire, on pourra traiter l'homogénéisation dans cette espace comme cela a été fait en élasticité (Chapitre 3). La dernière étape sera d'exprimer les propriétés homogénéisées (dépendantes de p) dans l'espace dépendant du temps afin de revenir à des propriétés visco-élastiques homogénéisées.

4.2.2 Retour à l'espace temporel

Après le passage dans l'espace de Laplace–Carson, le retour à l'espace temporel peut s'écrire :

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{1}{p} \hat{f}(p) e^{pt} dp \quad (4.8)$$

où i est défini par $i^2 = -1$.

Le problème est maintenant de calculer cette intégrale. Le lemme de Jordan permet de calculer $f(t)$ en calculant les résidus de la fonction $\hat{f}(p)$. Cependant, dans le cas où

l'expression de $\hat{f}(p)$ ne s'exprime pas dans l'espace temporel, le calcul de cette intégrale nécessitera l'utilisation de méthodes d'intégration numérique.

Une méthode simple de retour à l'espace temporel est la méthode directe présentée par Schapery [Schapery, 1962] et Brenner et al. [Brenner et al., 2002]. Cette méthode permet de réduire les temps de calculs et d'avoir une approche simple du problème d'inversion. Cependant, l'hypothèse importante de cette méthode est que les fonctions aient des variations quasi-linéaires en fonction de $\log(t)$. Les comportements présentés dans le Chapitre 2 ne nous permettent pas de valider cette hypothèse (Figures 2.7a et 2.7b.)

La méthode des points de collocation permet, avec des hypothèses différentes, de revenir à l'espace temporel. Cette méthode nécessite de connaître la forme de la fonction de relaxation du milieu homogénéisé. On peut supposer que le milieu homogénéisé aura le même comportement que la matrice. On peut choisir un comportement de type Maxwell généralisé pour notre milieu homogénéisé ce qui nous donne la fonction de relaxation :

$$R(t) = E_e + \sum_{i=1}^{n_b} E_i e^{-t/\tau_i} \quad (4.9)$$

Cette fonction peut facilement être exprimée à l'aide de la transformée de Laplace–Carson :

$$\hat{R}(p) = E_e + \sum_{i=1}^{n_b} E_i \frac{1}{1 + \frac{1}{p\tau_i}} \quad (4.10)$$

La valeur E_e peut être définie par le théorème de la valeur finale [Schapery, 1967] :

$$R_e = \lim_{p \rightarrow 0} \hat{R}(p) \quad (4.11)$$

Cependant, cette méthode nécessite de bien choisir les points de collocation car ils ont une grande influence sur la qualité du résultat.

Une autre méthode, indépendante du choix de ces points de calcul, peut être mise en place. Il s'agit d'une version modifiée de la méthode des données multiples [Diani et al., 2008]. Dans cette méthode on suppose le comportement visco-élastique macroscopique du matériau connu. On choisit de représenter le comportement du matériau par le modèle de Maxwell généralisé (Équation 4.9) qui peut facilement être exprimé dans l'espace de Laplace–Carson (Équation 4.10).

Ne connaissant rien des paramètres (E_i, τ_i) et du nombre de branches n_b du modèle de Maxwell, on utilise alors la méthode des moindres carrés, en minimisant une fonction dépendant de la différence au carré entre la mesure et l'identification :

$$J = \sum_{j=1}^m \left[\left(\hat{R}_{p_j} - \hat{r}_{p_j} \right)^2 \right] \quad (4.12)$$

où m est le nombre de points de calcul choisis.

Le minimum de la fonction J fournit les paramètres E_i, τ_i et n_b optimaux pour représenter le comportement visco-élastique dans l'espace temporel connaissant le comportement dans l'espace de Laplace–Carson.

Dans cette étude nous choisirons cette dernière méthode, car le comportement de nos nano-composites ne permet d'appliquer dans de bonnes conditions la méthode directe et nous souhaitons nous affranchir du problème de choix des points de calcul. Les puissances

de calculs disponibles actuellement permettent de mettre en œuvre la méthode des données multiples avec des temps de calculs raisonnables.

4.2.3 Démarche

La matrice sera considérée visco-élastique tandis que le nano-renfort sera purement élastique. Considéré le comportement de la matrice comme visco-élastique implique que le comportement de l'inclusion représentant un empilement de sandwiches aura un comportement visco-élastique. Comme présenté précédemment, le comportement de la matrice sera identifié en utilisant un schéma de Maxwell généralisé. Pour cela on identifie un jeu de paramètres (E_i, τ_i) à partir des données expérimentales de la matrices (E'_0, E''_0) . La méthode des moindres carrés est alors utilisée afin de trouver le minimum d'une fonction objectif, J_1 (Équation 4.14), qui dépend du nombre de branches (n_b), des couples (E_i, τ_i) et du module E_e du modèle de Maxwell généralisé. Afin que l'identification ne prenne pas uniquement en compte l'évolution du module E' , on utilise la méthode de centrage-réduction (Équation 4.13) nous permettant d'exprimer (E'_0, E''_0) tel que les deux grandeurs soient comparables lors de l'identification.

$$X^{cr} = \frac{X - \bar{X}}{\sigma} \quad (4.13)$$

X^{cr} est la variable centrée-réduite. \bar{X} est la moyenne arithmétique, dans notre cas il s'agit de la moyenne de E'_0 ou E''_0 sur l'ensemble des points de mesure w_i . σ est l'écart type des données, de E'_0 ou E''_0 sur l'ensemble des points de mesure w_i . On notera dans la suite $E_0^{'cr}$ et $E_0^{''cr}$ les valeurs expérimentales centrées-réduites.

On utilise ensuite un algorithme d'optimisation sous contrainte non-linéaire implémenté dans Matlab (*fmincon*) avec 1000 tirages aléatoires des valeurs de départ des couples (E_i, τ_i) . Cette résolution est faite pour différentes valeurs de n_b (compris entre 1 et 10) ce qui permet de trouver l'optimum du nombre de branches décrivant le comportement du matériau. La fonction objectif que l'on va chercher à minimiser est :

$$J_1 = \sum_{w_i} \left[(E_0^{'cr}(w_i) - E_{fit}^{'cr}(w_i))^2 + (E_0^{''cr}(w_i) - E_{fit}^{''cr}(w_i))^2 \right] \quad (4.14)$$

Cet algorithme (Algorithme 1) nous permet de déterminer les couples (E_i, τ_i) qui décriront le comportement visco-élastique de la matrice polymère. On peut ainsi calculer les modules $\hat{E}_{p_i}^0$ dans l'espace de Laplace-Carson aux points de calcul p_i choisis. En supposant le coefficient de poisson indépendant du temps ($\hat{\nu} = \nu$), on peut calculer les tenseurs de rigidité de la matrice aux points de calcul $\hat{C}_{p_i}^0$.

input : $(E_0^{'cr}(w_i), E_0^{''cr}(w_i))$

for $n_b \leftarrow 1$ **to** 15 **do**

for $j \leftarrow 1$ **to** 1000 **do**

 Tirage aléatoire des paramètres de départ : E_e et (E_i, τ_i) ;

 Utilisation de la fonction *fmincon*;

return $\min_{E_i, \tau_i} (J_1(n_b))$;

end

$\min_{n_b} (J_1)$;

end

output : Paramètres optimaux $(n_b, E_e, (E_i, \tau_i))$

Algorithme 1 : Algorithme d'identification des paramètres du modèle de Maxwell

En considérant que les nano-plaquettes ont un comportement élastique indépendant du temps, $\hat{\mathbb{C}}^{MMT} = \mathbb{C}^{MMT}$, on peut appliquer la combinaison des modèles d'homogénéisation comme cela a été fait dans le cas de l'élasticité. On obtient alors un tenseur de rigidité homogénéisé pour chacun des points de calcul choisis ; $\hat{\mathbb{C}}_{p_i}^{hom}$.

De ces tenseurs homogénéisés, on peut déduire les modules d'élasticité équivalents¹ homogénéisés, $\hat{E}_{p_i}^{hom}$. Il faut maintenant exprimer ce module en fonction du temps sous la forme d'un module de perte et d'un module de conservation. En considérant que le comportement du milieu homogénéisé obéit à un modèle de Maxwell généralisé, l'identification des paramètres sera faite avec la méthode précédemment détaillée. Cependant, dans le cas présent, n'ayant la comparaison qu'entre une seule mesure et l'identification, la méthode de centrage-réduction ne sera pas nécessaire. On cherchera le minimum de la fonction objectif, J_2 (Équation 4.15), en fonction du nombre de branches n_b , des paramètres (E_i, τ_i) et de E_e en utilisant la fonction *fmincon* de Matlab.

$$J_2 = \sum_{p_i} \left[\left(\hat{E}_{p_i}^{hom} - \hat{E}_{fit}(p_i) \right)^2 \right] \quad (4.15)$$

A partir des couples (E_i, τ_i) décrivant le comportement homogénéisé, on peut finalement exprimer les modules de perte et de conservation, (E'_{hom}, E''_{hom}) , sur la gamme de fréquences souhaitée.

La démarche complète de calcul dans le cas d'un nano-composite est décrite dans la figure 4.3. Ce graphe détaille les différentes étapes effectuées pour obtenir les modules de perte et de conservation du nano-composite en partant des propriétés expérimentales de la matrice.

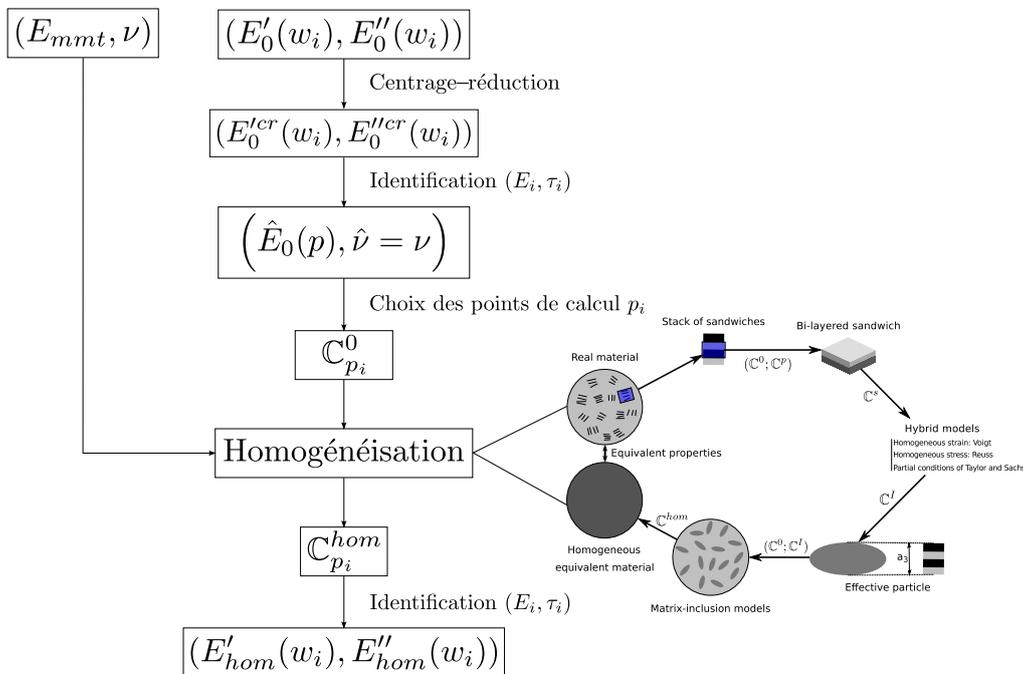


Figure 4.3 – Schéma de la démarche utilisée lors de la modélisation du comportement visco-élastique des nano-composites.

1. Modules élastiques dans l'espace de Laplace-Carson

4.3 Confrontation aux données expérimentales en visco-élasticité

L'objectif de cette partie est de confronter les résultats d'homogénéisation de nano-composites en considérant un comportement visco-élastique aux comportements déterminés expérimentalement. Les propriétés morphologiques, a_3 et d , sont celles décrivant la micro-structure des matériaux (Figure 4.3). Seuls les résultats sur certains composites de l'étude seront présentés afin de ne pas surcharger le propos, l'ensemble des calculs effectués est présenté en Annexe E.1. Les essais présentés au Chapitre 2 ont montré que dans le cas de nos matériaux, l'effet visco-élastique ne devenait intéressant qu'à une température proche de la température de transition vitreuse. Ainsi nous considérerons ici les essais à 50 °C pour le PLA et à 120 °C pour le PC.

4.3.1 Identification du comportement de la matrice

Comme cela a été expliqué précédemment, la première étape de cette homogénéisation est la recherche des paramètres du modèle de Maxwell qui vont décrire au mieux le comportement de la matrice seule. Les deux matrices polymères de cette étude, le poly(acide lactique) et le polycarbonate, ayant des comportements visco-élastiques différents, les démarches d'identification seront développées distinctement pour chacune d'entre elles dans la suite de ce paragraphe. En effet, le PLA étant semi-cristallin, la phase cristalline pourra évoluer et avoir une influence sur le comportement des nano-composites conduisant à faire des interprétations différentes pour chacune de ces deux matrices polymères. Dans le cas de la matrice PLA, l'identification a été faite sur toute la gamme de fréquences du test DMA (0,01 Hz à 80 Hz). Lors de cette identification, l'objectif est de minimiser la fonction J_1 (Équation 4.14). Dans le cas du PLA, J_1 atteint un minimum pour $n_b=8$ (Figure 4.4), on obtient ainsi un jeu de dix-sept paramètres, E_e et (E_i, τ_i) , qui vont permettre de décrire le comportement de la matrice seule sur la gamme de fréquences considérée (Figures 4.5a et 4.5b).

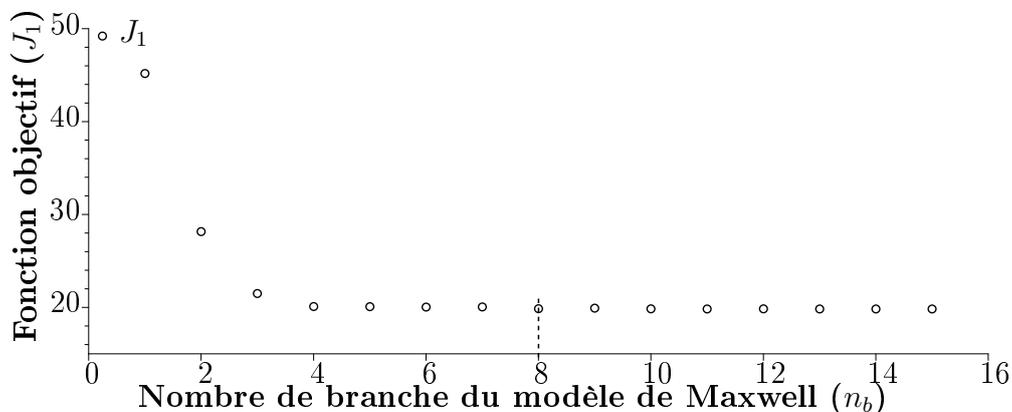
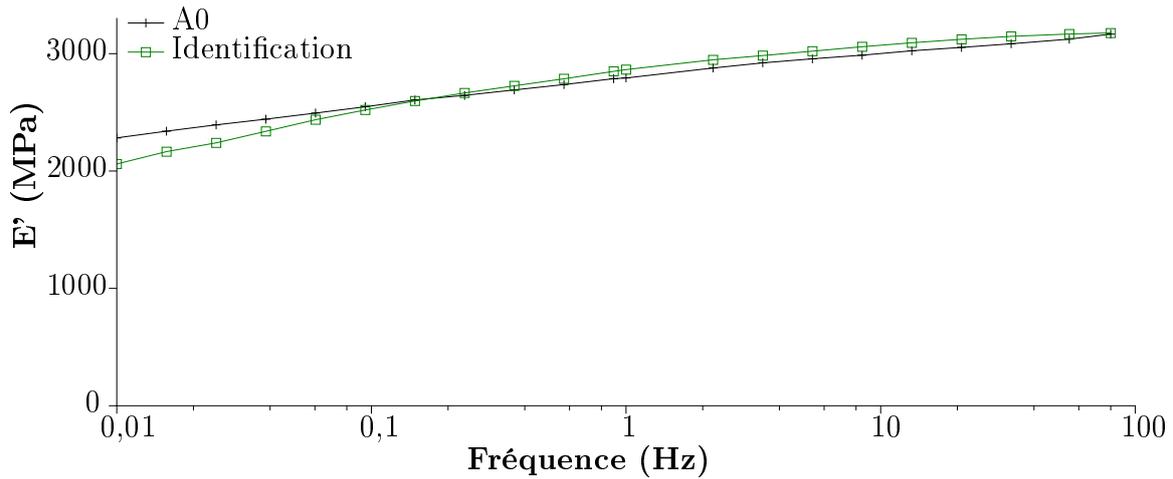
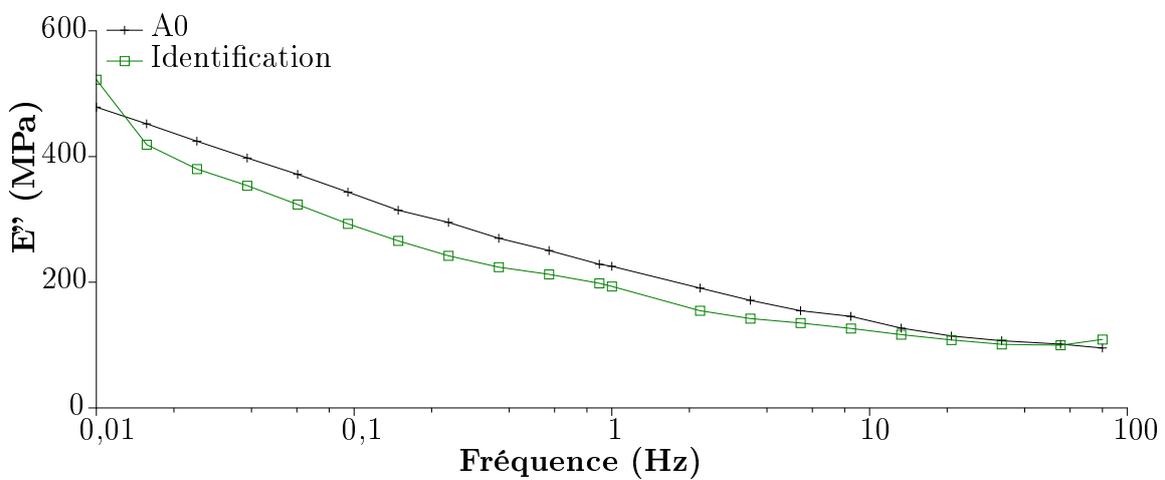


Figure 4.4 – Fonction objectif, J_1 , en fonction du nombre de branche, n_b , du modèle de Maxwell.



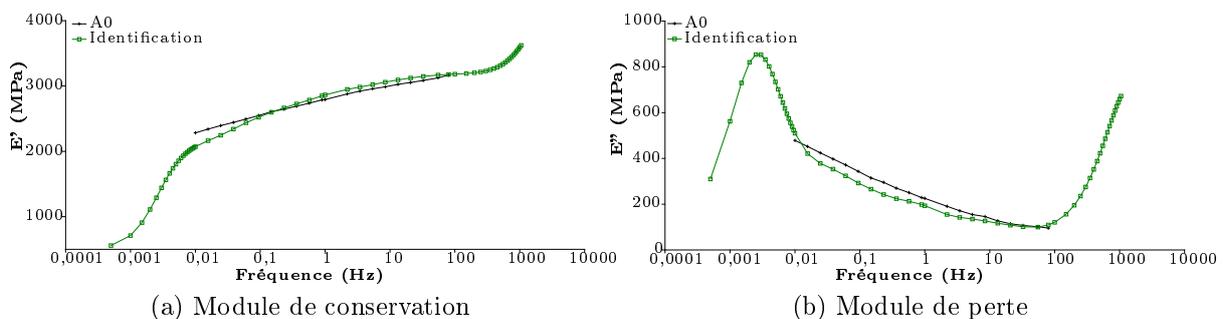
(a) Module de conservation



(b) Module de perte

Figure 4.5 – Comparaison des modules de perte et de conservation entre le modèle de Maxwell (identifié) et les données expérimentales du grade A0 à 50 °C.

Dans le cas où l'on veut changer de gamme de fréquences, les paramètres identifiés pourraient ne plus représenter le comportement (Figures 4.6a et 4.6b). Afin de s'assurer d'avoir le bon comportement, il est alors nécessaire de faire un nouvel essai de DMA sur la gamme de fréquences souhaitée puis une nouvelle identification. Les calculs d'homogénéisation faits ici seront donc restreints à la gamme de fréquences des essais DMA réalisés (0,01-80 Hz).



(a) Module de conservation

(b) Module de perte

Figure 4.6 – Calcul des modules de perte et de conservation du modèle de Maxwell sur une gamme de fréquences plus large que celle utilisée pour l'identification.

Dans le cas du PC, l'identification sur la gamme complète de fréquence de l'essai DMA ne fonctionne pas. En effet, on constate que les modules (E' , E'') du modèle de Maxwell ne reproduisent pas le comportement visco-élastique observé expérimentalement (Figures 4.7a et 4.7b). Afin de palier à ce problème numérique, nous avons choisi de découper la plage de fréquences en trois parties :

- 0,01-0,15 Hz
- 0,23-8,4 Hz
- 13,2-80 Hz

Une identification distincte sera réalisée pour chacune de ces gammes. Ce découpage a été fait de façon à ce que sur une plage, les variations des modules soient reproductibles à l'aide d'un modèle de Maxwell tout en limitant le nombre de découpages.

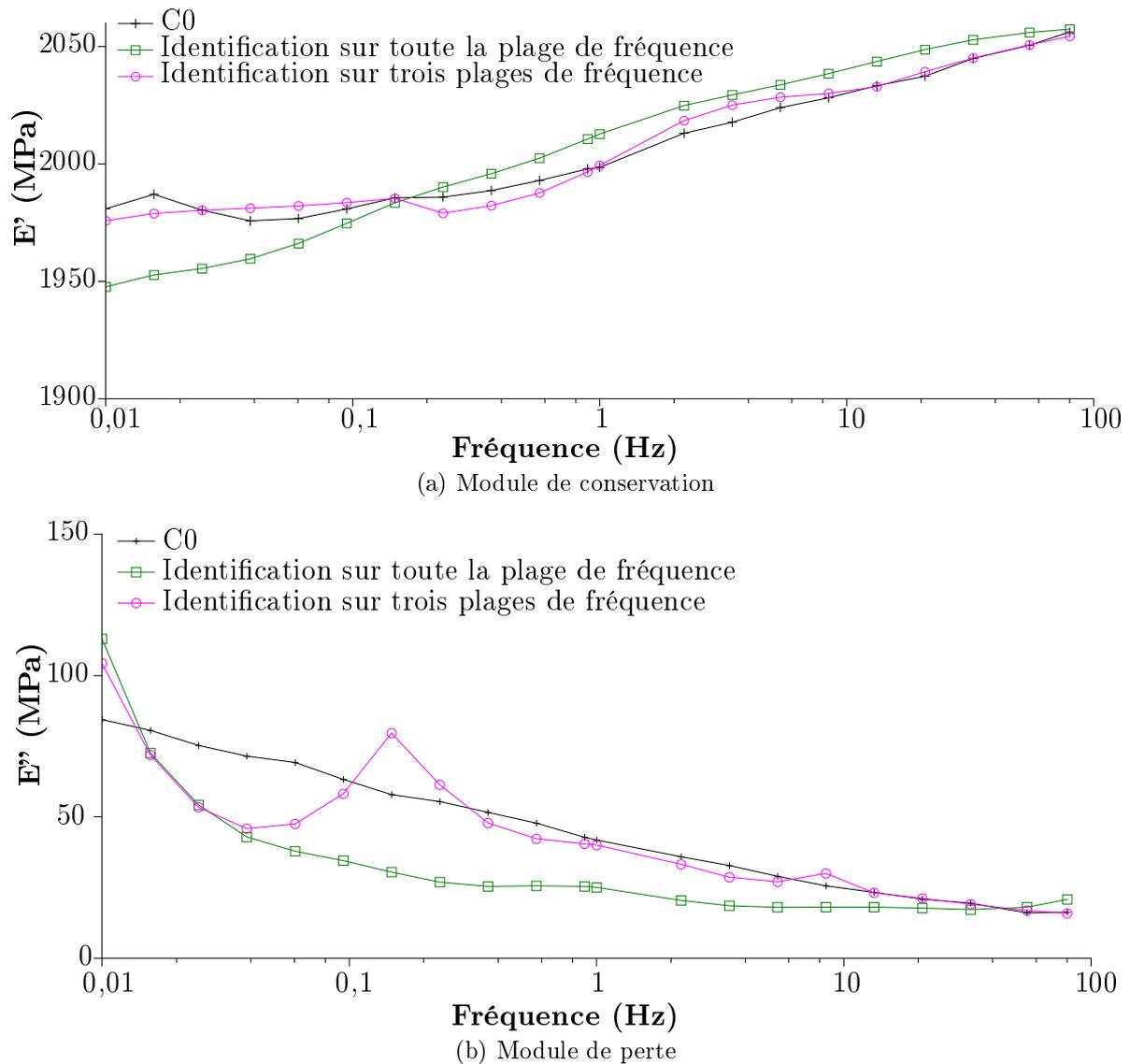


Figure 4.7 – Comparaison des modules de perte et de conservation entre les modèles de Maxwell identifiés, sur une ou plusieurs plages, et les données expérimentales du grade C0 à 120 °C.

Le modèle de Maxwell généralisé reproduit fidèlement le comportement visco-élastique de la matrice sur les deux dernières plages (0,23-8,4 Hz et 13,2-80 Hz). Cependant, le modèle identifié sur la première plage (0,01-0,15 Hz) ne permet pas de retrouver l'évolution

du module de perte (Figure 4.7b). Nous avons donc une modélisation du comportement visco-élastique de la matrice PC convenable sur la plage de fréquence 0,23-80 Hz. Pour la matrice PC, le modèle de Maxwell ayant été identifié sur la plage de fréquences (0,23-80 Hz), la modélisation du comportement des nano-composites à base de polycarbonate sera donc limitée à la plage 0,23-80 Hz.

Une fois l'identification des paramètres du modèle de Maxwell réalisée, le comportement de la matrice dans l'espace de Laplace–Carson est connu (Équation 4.10). On peut alors tracer ce comportement en fonction de p (courbes A0 et C0² Figure 4.8). Malgré une identification sur deux plages quasiment continue dans l'espace temporel, l'évolution du module $\hat{E}_0(p)$ du polycarbonate est continue.

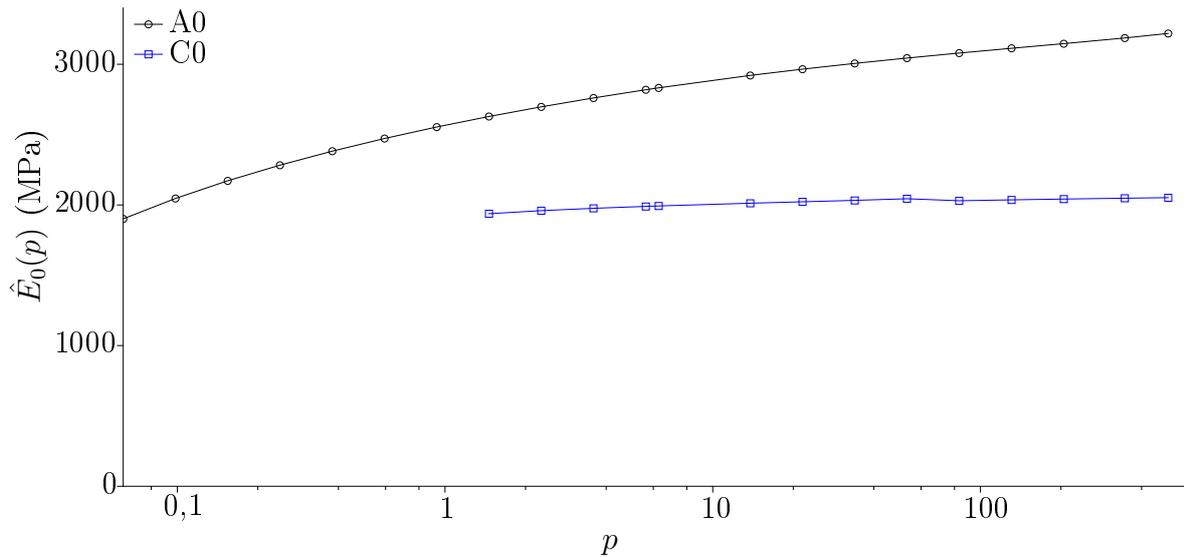


Figure 4.8 – Module complexe dans l'espace de Laplace–Carson des grades A0 (PLA) et C0 (PC).

4.3.2 Prédictions du comportement des nano-composites

À partir du module $\hat{E}_0(p)$ et en considérant que le coefficient de poisson de la matrice est indépendant du temps, on peut déterminer le tenseur de rigidité de la matrice dans l'espace de Laplace–Carson, $\hat{C}_0(p)$. Afin que l'identification soit robuste, il est important que la gamme de p considérée soit suffisamment large. En effet, il faut que sur cette gamme les variations du module $\hat{E}^{hom}(p)$ soient non-négligeables. Pour cela nous avons choisi les p_i tel que $p_i = w_i$, cela nous permet d'avoir une plage suffisamment large pour obtenir une identification robuste. Le modèle d'homogénéisation présenté à la figure 3.7 est ensuite appliqué à chacun de ces points p_i . On obtient alors une matrice homogénéisée dont on peut déduire un module, $\hat{E}_{p_i}^{hom}$. Considérant les modules $\hat{E}_{p_i}^{hom}$, il faut faire une nouvelle identification en utilisant la fonction objectif J_2 (Équation 4.15). On cherche le nombre de branches, n_b , du modèle de Maxwell et ses paramètres (E_i, τ_i) minimisant J_2 . On peut alors comparer la mesure faite en DMA sur les nano-composites avec les propriétés estimées par les modèles. Nous présenterons également lors de ces homogénéisations le module complexe E^* . Ce module, plus adapté aux besoins de l'ingénieur, permet de rendre compte

2. A0 est la référence du poly(acide lactique) seul et C0 est la référence du polycarbonate seul

du comportement élastique et visco-élastique. Il est défini à partir de la déformation et de la contrainte :

$$E^*(w) = E' + i.E'' \quad (4.16)$$

où E' , module de conservation, est la partie réelle de $E^*(w)$ et E'' , module de conservation, sa partie imaginaire.

Nous nous intéresserons à la norme de ce module :

$$E^* = ||E^*(w)|| = \sqrt{E'^2 + E''^2} \quad (4.17)$$

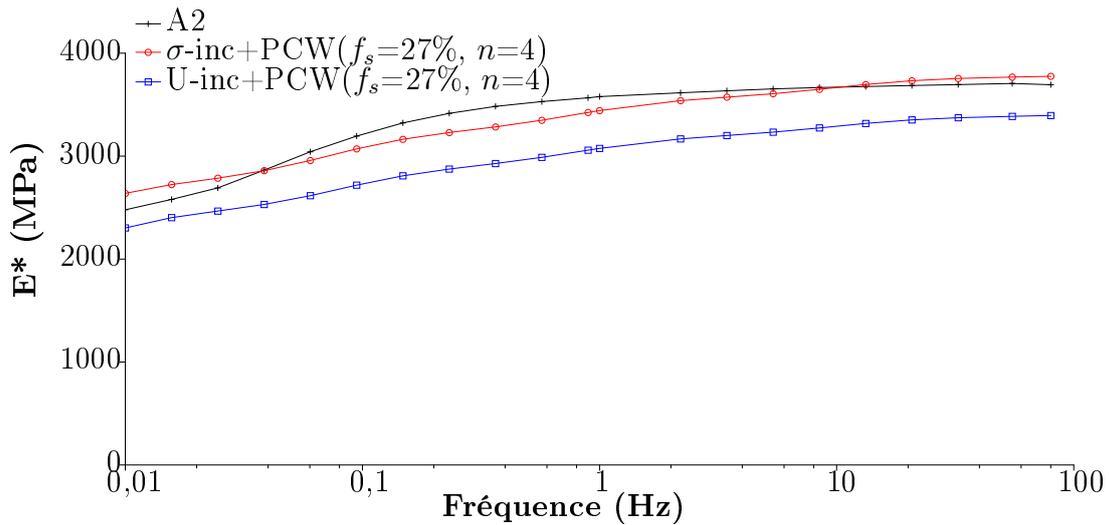
Ce module permet de mettre en évidence le comportement visco-élastique à l'aide d'une seule variable. On s'intéressera donc dans la suite de cette étude aux différents modules calculables (E^* , E' et E''). Le module complexe permettra de mettre en évidence la capacité des modèles à rendre compte du comportement visco-élastique de façon globale. Le calcul des modules de conservation et de perte permet d'aller plus loin dans l'analyse, en mettant en évidence la possibilité de représenter de manière précise le comportement des nano-composites. De plus, les modules de conservation et de perte ont un sens physique permettant de faire des liens avec les observations micro-structurales faites dans la Partie I.

Dans le cas du PLA, l'identification est faite sur l'ensemble des modules $\hat{E}_{p_i}^{hom}$. La qualité de l'identification va dépendre du taux de charges. En effet, les valeurs du module de perte E'' sont plus faibles pour de faibles taux de charge ce qui, malgré une identification sur $\hat{E}^{hom}(p)$, rend difficile sa détection. Les calculs d'homogénéisation réalisés dans cette partie utiliseront les mêmes paramètres morphologiques que ceux considérés pour l'homogénéisation du comportement élastique (Chapitre 3). Ces paramètres ont été mis en évidence à l'aide d'observations directes et indirectes (Chapitre 1). On présentera indifféremment les grades A et B dans cette partie puisque leurs comportements et les identifications nous mènent aux mêmes conclusions. Les grades de matériaux qui n'apparaissent pas dans le corps du texte sont présentés en Annexe E.1.

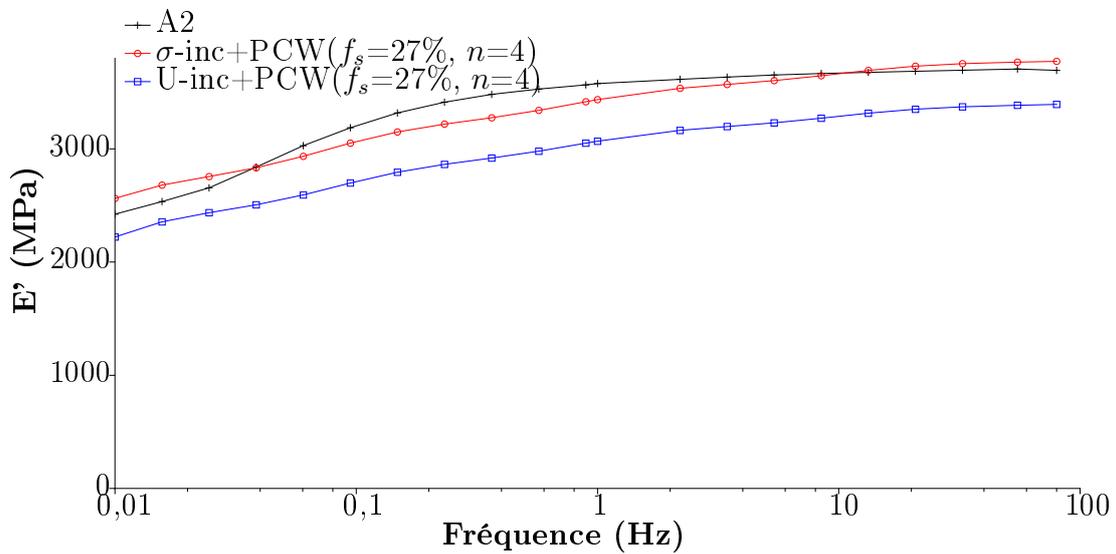
Dans le cas de taux de charges faibles (nano-composites A2 et B3), on constate que les modèles permettent de suivre la tendance du module E^* (Figures 4.9a et 4.10a). La combinaison du modèle σ -inclusion avec la borne de PCW, qui donne en élasticité les propriétés supérieures de l'encadrement des données expérimentales (Chapitre 3), fournit une bonne estimation du module expérimental. Le comportement expérimental en hautes et basses fréquences présente deux plateaux, dans ces zones, l'utilisation de σ et U-inclusion en combinaison avec PCW permet d'encadrer les propriétés mesurées même si la combinaison de σ -inclusion avec la borne de PCW fournit une meilleure estimation.

Si on s'intéresse aux propriétés visco-élastiques au travers des modules de conservation E' et de perte E'' , on constate que les conclusions faites pour E^* sont valables pour E' (Figures 4.9b et 4.10b). En effet, de par sa définition (Équation 4.17) et la différence d'ordre de grandeur entre E' et E'' , le module complexe est surtout influencé par E' . De plus, les modèles rendent compte de l'évolution du module de perte (Figures 4.9c et 4.10c) sans permettre d'encadrer ou de donner une estimation précise de la valeur de ce module.

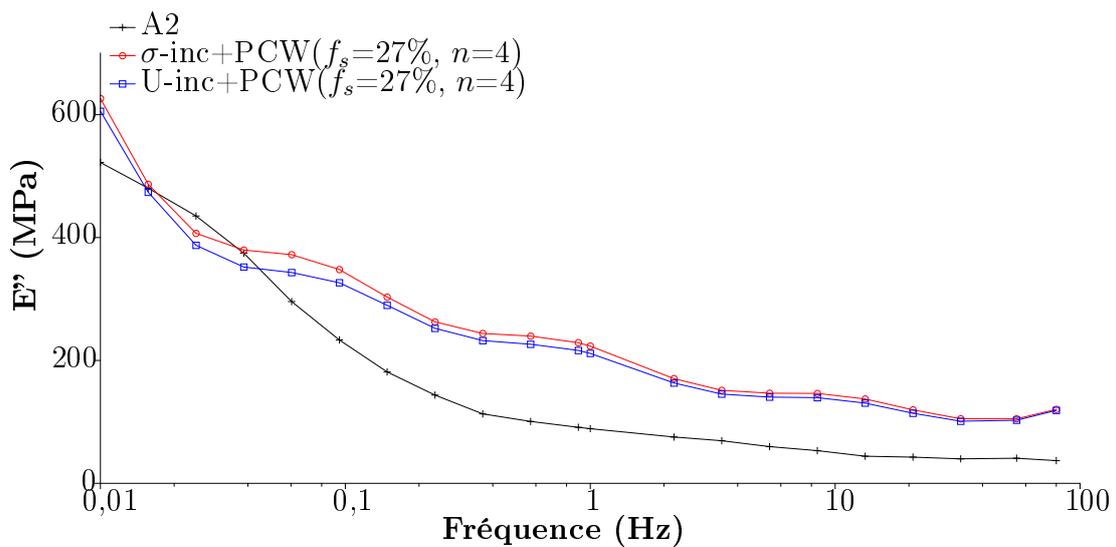
En considérant un comportement visco-élastique, les modèles ont donc permis de différencier une composante réelle, module de conservation, E' et une composante imaginaire, module de perte, E'' . Cependant, le module de perte obtenu par l'homogénéisation sur-estime le module expérimental, surtout en haute fréquence. Les modèles ne permettent pas, pour de faible taux de charges, de tenir compte de la baisse de mobilité en haute fréquence que l'on a observé expérimentalement au Chapitre 2.



(a) Module complexe

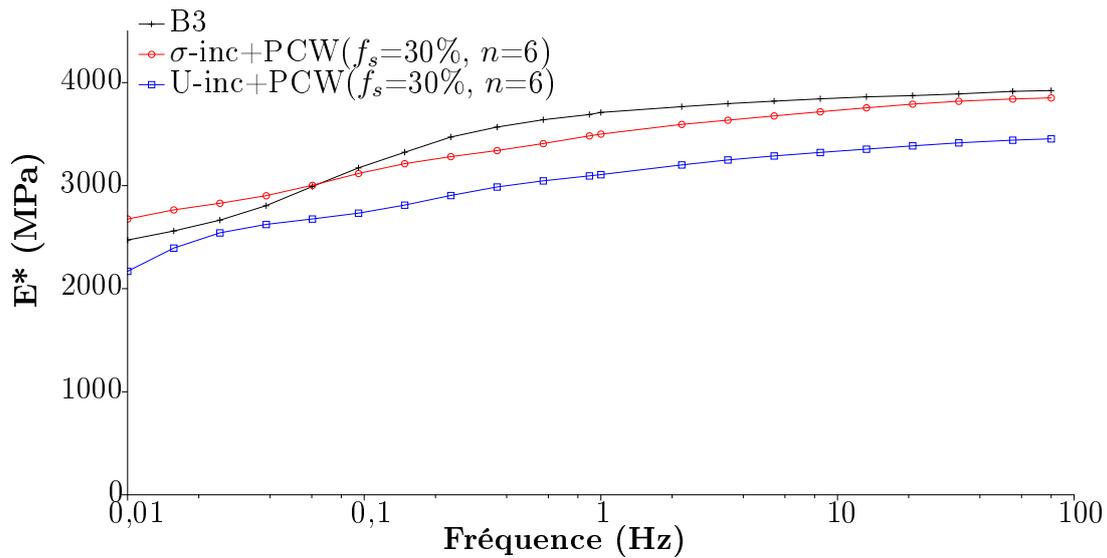


(b) Module de conservation

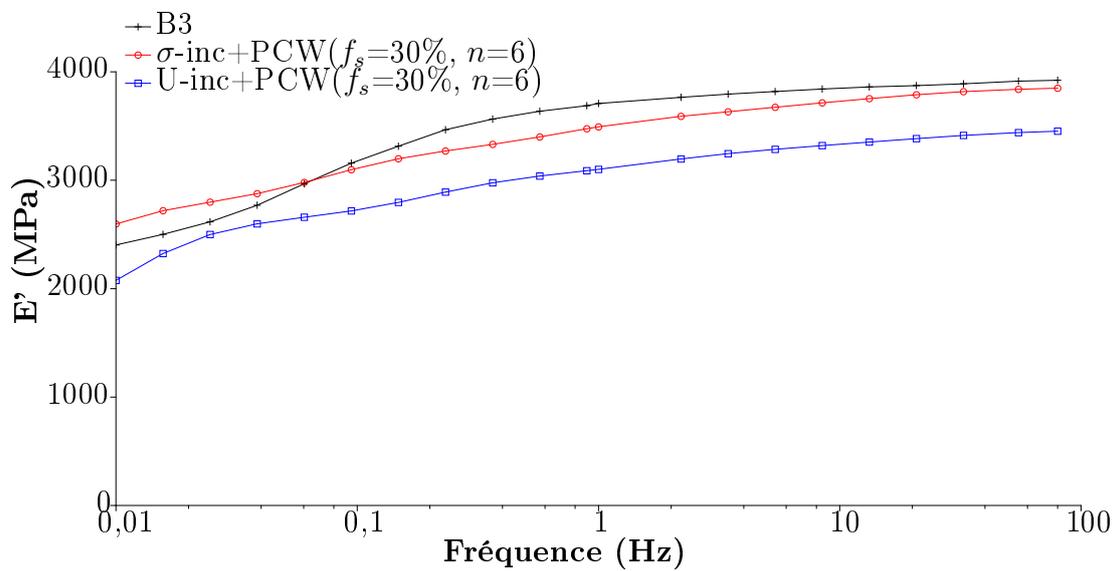


(c) Module de perte

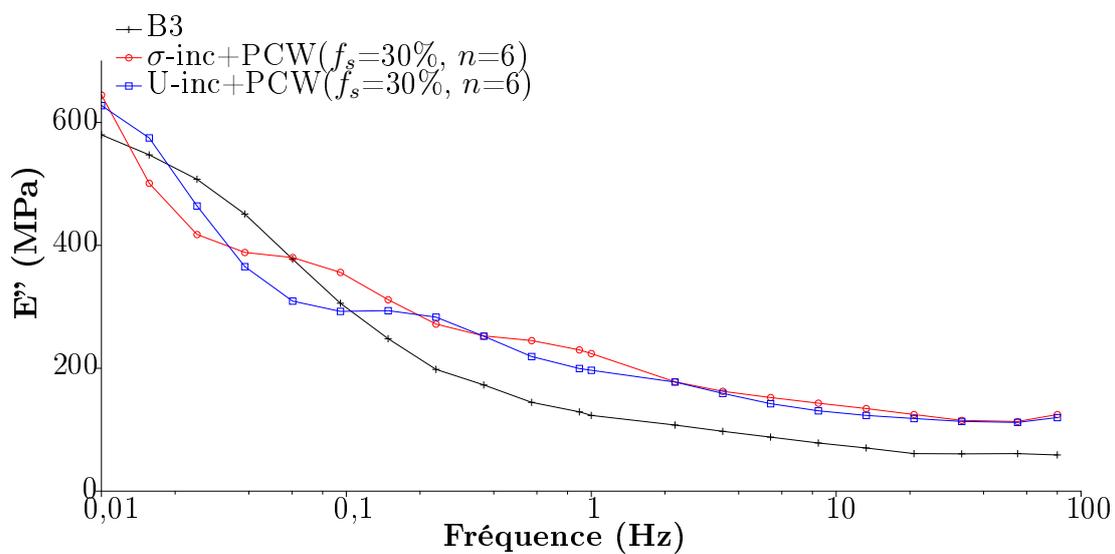
Figure 4.9 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade A2.



(a) Module complexe



(b) Module de conservation



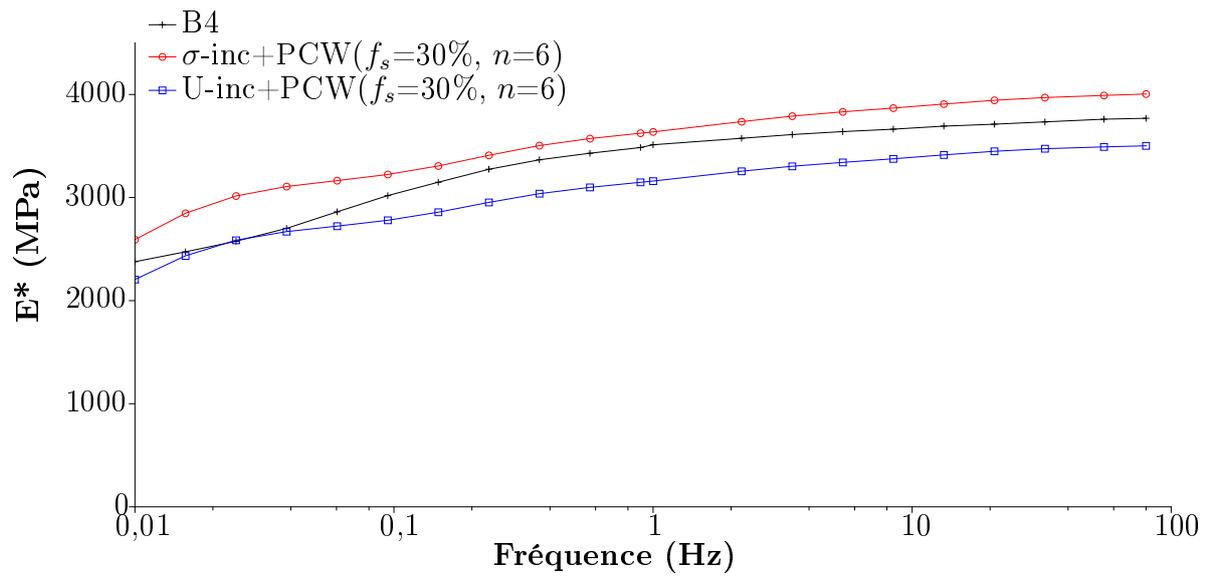
(c) Module de perte

Figure 4.10 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade B3.

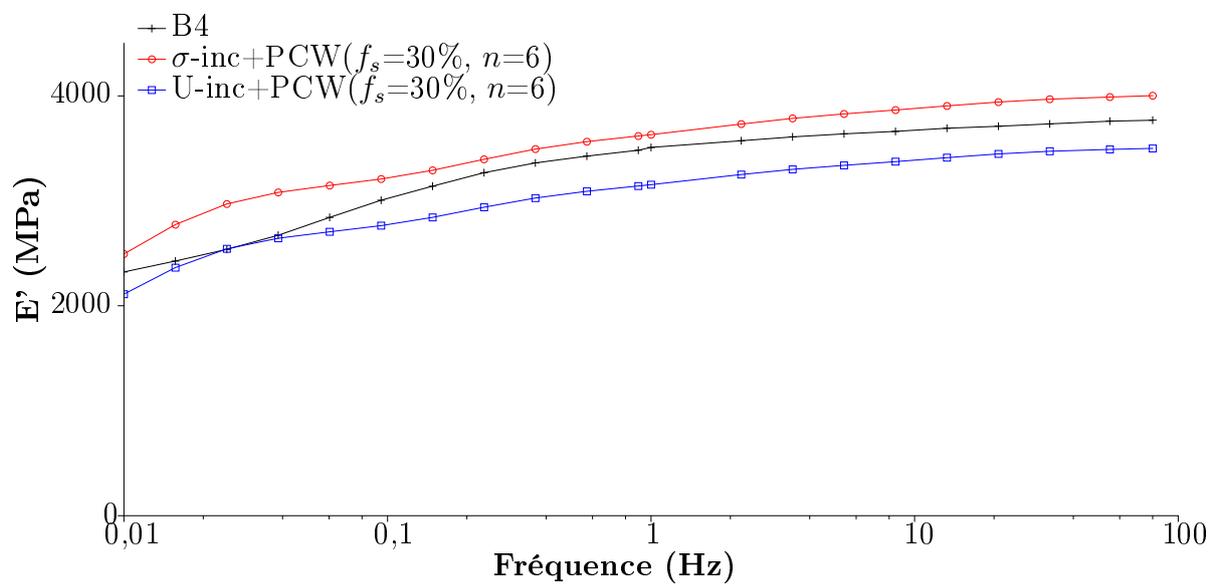
Lorsque le taux de charges augmente, les variations du module complexe E^* sont plus importantes mais la zone de transition est moins prononcée (Figures 4.11a et 4.12a). Les modèles, σ - et U-inclusion combinés au modèle de PCW permettent alors d'encadrer les propriétés E^* sur l'ensemble de la gamme de fréquences considérée. Ainsi les modèles suivent la tendance de E^* tout en donnant un encadrement assez fin de ce module.

Si on décompose le module E^* sur ces composantes réelle E' et imaginaire E'' , on remarque que les modèles fournissent une bonne estimation. En effet, le module de conservation expérimental est reproduit par les modèles (Figures 4.11b et 4.12b). De plus si on considère le module de perte, les estimations suivent la tendance du module expérimental (Figures 4.11c et 4.12c). On a alors une très bonne estimation du comportement visco-élastique.

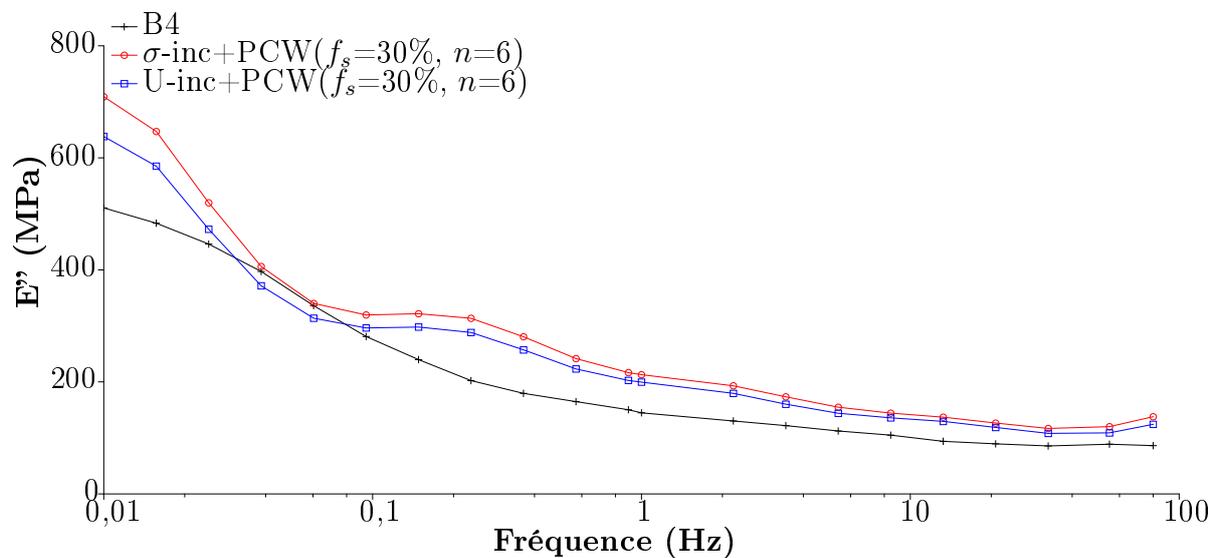
Dans le cas de l'élasticité, la combinaison de σ -inclusion et de PCW donne la valeur supérieure de l'encadrement du module de Young (Chapitre 3). En visco-élasticité, la meilleure estimation du comportement des matériaux à base de PLA est aussi fournit par la combinaison de σ -inclusion avec PCW. Ce résultat est en accord avec les observations faites au Chapitre 1 car dans le cas des grades A et B, les nano-plaquettes sont mieux dispersées que dans le grade C et doivent conduire à de meilleures propriétés mécaniques.



(a) Module complexe

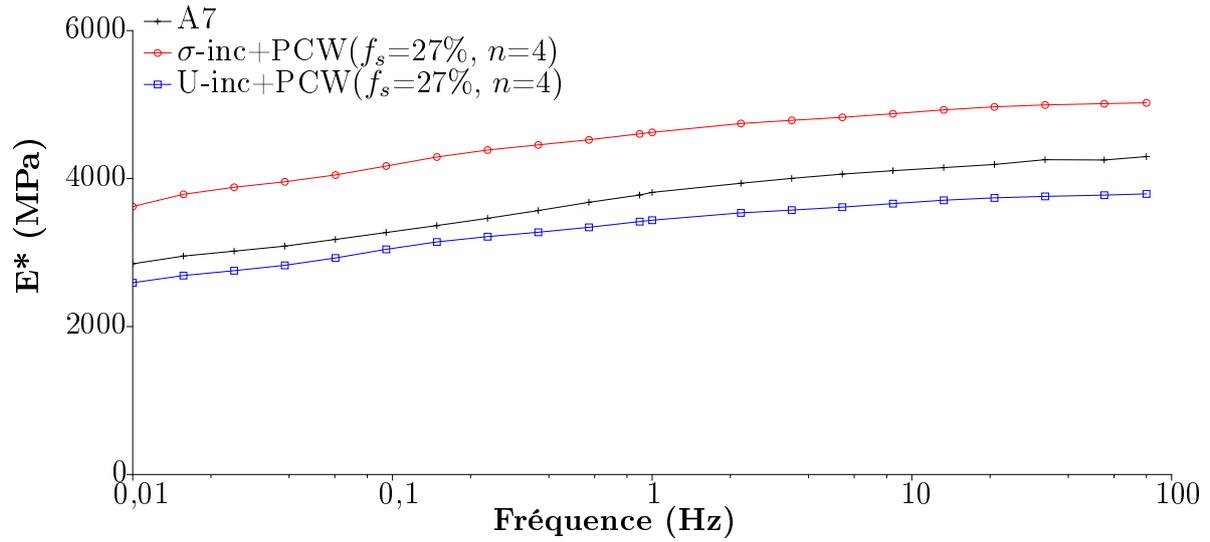


(b) Module de conservation

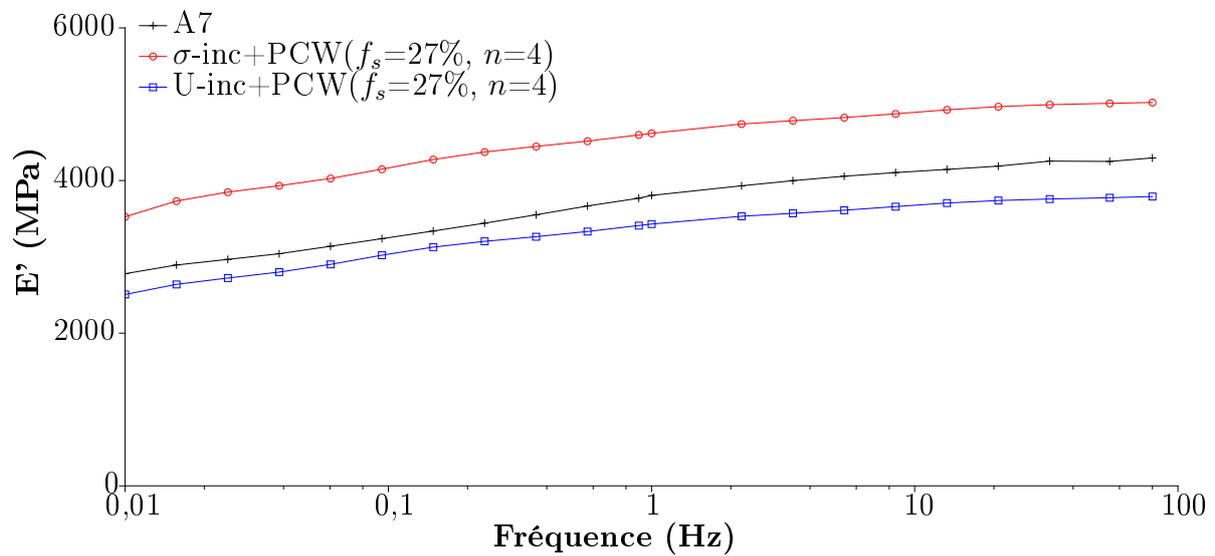


(c) Module de perte

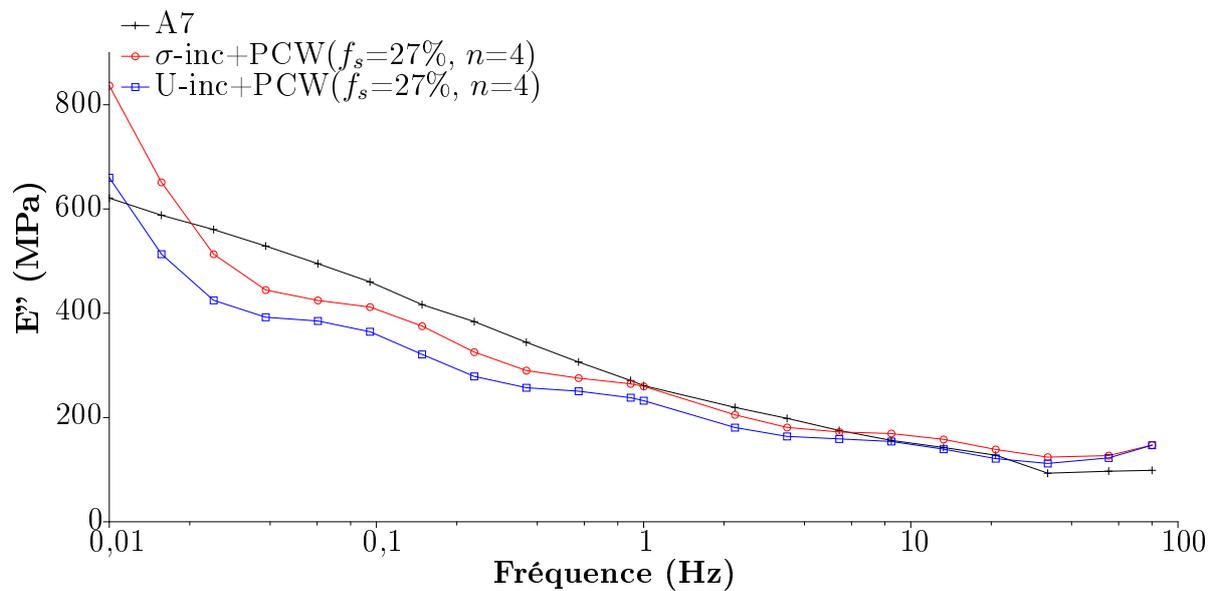
Figure 4.11 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade B4.



(a) Module complexe



(b) Module de conservation



(c) Module de perte

Figure 4.12 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés avec les données expérimentales du grade A7.

Le comportement visco-élastique du PC est assez différent de celui du PLA. On a vu que l'identification a dû être réalisée uniquement sur une partie des fréquences de l'essai de DMA, en scindant en deux la gamme considérée. Malgré cela l'évolution du module $\hat{E}(p)$ du PC était continu sur l'ensemble des p_i considérés (Figure 4.8). Partant de ce constat et afin de réduire les temps de calculs, on fait une première identification des paramètres du modèle de Maxwell sur $\hat{E}_{p_i}^{hom}$ en considérant l'ensemble des p_i ([1, 46; 502]). Les modèles permettent alors de rendre compte de l'évolution de E^* (Figure 4.13a).

Dans le cas du PC, on constate que le modèle U-inclusion combiné au modèle de PCW donne la meilleure estimation. L'utilisation de U-inclusion avec PCW donnait, dans le cas de l'élasticité (Chapitre 3), la valeur inférieure de l'encadrement (Figure 4.13b). Or, les observations faites au Chapitre 1 (TEM), ont montré que de tous les grades (A, B et C), le grade C possédait les empilements les plus grands. La taille de ces empilements indique une moins bonne dispersion des nano-plaquettes et donc probablement des propriétés mécaniques macroscopiques moins intéressantes. Il est donc normale que l'utilisation de U-inclusion avec PCW fournisse la meilleure estimation.

Si on décompose le comportement homogénéisé pour observer les modules de conservation et de perte, le module de conservation est bien estimé à l'aide de la combinaison U-inclusion et PCW (Figure 4.13b). Cependant, l'estimation du module de perte dans le cadre de cette identification, sous-estime les valeurs et ne permet pas de retrouver la tendance de ce module (Figure 4.13c) ce qui pourrait alerter sur l'identification du comportement visco-élastique seulement à partir de la norme du module complexe E^* .

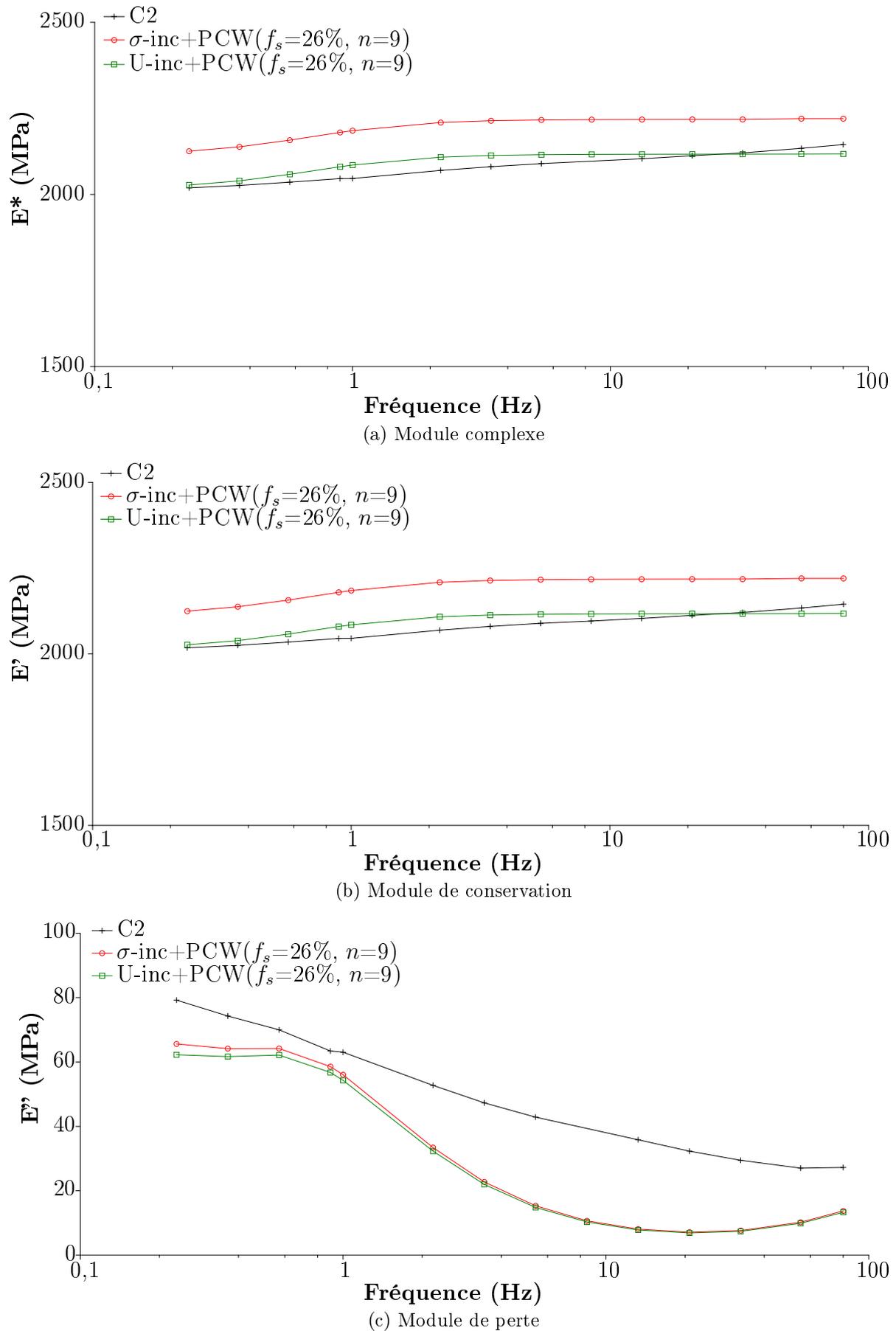


Figure 4.13 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de p_i complète avec les données expérimentales du grade C2.

Afin d'améliorer les estimations du comportement visco-élastique, essentiellement E'' , nous allons adopter la même philosophie que pour l'identification du comportement de la matrice du polycarbonate (Figure 4.7). Ainsi, on réalise deux identifications sur chacune des plages où ont été calculés les modules $\hat{E}_{p_i}^{hom}$:

- $p \in [1, 46; 53]$
- $p \in [83; 502]$

Dans ces conditions d'identification, on améliore les estimations des modules E^* (Figures 4.14a et 4.15a) et E' (Figures 4.14b et 4.15b). Mais cette identification permet surtout une meilleure estimation de module de perte E'' (Figures 4.14c et 4.15c). En effet, les modèles permettent, dans ces conditions, de retrouver la tendance du module de perte tout en ayant une bonne estimation des valeurs de ce module. Dans le cas du PC nano-renforcé, on a constaté dans le Chapitre 2 que l'évolution des propriétés mesurées sur la gamme de fréquences des essais DMA est beaucoup plus linéaire que dans le cas des grades A et B. La qualité de l'estimation des modules E^* , E' et E'' est donc indépendante du taux de nano-plaquettes (Figures 4.14 et 4.15).

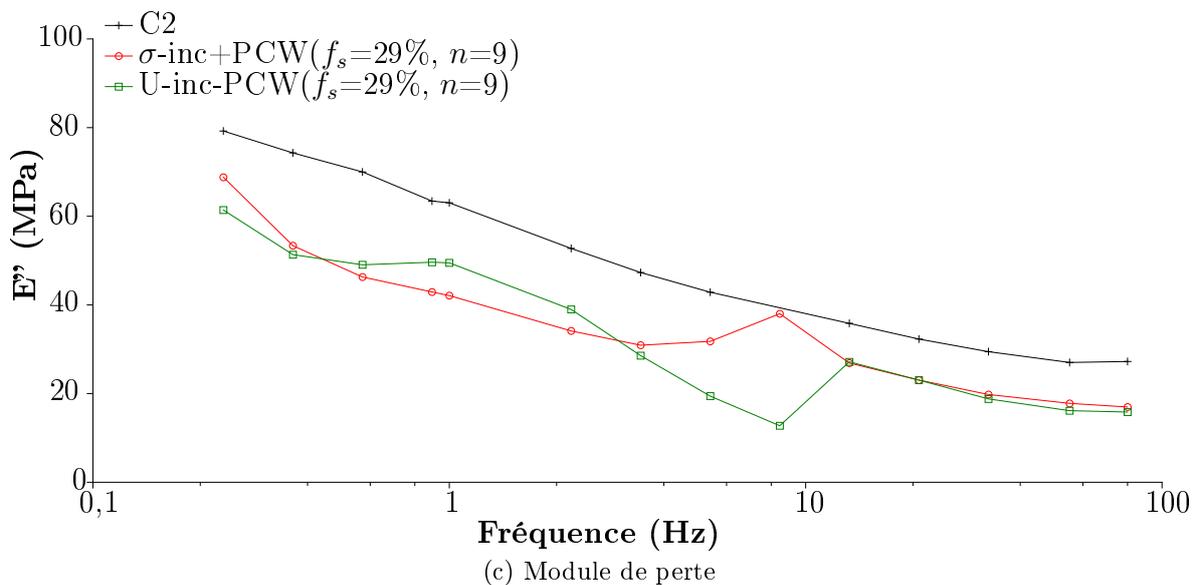
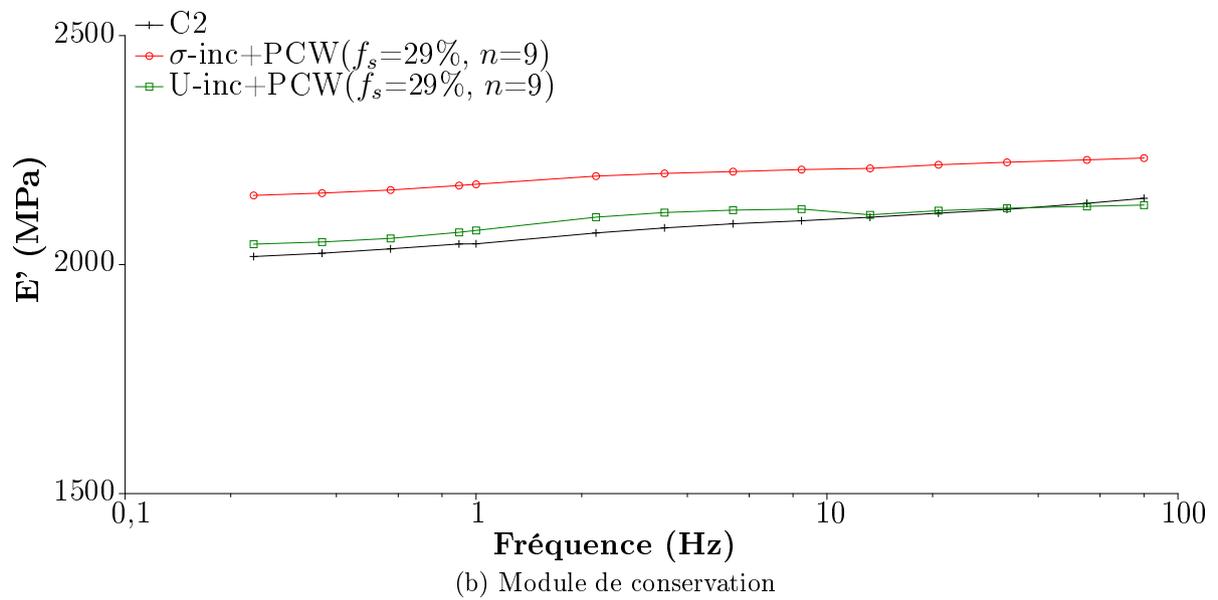
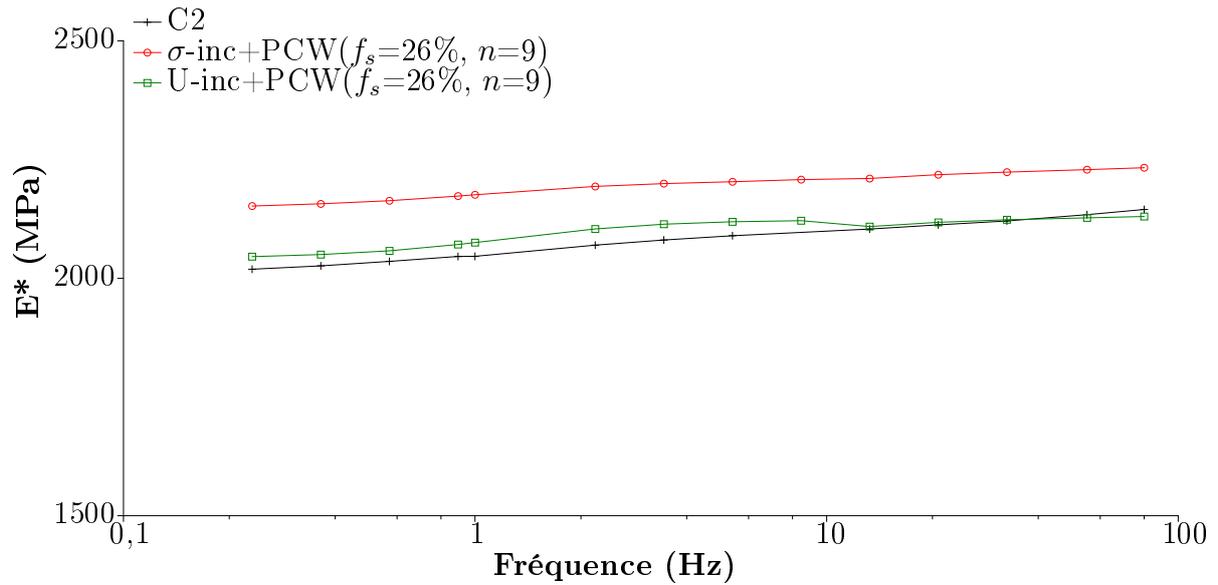


Figure 4.14 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de p_i scindée en deux avec les données expérimentales du grade C2.

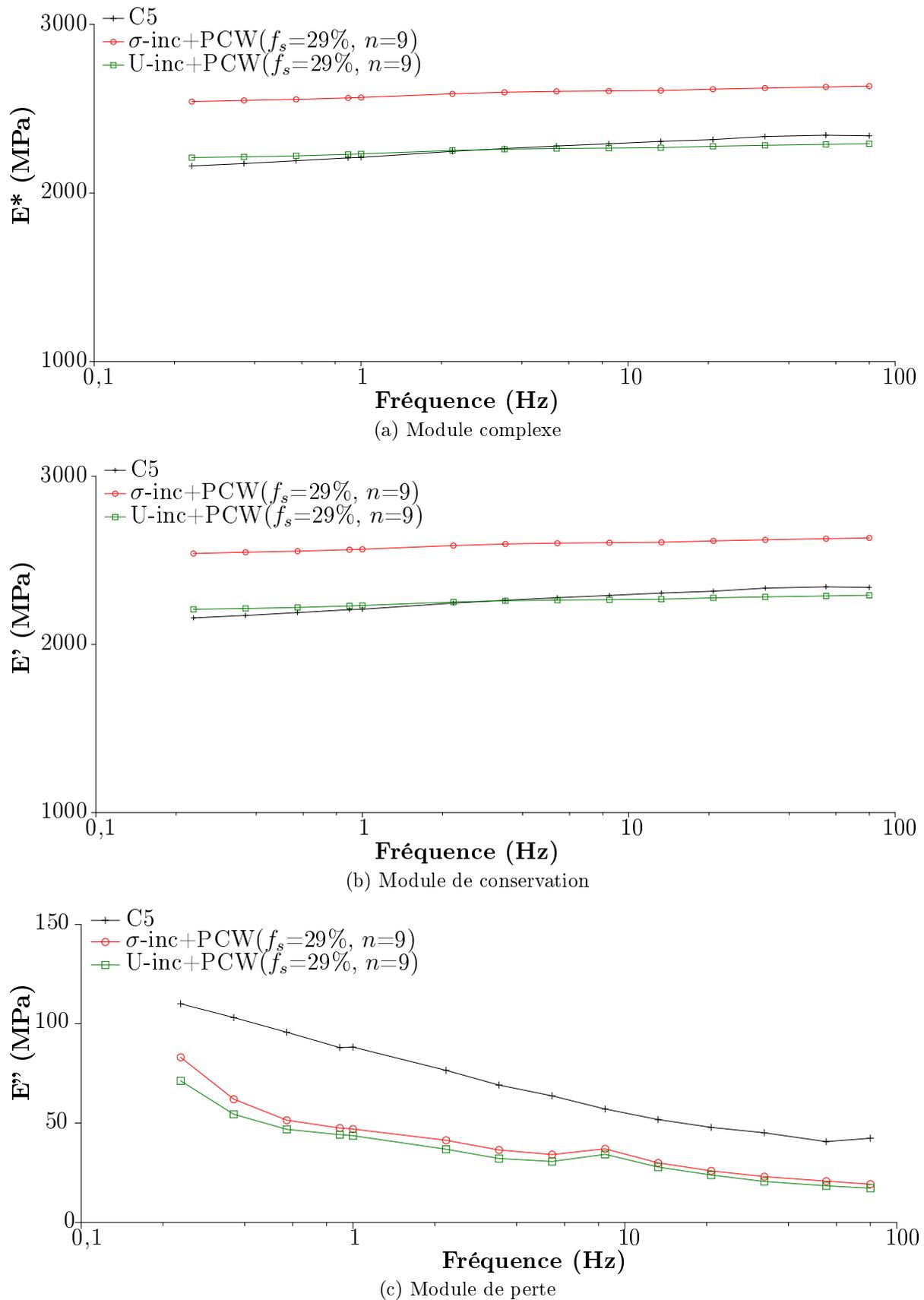


Figure 4.15 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés sur la plage de fréquence scindée en deux avec les données expérimentales du grade C5.

Les essais de diffraction de Rayons-X à température ambiante ont permis de montrer une augmentation de la distance interfoliaire d (Section 1.2.2). Les mêmes observations, en faisant varier la température (Section 1.2.2), nous ont permis de prouver l'intercalation de phase polymérique et cela grâce à l'apparition de température de transition liées à des changements dans la matrice polymère. Il faudrait donc utiliser la même démarche d'homogénéisation avec trois phases au lieu de deux actuellement. Le PC étant amorphe, on peut supposer qu'en présence de charge et à cause du confinement des chaînes entre ces dernières, une réorganisation moléculaire prend naissance dans l'espace interfoliaire. Dans le cas du PLA, il peut s'agir d'une phase cristalline ou d'une phase amorphe confinée. Néanmoins, pour faire ce calcul il faut connaître le comportement de cette troisième phase située dans l'espace interfoliaire à la température considérée pour l'homogénéisation visco-élastique (50 °C pour le PLA ou 120 °C pour le PC). Il faudrait de plus connaître la répartition et la distribution de cette troisième phase afin de l'intégrer dans un schéma d'homogénéisation à trois phases.

Dans le cas du PLA, des essais de DSC ont permis de montrer un changement du taux de cristallinité (X_c) en présence des nano-charges. Le taux de cristallinité passe ainsi de 5% pour la matrice seule à 14% pour les nano-composites. Ce taux de cristallinité est complètement indépendant de la fraction volumique de nano-plaquettes dans le matériau. Des tests DMA ont donc été menés sur des éprouvettes de PLA seule préalablement cristallisée à un taux de cristallinité de 14%. Cette cristallisation est réalisée en plaçant les éprouvettes dans un four à 90 °C pendant un temps fixé (dépendant de la vitesse de cristallisation). On contrôle ensuite le taux de cristallinité des éprouvettes par DSC avant de les tester en dynamique à 50 °C. On constate alors que le comportement visco-élastique de la matrice à 50 °C est très peu affecté par la présence de cette phase cristalline (Figure 4.16). En supposant que dans les nano-composites la phase cristalline se trouve dans la matrice amorphe, nous avons considéré ce nouveau comportement mesuré comme étant celui de la matrice dans les modèles d'homogénéisation. On peut alors conduire la même démarche d'homogénéisation en visco-élasticité pour estimer les propriétés visco-élastiques des nano-composites. On constate que la prise en compte de cette phase cristalline dans la phase amorphe ne permet pas une meilleure estimation des propriétés (Figure 4.17).

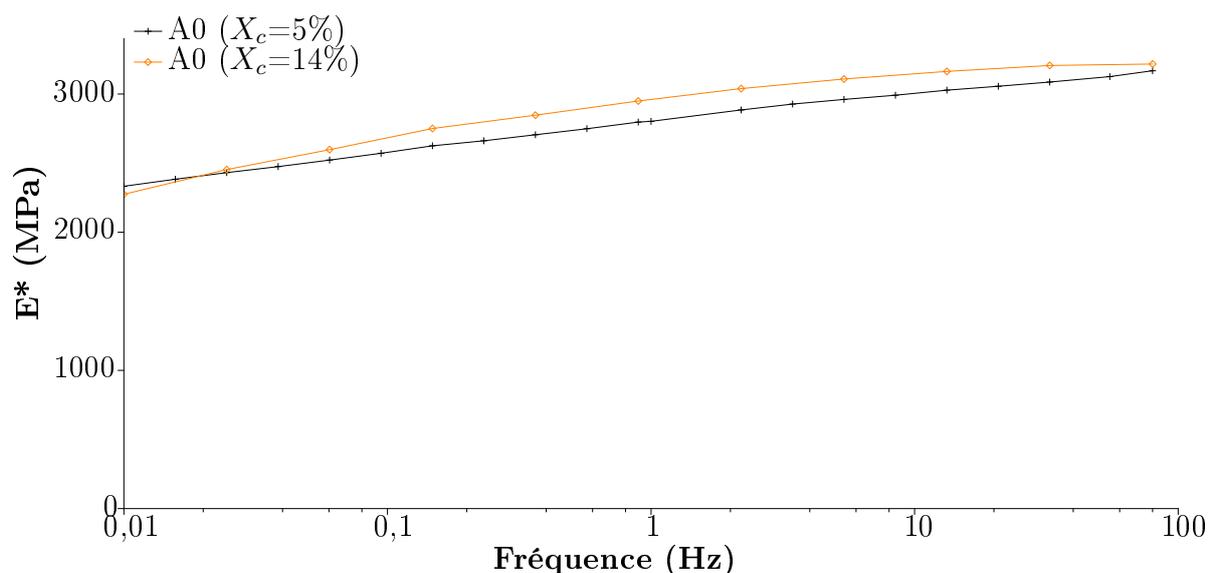


Figure 4.16 – Module complexe de la matrice PLA avec un taux de cristallinité de 5 ou 14%

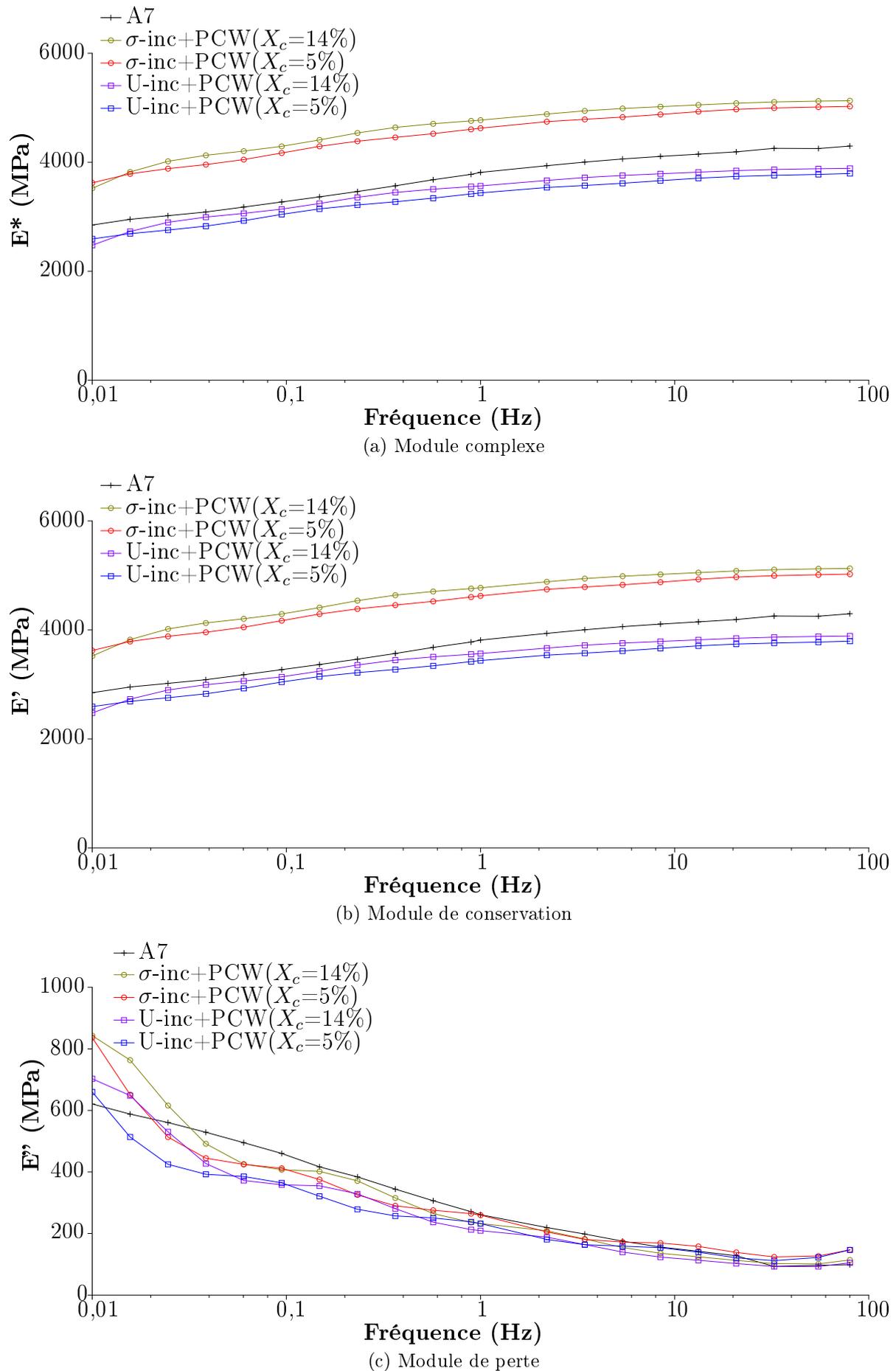


Figure 4.17 – Comparaison des modules complexe, de conservation et de perte homogénéisés pour le grade A7 en considérant le comportement de la matrice PLA cristallisée à 14% et à 5% (présenté figure 4.12a).

Les estimations ne sont donc pas améliorées par la considération d'une phase cristalline qui modifierait les propriétés de la matrice. Il faut s'intéresser à la nature de la phase polymère qui se trouve dans l'espace interfoliaire. En effet, la faible distance entre deux plaquettes et la présence d'un modifiant sur les nano-plaquettes, peuvent conduire à un changement local des propriétés de la matrice (qu'elle soit semi-cristalline ou amorphe). Pour améliorer les estimations, il faudrait donc connaître la nature exacte de cette phase et comprendre les liens (chimiques) qui existent entre les renforts et les chaînes polymères. De plus, pour utiliser ces informations dans les modèles, il faudrait avoir accès aux propriétés élastiques et visco-élastiques de cette phase confinée.

Les modèles multi-échelles présentés dans ce travail permettent donc, en tenant compte de la micro-structure, d'estimer le comportement visco-élastique de nano-composites. En effet, on a constaté qu'ils permettent d'encadrer les modules complexe et de conservation (Figures 4.11b et 4.12b) et que l'on obtient une bonne estimation de l'évolution de leurs comportements. Dans aucun des cas considérés nous n'avons pu encadrer le module de perte. Cependant, pour des valeurs suffisamment élevées de ce module (taux de charges élevé), nous obtenons une bonne estimation de l'évolution du comportement (Figures 4.11c et 4.12c). On a montré que dans le cas où la plage de fréquences considérée ne permet pas une bonne représentation par le modèle de Maxwell, scinder la plage de fréquences pour faire plusieurs calculs d'homogénéisations distincts, permet d'obtenir de bonnes estimations des modules de perte et de conservation des nano-composites (Figure 4.14b et 4.14c).

4.4 Récapitulatif

Dans ce dernier chapitre, nous avons abordé le problème de l'homogénéisation visco-élastique des nano-composites. Nous avons, dans un premier temps, présenté les modèles permettant de reproduire le comportement des thermoplastiques chargés, puis les méthodes numériques nécessaires à la résolution de ce problème dépendant du temps. En effet, l'utilisation de la transformée de Laplace–Carson a permis d'exprimer le problème visco-élastique sous la forme d'un problème élastique équivalent. L'étape suivante a consisté à exprimer les variables visco-élastiques dans l'espace temporel à l'aide de la méthode des données multiples (algorithme d'identification).

L'identification du modèle de Maxwell pour représenter le comportement visco-élastique des matrices polymères seules, PLA et PC, a d'abord été effectuée. Dans le cas du PLA, cette identification a été faite sur toute la gamme de fréquences de l'essai de DMA. Dans le cas du PC, il a fallu réduire la gamme considérée et la scinder afin d'avoir une bonne représentation du comportement visco-élastique de cette matrice. En considérant les modèles rhéologiques identifiés nous avons pu faire l'homogénéisation dans l'espace de Laplace–Carson à l'aide des modèles micro-mécaniques.

Pour le PLA, les modèles ont permis d'obtenir une bonne estimation du module complexe E^* et donc du comportement visco-élastique globale. L'utilisation de σ - et U-inclusion a permis d'encadrer le module expérimental E' sur l'ensemble de la gamme de fréquences. De plus, la décomposition par un module de conservation E' et un module de perte E'' , montre que l'on a, d'une part une bonne estimation des valeurs et de l'évolution du module de conservation et d'autre part une bonne estimation de la tendance du module de perte. Dans le cas des grades A et B, les nano-plaquettes sont assez bien dispersées dans la matrice, ainsi la meilleure estimation des modules complexe et de conservation est donnée par la valeur supérieure de l'encadrement, donc par la combinaison de σ -inclusion avec PCW.

Dans le cas du polycarbonate, le comportement de la matrice a été décrit en scindant en deux parties la gamme de fréquences considérée. Deux façons d'identifier les propriétés homogénéisées peuvent donc être appliquées, soit faire une seule identification sur tous les points de calculs p_i de l'espace de Laplace–Carson, soit s'inspirer de ce qui a été fait pour la matrice et scinder en deux parties l'identification. La première méthode fournit une bonne estimation des propriétés sur l'ensemble de la gamme de fréquences pour les modules complexe E^* et de conservation E' . Cependant, cette identification ne permet pas une bonne estimation du module de perte. La seconde méthode permet une bonne estimation des valeurs et de la tendance du module de perte E'' tout en conservant une bonne estimation des modules complexe et de conservation. Dans le cas du polycarbonate, la meilleure estimation est fournie par la combinaison de U-inclusion avec PCW. En effet, dans le Chapitre 1 on a montré que dans le grade C les nano-plaquettes étaient moins bien dispersées que dans les grades A et B ce qui conduit à des propriétés moindres.

Les observations faites à l'aide de la diffraction des Rayons-X (détecteur WAXS) en faisant varier la température ont permis de mettre en évidence la présence d'une troisième phase. Dans le cas du PLA, cette phase pourrait être la phase cristalline. Des essais de DSC ont montré un léger changement du taux de cristallinité en présence de nano-plaquettes. Les propriétés visco-élastiques de nano-composites ont été estimées en utilisant en entrée des modèles le comportement visco-élastique d'une matrice de PLA cristallisée. On constate que les estimations ne sont que légèrement améliorées, ce qui permet de conclure que la phase cristalline présente dans les nano-composites à base de PLA n'est

surement pas mélangée à la matrice mais plutôt à proximité (ou entre) les nano-plaquettes. En effet, dans le schéma actuel nous avons considéré le comportement de la matrice polymère composée de la phase cristalline et de la phase amorphe dans une modélisation à deux phases (polymère et nano-charges). En considérant une modélisation à trois phases (amorphe, cristalline et nano-charges), on peut alors localiser la phase cristalline près des plaquettes dans le schéma d'homogénéisation. Cependant, la mise en place de nouvelles techniques d'observation est alors nécessaire pour justifier la considération d'une telle morphologie.

Pour tous les matériaux étudiés, les modèles permettent une bonne estimation du comportement visco-élastique au travers du module complexe E^* . De plus, les modèles permettent une bonne différenciation du comportement élastique E' et visco-élastique E'' dans le cadre de la visco-élasticité linéaire en tenant compte de la micro-structure des matériaux étudiés.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de cette étude était de mettre en évidence les liens qui existent entre la morphologie d'un polymère nano-renforcé et ses propriétés mécaniques macroscopiques. La mise en évidence de ces liens a permis de prédire les propriétés macroscopiques de matériaux nano-renforcés à l'aide d'un schéma d'homogénéisation enrichi de paramètres micro-structuraux. Afin de comprendre et de caractériser l'influence de la micro-structure sur les propriétés mécaniques, les nano-composites ont dans un premier temps été observés à l'aide de différentes techniques donnant accès à une caractérisation multi-échelles de la morphologie et aux propriétés mécaniques des matériaux fabriqués pour cette étude. Les paramètres physiques décrivant la morphologie des polymères nano-renforcés de l'étude ont ensuite été utilisés comme données d'entrée d'une modélisation multi-échelles. Le schéma d'homogénéisation mis en place dans cette étude a pour objectif de prédire les propriétés élastiques et visco-élastiques de polymères nano-renforcés en tenant compte des micro-structures particulières des nano-composites.

Lors de cette étude, différentes matrices polymères ont été utilisées : le poly(acide lactique) (polymère semi-cristallin) et le polycarbonate (polymère amorphe) ainsi que deux types de nano-plaquettes d'argile modifiées : Cloisite30B et Cloisite93A. Les nano-plaquettes de type Cloisite30B sont plus compatibles avec les matrices utilisées que les nano-plaquettes de type Cloisite93A. Cette différence de compatibilité a permis de mettre en évidence l'influence de ce paramètre mais également d'avoir accès à une plus grande variété de micro-structures. En effet, les polymères renforcés de nano-plaquettes présentent plusieurs types de morphologie (agrégée, intercalée et exfoliée) mettant en jeu différents ordres de grandeurs. Afin d'avoir une description multi-échelles de la micro-structure, différentes techniques expérimentales ont été mises en place (Chapitre 1). Le Microscope Électronique à Transmission (TEM) a permis de caractériser la taille des empilements de plaquettes dans la matrice polymère. Tous les matériaux de cette étude sont effectivement des nano-composites puisque la taille des empilements était au plus de quelques dizaines de nanomètres. Pour caractériser l'organisation des nano-plaquettes au sein même de l'empilement, la diffraction des Rayons-X (XRD) s'est avérée être l'outil adéquat puisqu'elle a permis par une observation indirecte de caractériser des longueurs inférieures aux nanomètres.

L'utilisation de différents types de nano-plaquettes combinée aux observations TEM, a permis de montrer l'importance de la compatibilité entre les renforts et la matrice. En effet, une charge compatible (Cloisite30B) avec la matrice polymère implique des tailles d'empilements plus faibles et donc une micro-structure plus exfoliée que dans le cas d'une charge moins compatible (Cloisite93A). Cet effet de la compatibilité sur la micro-structure a également été confirmé à une échelle inférieure. L'utilisation de la diffraction des Rayons-X a montré que la distance entre les plaquettes augmentait beaucoup plus dans le cas de nano-plaquettes compatible avec la matrice polymère. Cela signifie que plus de chaînes polymères se sont insérées dans l'espace interfoliaire dans le cas de la

compatibilité plaquette–matrice. Les résultats de ces deux techniques de caractérisation n'ont pas montré d'effet de la fraction volumique de renforts sur les caractéristiques de la micro-structure.

Afin de mieux caractériser la morphologie, la diffraction des Rayons-X a été mise en place en faisant varier la température de l'échantillon. Ce type d'essai a permis de caractériser les interactions entre les renforts et la matrice. Nous avons ainsi pu confirmer la présence de chaînes polymères dans l'espace interfoliaire. En effet, les essais de XRD à température ambiante ont montré une augmentation de la distance entre plaquettes dans les nano-composites mais ces essais ne permettent pas de confirmer la présence de polymère dans cet espace. La variation de la température lors de l'essai permet de détecter les températures de transition propre à la matrice polymère et ainsi de confirmer la présence d'une phase polymère dans l'espace interfoliaire. De plus, l'étude d'un polymère amorphe (polycarbonate) a mis en évidence la présence d'une nouvelle température de transition uniquement en présence de nano-plaquettes. Cette nouvelle transition peut être due au confinement des chaînes entre les plaquettes dans l'espace interfoliaire.

Dans l'intention de lier les caractéristiques morphologiques à des effets macroscopiques, les matériaux ont été caractérisés mécaniquement (Chapitre 2). Dans un premier temps le domaine élastique linéaire a été étudié au travers du module de Young. La présence des nano-plaquettes montre une augmentation nette de ce module par rapport à celui de la matrice seule. On peut, en effet, atteindre une augmentation du module de Young de 35 % pour un taux massique de MMT de seulement 5 %. En utilisant les observations morphologiques et les propriétés mécaniques, on constate une corrélation forte entre la taille des empilements (mesuré par TEM) et les valeurs de module de Young. En effet, une faible valeur de l'épaisseur du paquet de plaquettes (bonne dispersion) conduit à un module de Young élevé contrairement à une épaisseur importante de l'empilement (mauvaise dispersion) qui conduit à un module de Young faible. Il apparaît donc judicieux de tenir compte de la morphologie du matériau dans l'estimation de ces propriétés mécaniques.

Les polymères ne présentent généralement pas un comportement purement élastique mais plutôt thermo-visco-élastique. Dans l'objectif d'étudier l'effet des nano-charges sur le comportement visco-élastique des matériaux, ceux-ci ont été testés à différentes températures et différentes vitesses de sollicitation. Le comportement visco-élastique peut être représenté à l'aide de deux modules. Le module de conservation E' représente la partie élastique du comportement globale. Le module de perte E'' représente la partie visco-élastique de ce comportement. Il est également possible de considérer un module plus intéressant pour l'ingénieur, le module complexe. Ce module est une combinaison des modules de conservation et de perte, permettant ainsi de représenter le comportement visco-élastique à l'aide d'un seul module. À température ambiante, la dépendance au temps n'est pas assez marqué, seuls les résultats à une température proche de la température de transition vitreuse ont été considérés dans l'étude. Dans ce cas, en présence des nano-charges, le comportement est considérablement modifié. Pour le module de conservation E' , outre une augmentation en fonction du taux de charges, on constate l'apparition, pour ce module, de deux plateaux en basses et hautes fréquences avec une zone de transition entre ces deux plateaux. De plus, l'évolution du module de perte E'' est modifié par la présence des nano-plaquettes sans toutefois montrer de dépendance à la fraction volumique de renforts.

Les nano-plaquettes modifient donc le comportement élastique mais également visco-élastique des nano-composites. Il apparaît donc important que le schéma d'homogénéisation mis en place permette de prédire ces deux types de comportements.

La modélisation qui a été proposée dans ce travail (Chapitre 3) s'appuie sur deux approches. Tout d'abord les modèles hybrides, habituellement appliqués aux polymères semi-cristallins, permettent de prendre en compte un sandwich bi-couches puis de calculer les propriétés macroscopiques d'un agrégat de ces sandwiches orientés aléatoirement. Dans le cas des polymères semi-cristallins, ces modèles permettent de rendre compte du lien entre une lamelle cristalline et la phase amorphe. Dans notre cas, les nano-plaquettes d'argile ayant un ordre de grandeur similaire aux lamelles cristallines, ils permettront de lier les plaquettes à la matrice les juxtaposant. La deuxième approche, basée sur le problème de l'inclusion d'Eshelby, est la borne de Ponte-Castañeda et Willis. Cette borne permet d'estimer les propriétés macroscopiques d'un milieu contenant des inclusions en considérant la forme et la distribution spatiale de ces inclusions dans la matrice.

Le schéma d'homogénéisation qui a été mis en place dans cette étude a pour objectif de prédire les propriétés macroscopiques du nano-composite considéré en tenant compte de sa micro-structure, l'étude expérimentale ayant montré l'importance de celle-ci. Les deux approches ont donc été combinées afin que le schéma global soit enrichi des données morphologiques mesurées. On prend ainsi en compte au sein de l'empilement, une plaquette seule avec la matrice qui la juxtapose. Puis l'utilisation des modèles hybrides permet de calculer les propriétés d'un empilement de ces sandwiches. Enfin, l'utilisation de ces propriétés permettant de définir une inclusion (mécaniquement et géométriquement), la borne de Ponte-Castañeda est appliquée afin de prédire le comportement macroscopique du nano-composite.

Dans un premier temps, ce schéma a été appliqué afin de prédire les propriétés mécaniques élastiques (Module de Young) des nano-composites (Chapitre 3). Une première étude comparant les prédictions à des données de la littérature a montré que les prédictions étaient dépendante de la micro-structure considérée. La modélisation a également permis de détecter des matériaux moins bien exfoliés (propriétés mécaniques plus faible) parmi un ensemble de matériaux ayant la même tendance.

Dans un second temps, les données morphologiques déterminées dans ce travail ont été utilisées comme données d'entrées dans le schéma d'homogénéisation de sorte qu'aucun paramètre ne soit choisi par l'opérateur lors des calculs. On constate que cette approche permet, grâce au couplage entre les modèles hybrides (σ - et U-inclusion) et la borne de Ponte-Castañeda et Willis, d'encadrer les données expérimentales (Module de Young) des matériaux de l'étude. De plus, la variété de morphologie des matériaux de l'étude a permis de montrer que ce schéma d'homogénéisation fournit une bonne estimation des propriétés sur une large gamme de micro-structures contrairement à l'approche standard n'utilisant que la borne de Ponte-Castañeda et Willis.

Si l'on considère le comportement visco-élastique des nano-composites, le problème posé est dépendant du temps (Chapitre 4). Cette dépendance rend sa résolution difficile. Un des moyens de remédier à cela est d'exprimer ce problème sous la forme d'un problème élastique équivalent. Pour ce faire, le problème a été exprimé dans l'espace de Laplace-Carson de façon à le résoudre en élasticité dans cet espace. L'expression du problème dans cet espace nécessite tout d'abord d'avoir une expression continue (sous forme d'une fonction dépendante de la vitesse de sollicitation) des modules de conservation E' et de perte E'' . Les données fournies par les essais en dynamiques étant discrètes, il a donc été choisi d'identifier un modèle rhéologique (modèle de Maxwell généralisé) représentant le comportement visco-élastique de la matrice. Une fois le comportement visco-élastique de la matrice identifié, il a été exprimé dans l'espace de Laplace-Carson afin que le schéma d'homogénéisation déjà mis en place en élasticité linéaire puisse être appliqué. Cela a

permis d'obtenir les propriétés homogénéisées dans l'espace de Laplace–Carson (donc indépendantes du temps). Suite à une nouvelle identification d'un modèle rhéologique sur les données homogénéisées, le comportement visco-élastique macroscopique du nanocomposite a pu être exprimé sous la forme d'un module de conservation E' et d'un module de perte E'' . L'étude a également porté sur le comportement du module complexe E^* car il est adapté aux besoins de l'ingénieur et permet de rendre compte du comportement visco-élastique.

Les paramètres morphologiques déterminés au Chapitre 1 ont de nouveau été utilisés dans le schéma d'homogénéisation du comportement visco-élastique. Le comportement homogénéisé a ensuite été comparé au comportement expérimental observé au Chapitre 2. Les estimations obtenues dans ces conditions ont fourni une bonne estimation des valeurs et de l'évolution du module complexe E^* sur la plage de fréquences des essais expérimentaux. De plus, l'identification qui a été effectuée a permis de différencier les parties réelles E' et imaginaire E'' du comportement visco-élastique ce qui conduit à une bonne estimation des valeurs et de la tendance de ces modules. Le contraste entre les modules E' et E'' rend parfois difficile l'identification du module de perte. On a pu constater que la qualité de l'estimation était liée au taux de charges et donc au contraste entre les modules (lorsque le taux de charges augmente le contraste augmente).

Ce travail a permis de mettre en évidence l'influence de la micro-structure (à l'échelle nano-métrique) sur le comportement macroscopique dans le cas de polymères renforcés de nano-plaquettes. Suite à une caractérisation (mécanique et morphologique) multi-échelles, un schéma d'homogénéisation a été construit. Ce schéma permet, en tenant compte de la micro-structure, de prédire les propriétés mécaniques dans le domaine élastique linéaire et visco-élastique linéaire.

Perspectives

Ce travail ouvre de nombreuses voies d'exploration pour mieux comprendre les nanocomposites. Tout d'abord, les modèles ont permis de prendre en compte des paramètres représentants la micro-structure à différentes échelles (la taille (a_3) et la distribution spatiale des agrégats, la distance interfoliaire d_0). Cependant, ces paramètres n'ont été pris en compte qu'au travers de leurs moyennes. Une prise en compte de la distribution statistique de ces paramètres permettrait d'enrichir encore les modèles en intégrant des effets stochastiques des paramètres mesurés dans le schéma d'homogénéisation.

Ensuite, il serait intéressant de caractériser mécaniquement la phase polymère confinée entre les plaquettes au sein de l'agrégat. Cette caractérisation pourrait, d'une part être expérimentale en passant par la fabrication de films minces et, d'autre part numérique en s'appuyant sur la modélisation en dynamique moléculaire permettant de caractériser le lien entre la chaîne polymère et une plaquette. Cela implique de mieux comprendre les liens entre les renforts et la matrice (compatibilité...).

Dans le cas de matrices semi-cristallines, la localisation de la phase cristalline (proche ou non des plaquettes) permettraient de mieux comprendre et anticiper les liens entre les renforts et la matrice. La localisation de cette phase permettrait également d'adapter les propriétés des phases polymères dans le schéma d'homogénéisation.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés au comportement élastique et visco-élastique. Cependant, les données récoltées à l'aide de la Diffraction des Rayons-X en température sont très riches et pourraient servir de base au développement d'une modélisation intégrant la thermique et ainsi modéliser le comportement thermo-élastique voir thermo-visco-élastique.

De plus, dans ce travail nous avons montré le lien qui existe entre la micro-structure et les propriétés macroscopiques mais, l'étude n'a pas permis de mettre en évidence un effet de taille. On peut se poser la question : y a-t-il une taille limite de renforts à partir de laquelle l'effet renforçant des inclusions devient plus important ? Cette question qui est apparue pendant ce travail (en partie au travers du confinement de la matrice entre les plaquettes) va être discutée dans les travaux de thèse de Adoté Situ Blivi qui débute au sein du laboratoire.

À plus long terme, l'étude et la compréhension des liens forts entre la micro-structure, les propriétés macroscopiques et le procédé d'élaboration devraient permettre de fabriquer des nano-composites intelligents parfaitement adaptés à l'application souhaitée. La mise en place d'une modélisation efficace prenant en compte les particularités de la micro-structure devrait également permettre un développement à moindre frais de ces nouveaux matériaux.

ANNEXES

Annexe A

Compléments à l'introduction

A.1 Configuration des vis de mélanges (Eurolab16)

L'extrudeuse possède cinq zones contrôlées en température, plus l'extrémité de l'extrudeuse (*Die*) contrôlée aussi en température (Figure A.2). À l'intérieur de ce profil on trouve deux vis co-rotatives. Ces vis permettent de convoyer le polymère et les charges jusqu'à la sortie de l'extrudeuse (*Die*). Elles sont composées de plusieurs éléments, des modules de convoyage (*extrusion screw, feed screw*) et des pièces de mélange (*mixing element*). Dans les zones de mélange on peut gérer le cisaillement en modifiant l'angle entre deux ailettes consécutives : 30°, 60° et 90°(Figures A.1).

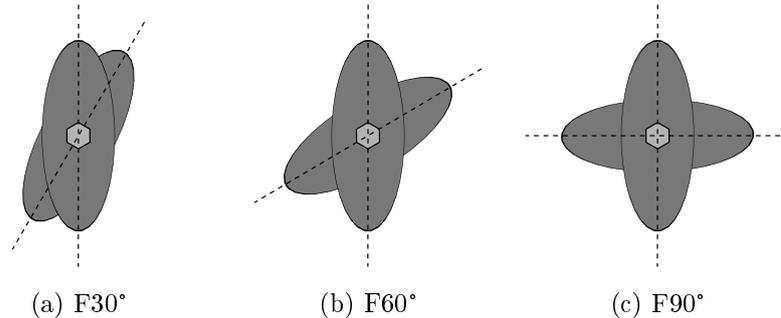


Figure A.1 – Choix de l'angle entre deux ailettes de cisaillement consécutives.

Annexe B

Compléments au chapitre 1

B.1 Histogrammes des mesures TEM

Comme cela a été expliqué dans le Chapitre 1, l'analyse de la taille des empilements nous montre que la moyenne est une valeur représentative de la taille des empilements pour l'ensemble des matériaux de l'étude (Figures B.1, B.2 et B.3).

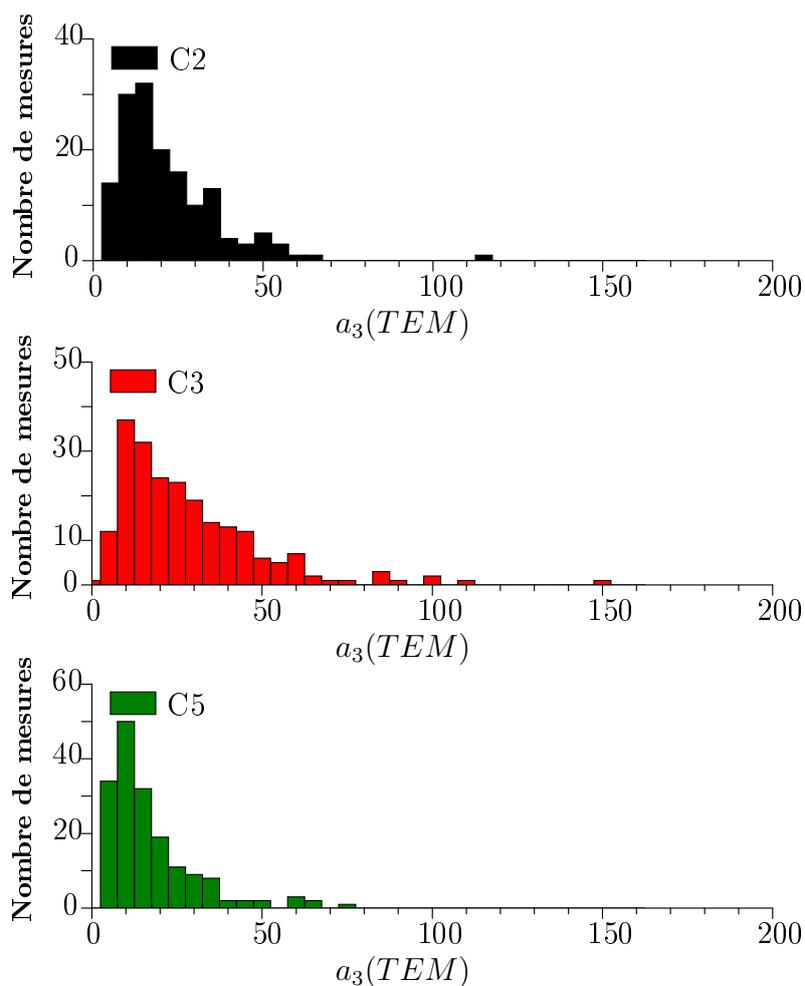


Figure B.1 – Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade C.

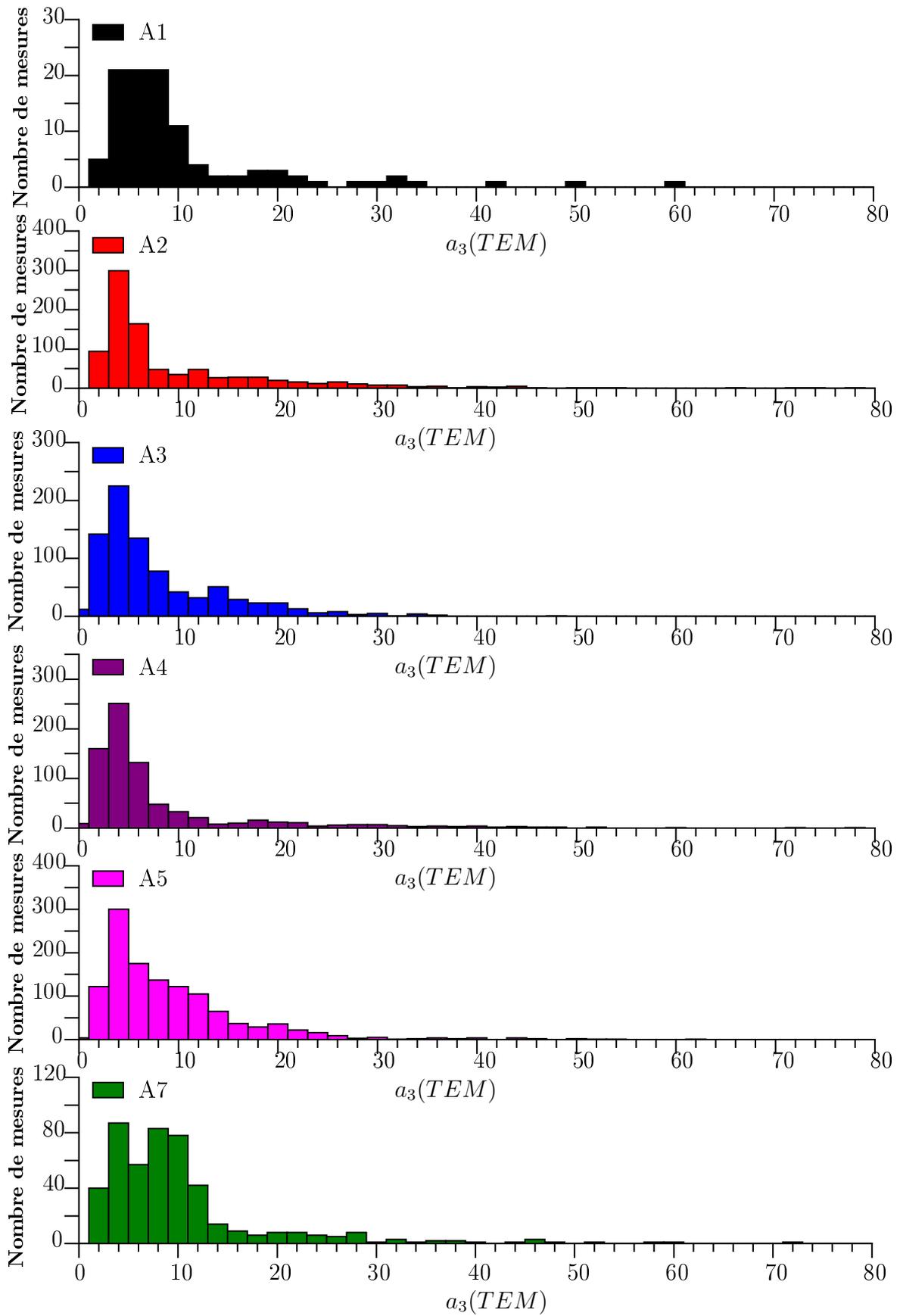


Figure B.2 – Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade A.

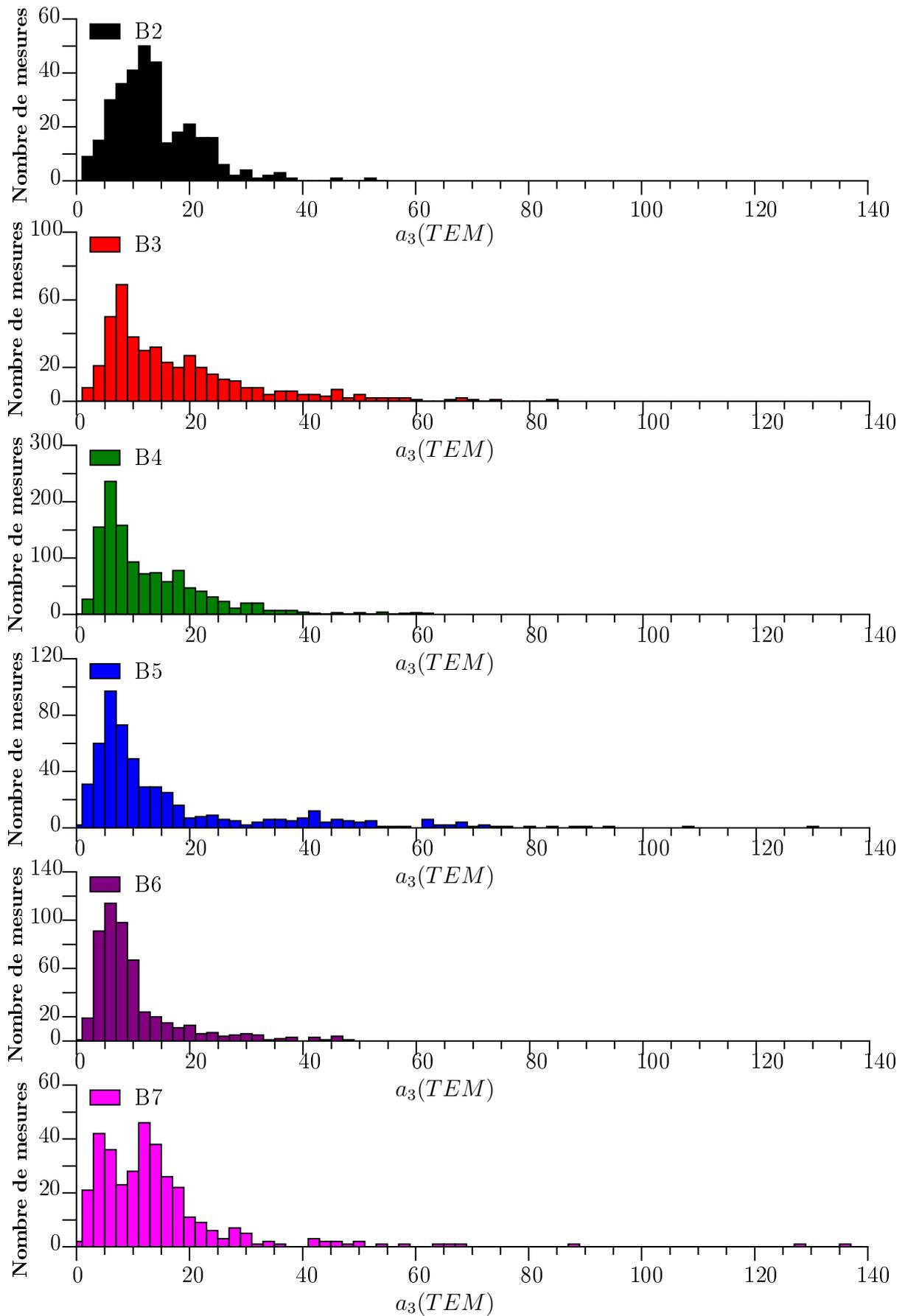


Figure B.3 – Histogrammes des mesures de $a_3(TEM)$ du grade B.

B.2 Observations XRD en fonction de la température

Dans le cas de nano-composites à base de PLA, on constate que contrairement à la matrice seule, les nano-composites ne présentent pas de température de transition sur les observations WAXS (Figures B.4 et B.6). Cependant, comme cela a été montré, cette température de transition est présente sur les observations MAXS (Figures B.5 et B.7). On peut donc conclure que la transition est visible à une échelle différente dans le cas des nano-composites que dans le cas de la matrice seule.

Dans le manuscrit seuls deux nano-composites sont présentés, cependant on constate que ces conclusions sont vraies pour tous les matériaux des grades A et B.

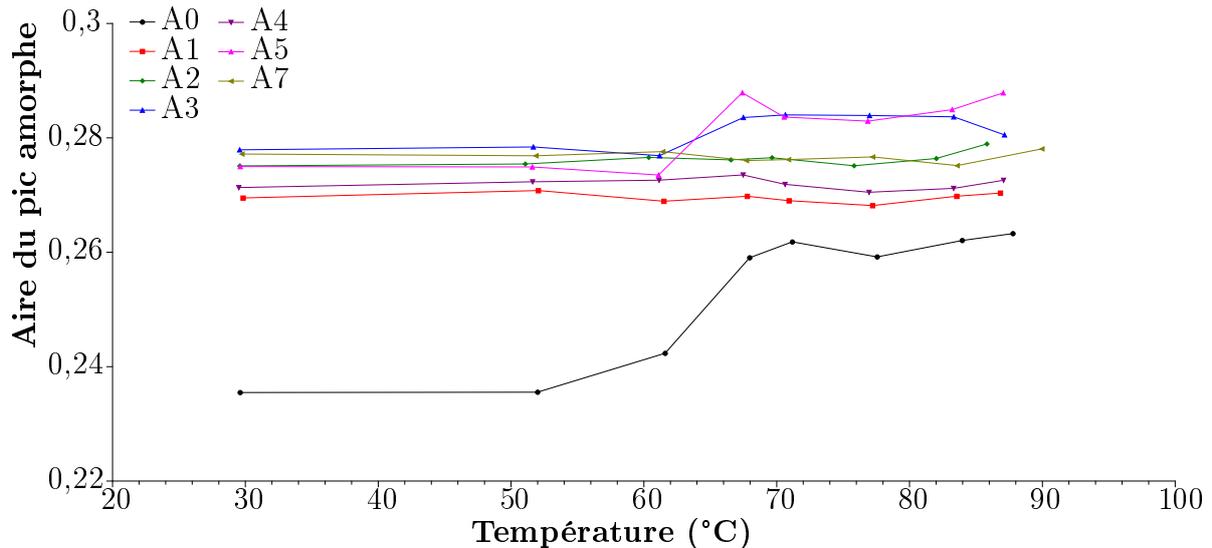


Figure B.4 – Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade A.

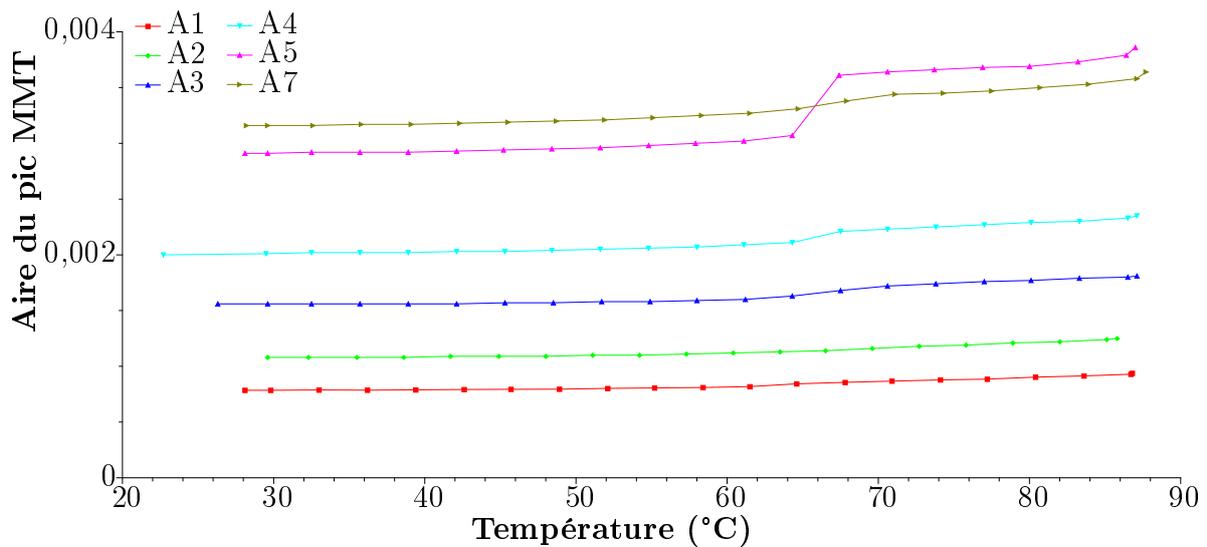


Figure B.5 – Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade A.

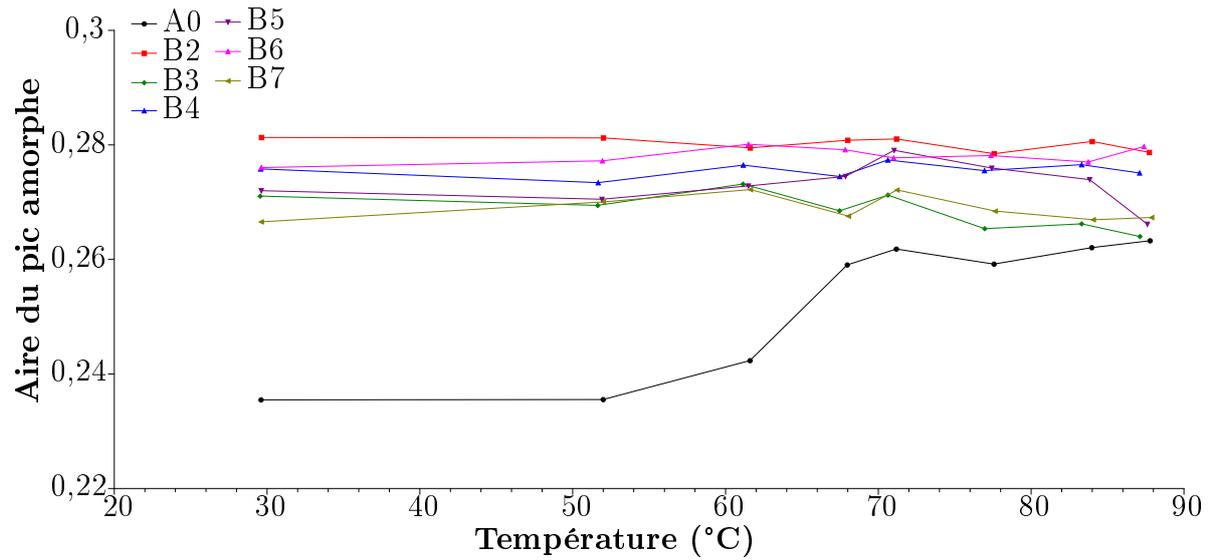


Figure B.6 – Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade B.

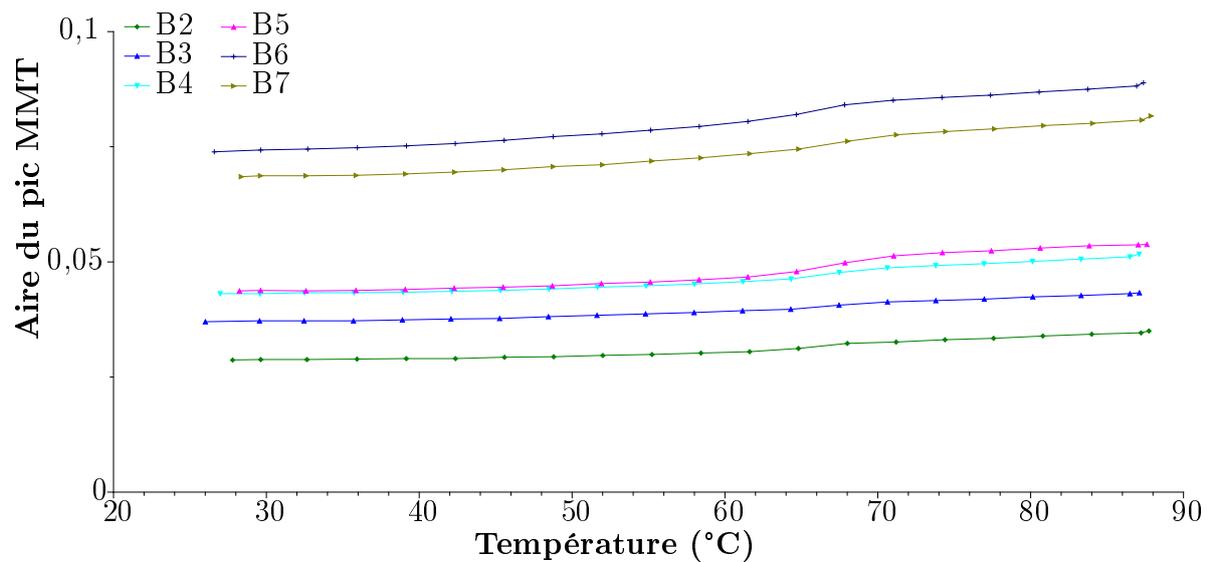


Figure B.7 – Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade B.

Dans le cas du PC, on remarque deux températures de transition sur les observations WAXS (Figure B.8) autour de 145 °C et 180 °C. Cependant, une troisième température, environ 160 °C, est visible sur les observations MAXS pour les grades C3 et C5 (Figure B.9). Cela signifie qu'on est présence d'une nouvelle phase qui a des longueurs caractéristiques de l'ordre de grandeur de la distance entre plaquettes au sein des empilements.

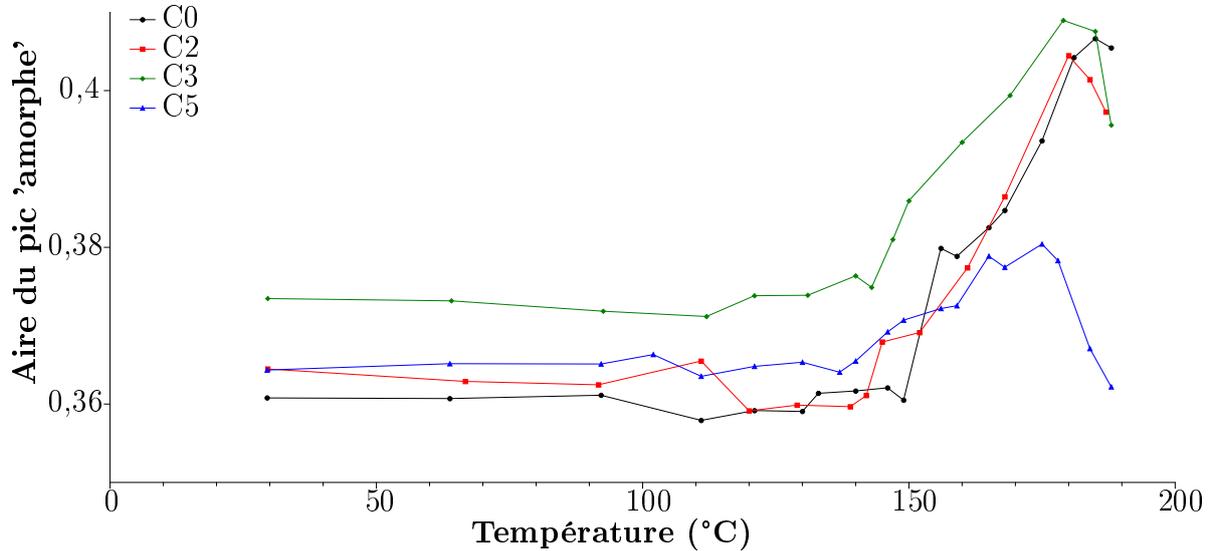


Figure B.8 – Evolution de l'aire du pic amorphe en WAXS en fonction de la température dans le cas du grade C.

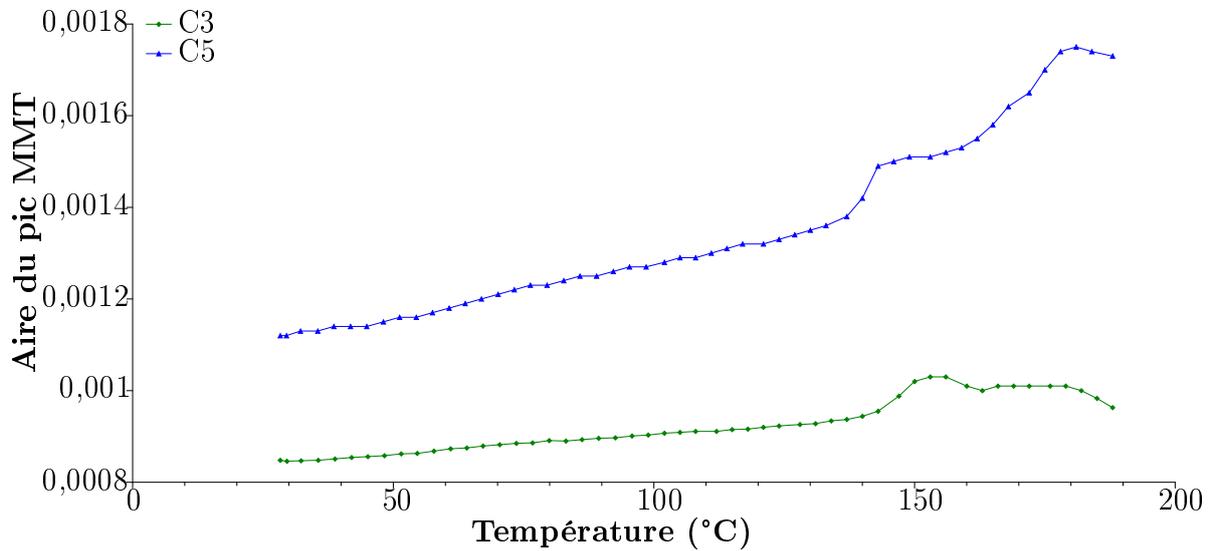


Figure B.9 – Evolution de l'aire du pic du nano-charge en MAXS en fonction de la température dans le cas du grade C.

Annexe C

Compléments au chapitre 2

C.1 Comportement visco-élastique des grades A et B

Dans le Chapitre 2, pour plus de clarté, seuls certains résultats ont été présentés. On a constaté que l'effet visco-élastique n'est pas très prononcé à température ambiante (Figures C.1 et C.2). En analysant les données à une température proche de la température de transition vitreuse, on constate que les modules E' et E'' changent de comportement avec la présence des nano-renforts. On constate aussi que plus le taux de charges augmente plus le module de conservation est élevé. Les données en température qui sont présentées ici sont comparées aux estimations des modèles analytiques au Chapitre 4. Les points de mesures ne sont pas représentés sur les graphes suivants pour éviter de les surcharger.

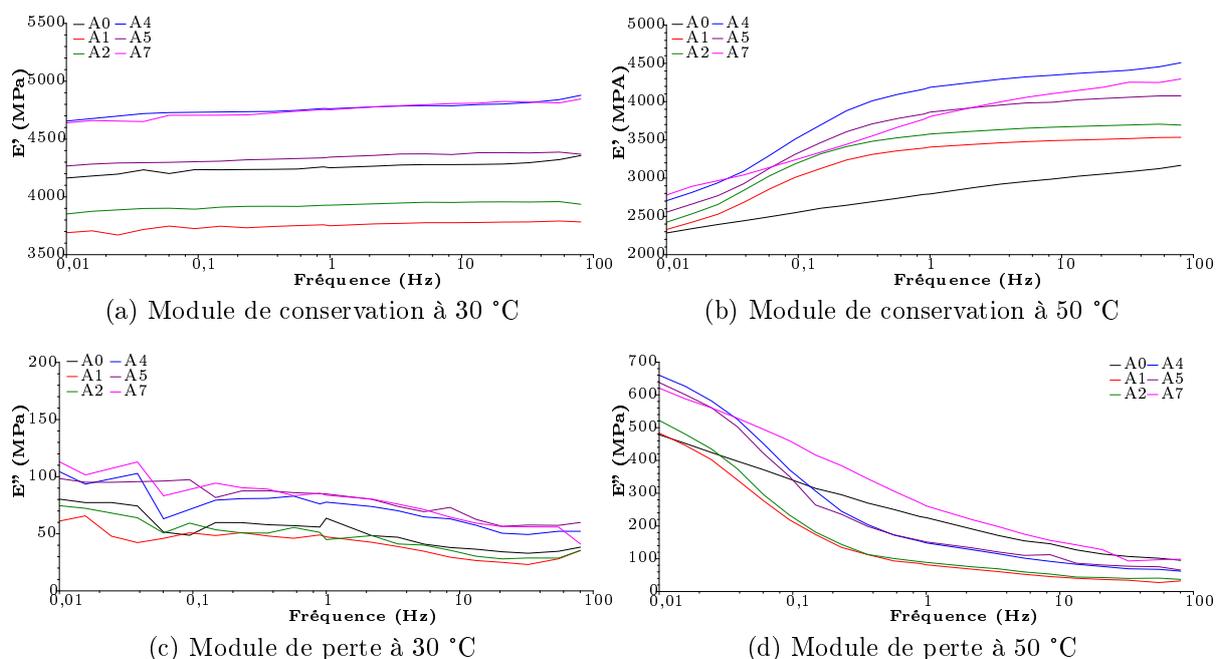


Figure C.1 – Module de perte et de conservation pour le grade A en fonction de la fréquence à 30 °C et 50 °C.

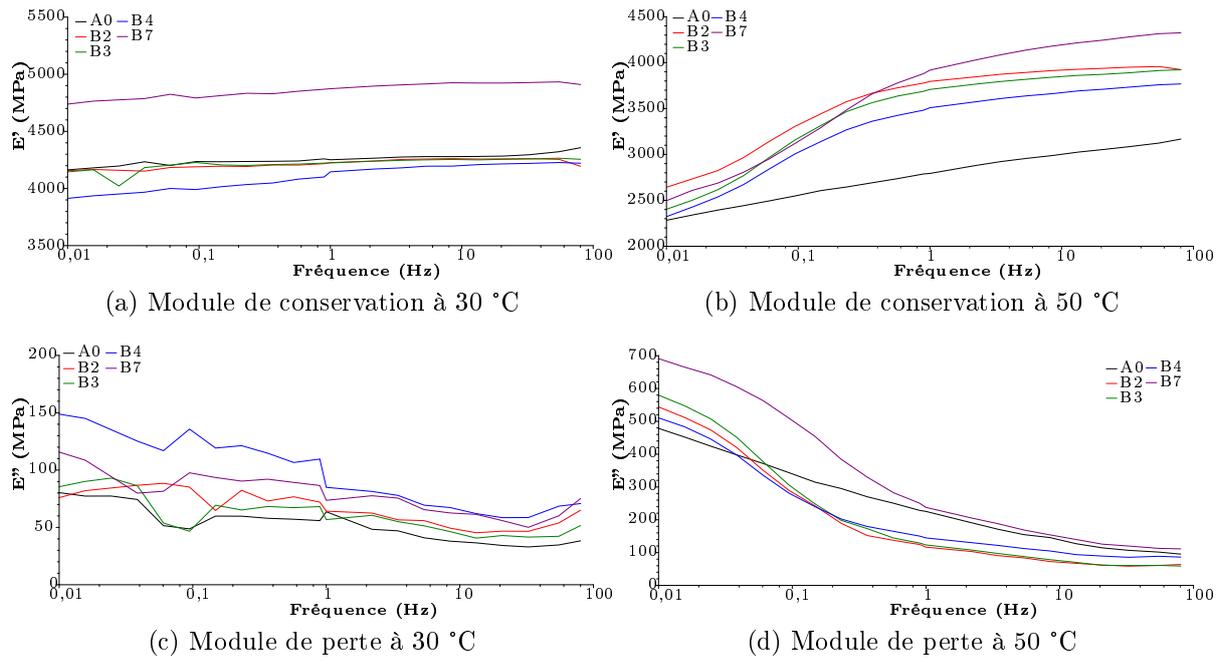


Figure C.2 – Module de perte et de conservation pour le grade B en fonction de la fréquence à 30 °C et 50 °C

Annexe D

Compléments au chapitre 3

D.1 Tenseur d'Eshelby

Les expressions des composantes du tenseur d'Eshelby (S^{esh}) [Mura, 1987] sont rappelées ici, dans le cas d'une inclusion sphérique D.1 et dans le cas d'une inclusion sphéroïdale aplatie ($a_1 = a_2 < a_3$) D.2 :

$$\begin{aligned} S_{iii}^{esh} &= \frac{7-5\nu}{15(1-\nu)}, \\ S_{ijj}^{esh} &= \frac{5\nu-1}{15(1-\nu)} \quad (i, j)_{i \neq j} \in [1, 3], \\ S_{ijij}^{esh} &= \frac{4-5\nu}{15(1-\nu)} \quad (i, j)_{i \neq j} \in [1, 3] \end{aligned} \quad (D.1)$$

$$\begin{aligned} I_1 = I_2 &= \frac{2\pi a_1^2 a_3}{(a_1^2 - a_3^2)^{\frac{3}{2}}} \left\{ \cos^{-1}\left(\frac{a_3}{a_1}\right) - \frac{a_3}{a_1} \left(1 - \frac{a_3^2}{a_1^2}\right)^{\frac{1}{2}} \right\}, \\ I_3 &= 4\pi - 2I_1, \\ I_{11} = I_{22} = I_{12} &= \frac{\pi}{a_1^2} - \frac{1}{4}I_{13} = \frac{\pi}{a_1^2} - \frac{(I_1 - I_3)}{4(a_3^2 - a_1^2)}, \\ I_{13} = I_{23} &= \frac{(I_1 - I_3)}{(a_3^2 - a_1^2)}, \\ I_{33} &= \frac{4\pi}{3a_3^2} - \frac{2}{3}I_{13}, \\ S_{ijkl}^{esh} &= S_{jikl}^{esh} = S_{ijlk}^{esh}, \\ S_{1111}^{esh} &= \frac{3}{8\pi(1-\nu)} a_1^2 I_{11} + \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)} I_1, \\ S_{1122}^{esh} &= \frac{1}{8\pi(1-\nu)} a_2^2 I_{12} - \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)} I_1, \\ S_{1133}^{esh} &= \frac{1}{8\pi(1-\nu)} a_3^2 I_{13} - \frac{1-2\nu}{8\pi(1-\nu)} I_1, \\ S_{1212}^{esh} &= \frac{a_1^2 + a_2^2}{16\pi(1-\nu)} I_{12} + \frac{1-2\nu}{16\pi(1-\nu)} (I_1 + I_2) \end{aligned} \quad (D.2)$$

avec a_1 , a_2 et a_3 les dimensions de l'inclusion (Figures 3.2) et ν le coefficient de Poisson de la matrice.

Annexe E

Compléments au chapitre 4

E.1 Homogénéisation en visco-élasticité

Dans le Chapitre 4 nous avons montré que, dans le cas du PLA, plus le taux de charges augmente plus l'estimation du module de perte est de bonne qualité. Pour de faibles taux de charges les modèles permettent de prédire l'évolution du module de conservation (Figures E.1a, E.2a et E.4a). Puis, lorsque le taux de charges augmente, les modèles permettent de retrouver l'évolution et d'encadrer le module de conservation des nanocomposites (Figures E.3a, E.5a).

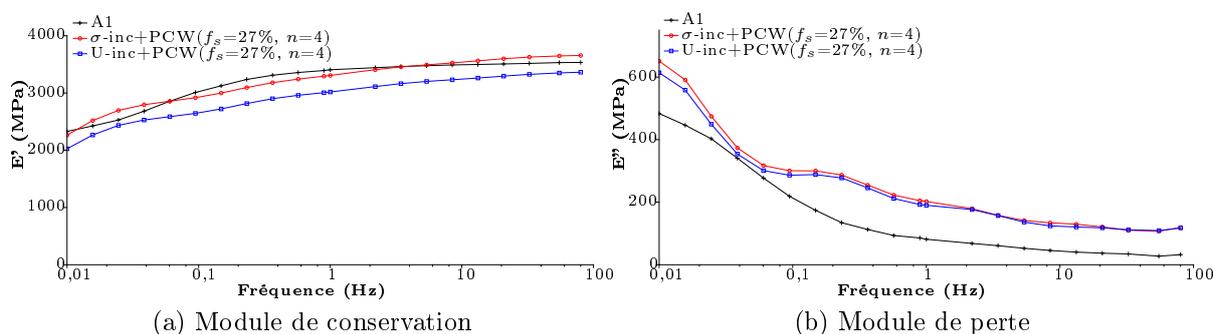


Figure E.1 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales de A1

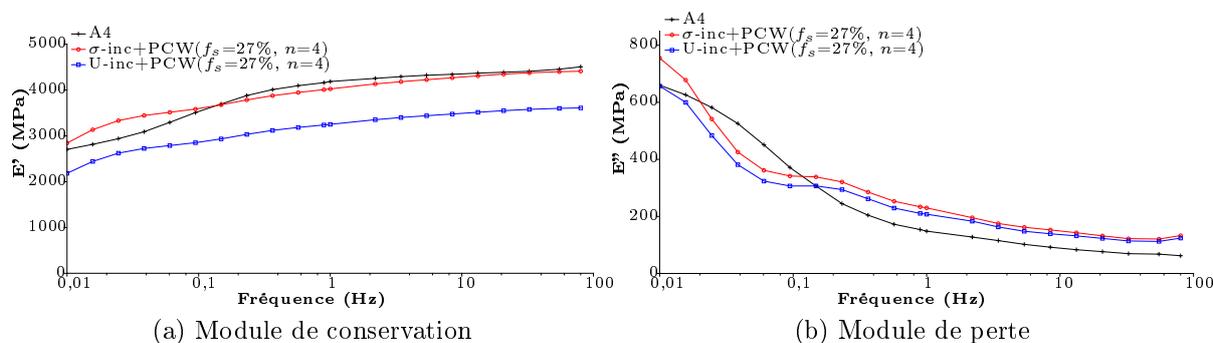


Figure E.2 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade A4

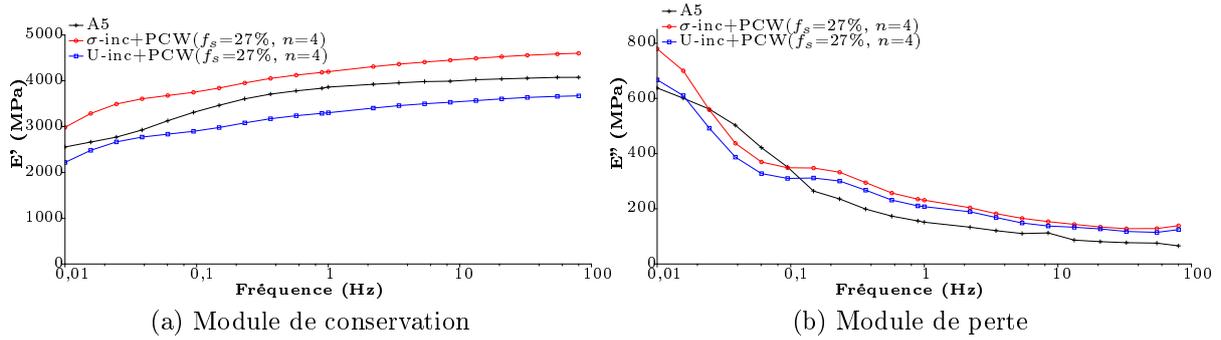


Figure E.3 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade A5

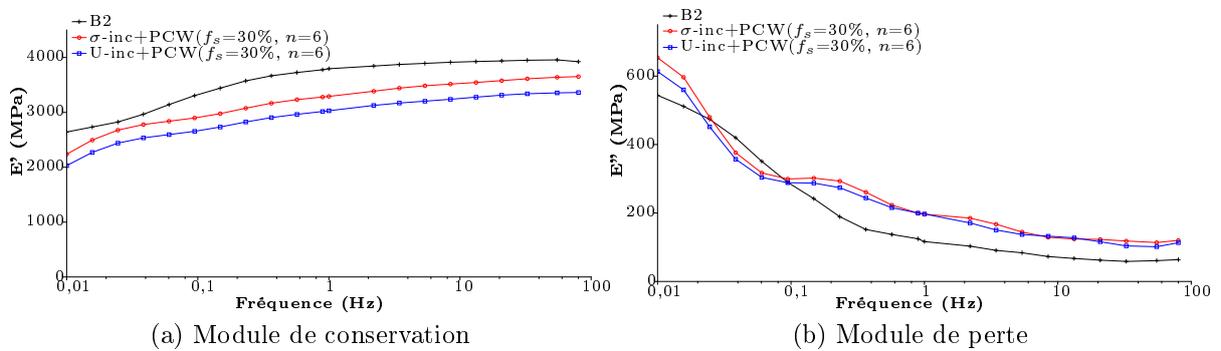


Figure E.4 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade B2

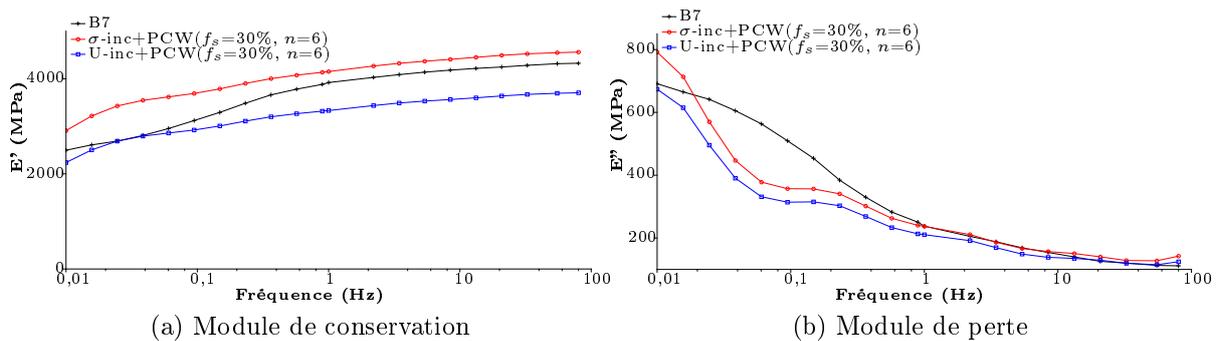


Figure E.5 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés avec les données expérimentales du grade B7

Dans le cas du PC, comme cela a été montré pour le grade C3, on constate que les modèles donnent une bonne estimation des deux modules (E' et E'') à condition de réaliser l'homogénéisation en deux fois (Figures 4.15b et 4.15c) plutôt que sur toute la plage de fréquences de l'essai de DMA (Figures E.6a et E.6b).

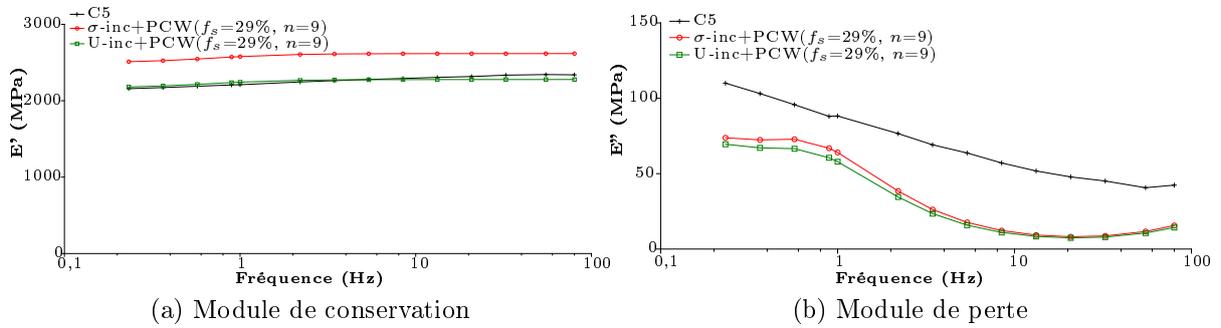


Figure E.6 – Comparaison des modules de perte et de conservation homogénéisés sur la plage de fréquences complète avec les données expérimentales du grade C5.

Bibliographie

- A. Akelah, A. Rehab, T. Agag, and M. Betiha. Polystyrenenanocomposite materials by in situ polymerization into montmorillonite-vinyl monomer interlayers. Journal of applied polymer science, 103 :3739–3750, 2007.
- H. Alamri and I.M. Low. Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. Material and Design, 42 :214–222, 2012.
- A. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger, and J.M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer-clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part ii : Experimental verification. Composites science and technology, 71 :206–215, 2011.
- M.A.S. Azizi Samir, L. Chazeau, F. Alloin, J.-Y. Cavaillé, A. Dufresne, and J.-Y. Sanchez. Poe-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. Electrochimica Acta, 50 :3897–3903, 2005.
- J.D. Barnes, R. Kolb, K. Barnes, A.I. Nakatani, and B. Hammouda. Microstructure analysis using temperature-induced contrast variation in small-angle scattering. J. Appl. Cryst., 33 :758–762, 2000.
- F. Bédoui. Étude du comportement élastique et viscoélastique linéaire des polymères semi-cristallins par approches micromécanique. PhD thesis, École Supérieure des arts & métiers, 2005.
- F. Bédoui and L. Cauvin. Elastic properties prediction of nano-clay reinforced polymers using hybrid micromechanical models. Computational materials science, 65 :309–314, 2012.
- F. Bédoui, J. Diani, and G. Régnier. Micromechanical modeling of elastic properties in polyolefins. Polymer, 45 :2433–2442, 2004.
- F. Bédoui, J. Diani, G. Régnier, and W. Seiler. Micromechanical modeling of isotropic elastic behavior of semicrystalline polymers. Acta Materialia, 54 :1513–1523, 2006.
- C.A. Bischoff and A. von Hedenström. Ueber aromatische ester der kohlenäure und oxalsäure. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 35 :3431–3437, 1902.
- A. Blumstein. Polymerization of adsorbed monolayers. i. preparation of the clay-polymer complex. Journal of polymer science, 3 :2653–2664, 1965.
- S. Bourbigot, G. Fontaine, S. Bellayer, and R. Delobel. Processing and nanodispersion : A quantitative approach for polylactide nanocomposite. Polymer testing, 27 :2–10, 2008.

- R. Brenner, R. Masson, O. Castelnau, and A. Zaoui. A "quasi-elastic" affine formulation for the homogenised behaviour of nonlinear viscoelastic polycrystals and composites. European journal of mechanics A/Solids, 21 :943–960, 2002.
- I. Carrascal, J.A. Casado, J.A. Polanco, and F. Gutierrez-Solana. Absorption and diffusion of humidity in fiberglass-reinforced polyamide. Polymer Composites, 26 :580–586, 2005.
- F. Carrasco, J. Gámez-Pérez, O.O. Santana, and Maspoch M.Ll. Processing of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites : microstructure, thermal stability and kinetics of the thermal decomposition. Chemical engineering journal, 178 :451–460, 2011.
- L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, and B. Lotz. Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides. Polymer, 41 :8909–8919, 2000.
- L. Cauvin. Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement de nanocomposites à renforts plaquettaires. PhD thesis, Université Lille 1, 2009.
- L. Cauvin, N. Bhatnagar, M. Brieu, and D. Kondo. Experimental study and micromechanical modeling of MMT platelet-reinforcement PP nanocomposites. Compte rendu de mécanique 335, 335 :702–707, 2007.
- L. Cauvin, D. Kondo, M. Brieu, and N. Bhatnagar. Mechanical behavior of PP platelet-reinforced nanocomposite : experimental characterization and two scale modeling of linear and non-linear response. Materials science and engineering A, 527 :1102–1108, 2010a.
- L. Cauvin, D. Kondo, M. Brieu, and N. Bhatnagar. Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites : Characterization and micro-macro modelling. Polymer Testing, 29 :245–250, 2010b.
- E. Chabert. Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation. PhD thesis, INSA de Lyon, 2002.
- L. Chazeau, J.Y. Cavallé, and P. Terech. Mechanical behaviour above t_g of a plasticised pvc reinforced with cellulose whiskers ; a sans structural study. Polymer, 40 :5333–5344, 1999.
- G. Choudalakis and A.D. Gotsis. Permeability of polymer/clay nanocomposites : A review. European Polymer Journal, 45 :967–984, 2009.
- B. Crist. Saxs studies of polymer melting : models for surface melting, sequential melting, and stack melting. Macromolecules, 36 :4880–4890, 2003.
- P. De Santis and A.J. Kovacs. Molecular conformation of poly(s-lactic acid). Biopolymers, 6 :299–306, 1968.
- J. Denault, M.-T. Ton-That, and J. Bloch. Poly(lactic acid) nanocomposites : fabrication microstructure and performance. CACSMA, 2006.
- J. Diani, F. Bédoui, and G. Régner. On the relevance of the micromechanics approach for predicting the linear viscoelastic behavior of semi-crystalline poly(ethylene)terephthalates (pet). Materials Science and Engineering A, 475 :229–234, 2008.

- Y. Duan, J. Zhang, H. Chang, S. Yan, C. Yang, I. Takahashi, and Y. Ozaki. Melting behavior of epitaxially crystallized polycaprolactone on a highly oriented polyethylene thin film investigated by in situ synchrotron SAXS and polarized infrared spectroscopy. Macromolecules, 43 :5315–5322, 2010.
- A. Einhorn. Ueber die carbonate der dioxybenzole. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 300 :135–155, 1898.
- B. Eling, S. Gogolewski, and A. J. Pennings. Biodegradable materials of poly(l-lactic acid) 1. melt-spun and solution-spun fibres. Polymer, 23 :1587–1593, 1982.
- K. Enomoto, M. Ajioka, and A. Yamaguchi. Us patent 5,310,865, may 1994.
- J.D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. Proceeding of the Royal Society, 241 :376–396, 1957.
- J.D. Ferry. Viscoelastic properties of polymers. John Wiley & sons, 1980.
- Ł. Figiel and C.P. Buckley. Elastic constants for an intercalated layered-silicate/polymer nanocomposite using the effective particle concept—a parametric study using numerical and analytical continuum approaches. Computational Materials Science, 44 :1332–1343, 2009.
- T.D. Fornes and D.R. Paul. Modelling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. Polymer, 44 :4993–5013, 2003.
- K. Fukushima, D. Tabuani, M. Dottori, I. Armentano, and G. Camino. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. Polymer Degradation and Stability, 96 :2120–2129, 2011.
- P. Gelineau, T.L. Nguyen, N.S. Murthy, and F. Bédoui. In-situ measurement of glass transition shift in confined amorphous phase in semi-crystalline polymer : Pet. En préparation, 2015.
- J.-M. Gloaguen and J.-M. Lefebvre. Nanocomposites polymères/silicates en feuillets. Techniques de l'ingénieur, 2007.
- J.M. Gloaguen and J.M. Lefebvre. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. Polymer, 42 :5841–5847, 2001.
- D.W. Grijpma, J.P. Penning, and A.J. Pennings. Chain entanglement, mechanical properties and drawability of poly(lactide). colloid & polymer science, 272 :1068–1081, 1994.
- P.R. Gruber, E.S. Hall, J.J. Kolstad, M.L. Iwen, R.D. Benson, and R.L. Borchardt. Us patent 51,142,023, aug 1992.
- S.A. Hashemifard, A.F. Ismail, and T. Matsuura. Effects of montmorillonite nano-clay fillers on pei mixed matrix membrane for co2 removal. Chemical Engineering Journal, 170 :316–325, 2011.
- Z. Hashin and S. Shtrikman. Note on a variational approach to the theory of composite elastic materials. Journal of the Franklin Institute, 271 :336–441, 1961.

- Z. Hashin and S. Shtrikman. On some variational principles in anisotropic and nonhomogeneous elasticity. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 10 :335–442, 1962.
- K. Hbaied, Q.X. Wang, Y.H.J. Chia, and B. Cotterell. Modelling stiffness of polymer/clay nanocomposites. Polymer, 48 :901–909, 2007.
- David E. Henton, P. Gruber, J. Lunt, and J. Randall. Polylactic acid technology. In Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press, 2005.
- P. Hubert, B. Ashrafi, K. Adhikari, J. Merdith, S. Vengallatore, J. Guan, and B. Simard. Synthesis and characterization of carbon nanotube-reinforced epoxy : correlation between viscosity and elastic modulus. Composites science and technology, 69 :2274–2280, 2009.
- Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. Huy Hyon. Sterocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). Macromolecules, 20 :904–906, 1987.
- T. Kawai, N. Rahman, G. Matsuba, K. Nishida, T. Kanaya, M. Nakano, H. Okamoto, J. Kawada, A. Usuki, N. Honma, K. Nakajima, and M. Matsuda. Crystallization and melting behavior of poly(l-lactic acid). Macromolecules, 40 :9463–9469, 2007.
- Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. Journal of Materials Research, 8 :1185–1189, 1993.
- B.J. Lee, A.C. Ahzi, D.M. Parks, S. Ahzi, and Z. Bartczak. Simulation of large strain plastic deformation and texture evolution in high density polyethylene. Polymer 34, 34 :3555–3575, 1993a.
- B.J. Lee, D.M. Parks, and S. Ahzi. Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 41 :1651–1687, 1993b.
- K.-S. Lee and S. Kobayashi. Polymer Materials : Block-copolymers, Nanocomposites, Organic/Inorganic Hybrids, Polmethylenes. Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K, 2010.
- X. Liu and Q. Wu. Non-isothermal crystallisation behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites. European Polymer Journal, 38 :1383–1389, 2002.
- Y.Q. Liu, H.T. Cong, W. Wang, C.H. Sun, and H.M. Cheng. Aln nanoparticle-reinforced nanocrystalline al matrix composites : fabrication and mechanical properties. Materials science and engineering A, 505 :151–156, 2009.
- N. Ljunberg, J.-Y. Cavallé, and L. Heux. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. Polymer, 47 :6285–6292, 2006.
- V. Lorenzo, M.U. de la Orden, C. Muñoz, C. Serrano, and J. Martínez Urreaga. Mechanical characterization of virgin and recovered polycarbonate based nanocomposites by means of depth sensing indentation measurements. European polymer journal 55, 55 :1–8, 2014.

- J. Ma, Z. Qi, and Y. Hu. Synthesis and characterization of polypropylene/clay nanocomposites. Journal of applied polymer science, 82 :3611–3617, 2001.
- P. Maiti, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, and K. Okamoto. New polylactide/layered silicate nanocomposites : role of organoclays. Chemistry of materials, pages 4654–4661, 2002.
- M.A. Mazo, L.I. Manevitch, E.B. Gusarova, M.Y. Shamaev, A.A. Berlin, Balabev N.K., and Rutledge G.C. Molecular dynamics simulation of thermomechanical properties of montmorillonite crystal. 1. isolated clay nanoplate. Journal of physical chemistry B, 112 :2964–2969, 2008.
- R. Mendoza. Morphologie induites dans les pièces en polyolefine moulées par injection. PhD thesis, École Supérieure des arts & métiers, 2005.
- A.B. Morgan and J.W. Gilman. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and x-ray diffraction : A comparative study. Journal of Applied Polymer Science, 87 :1329–1338, 2003.
- T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. Acta metallurgica, 21 :571–574, 1973.
- T. Mura. Micromechanics of defects in solids. Kluwer academic publishers, 1987.
- N.S. Murthy and H. Minor. General procedure for evaluating amorphous scattering and crystallinity from x-ray diffraction scans of semicrystalline polymers. Polymer, 31 : 996–1002, 1990.
- N.S. Murthy, R.G. Bray, S.T. Correale, and R.A.F. Moore. Drawing and annealing of nylon-6 fibres : studies of crystal growth, orientation of amorphous and crystalline domains and their influence on properties. Polymer, 36 :3863–3873, 1995.
- N. Najafi, M.C. Heuzey, and P.J. Carreau. Polylactide (pla)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. Composites science and technology, 72 :608–615, 2012.
- T.L. Nguyen. Approches mutli-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanoétrique aux effet d'échelles. PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne, 2014.
- E. Nieddu, L. Mazzucco, P. Gentile, T. Benko, V. Balbo, R. Mandrile, and G. Giardelli. Preparation and biodegradation of clay composites of pla. Relative & Functional polymers, 69 :371–379, 2009.
- N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, and T. Ogihara. Structure and thermal/mechanical properties of poly(l-lactide)-clay blend. Journal of applied polymer science, 35 :389–396, 1997a.
- N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara. Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent. Journal of applied polymer science, 66 :573–581, 1997b.

- V. Ojijo, H. Cele, and S. Sinha Ray. Morphology and properties of polymer composites based on biodegradable polylactide/poly[(butylene succinate)-co-adipate] blend and nanoclay. Macromolecular materials and engineering, 296 :865–877, 2011.
- V. Ojijo, T. Malwela, S. Sinha Ray, and R. Sadiku. Unique isothermal crystallization phenomenon in the ternary blends of biopolymers polylactide and poly[(butylene succinate)-co-adipate] and nano-clay. Polymer, 53 :505–518, 2012.
- C. Oudet. Polymères. Structures et propriétés, introduction. Elsevier Masson, 1993.
- M. Pahlavanpour, P. Hubert, and M. Lévesque. Numerical and analytical modeling of the stiffness of polymer-clay nanocomposites with aligned particles : One- and two-step methods. Computational Materials Science, 82 :122–130, 2014.
- G.Z. Papageorgiou, D.S. Achilias, T. Nanaki, S. ANDBeslikas, and D. Bikiaris. PLA nanocomposites : Effect of filler type on non-isothermal crystallization. Thermochimica Acta, 511 :129–139, 2010.
- D.M. Parks and S. Ahzi. Polycrystalline plastic deformation and texture evolution for crystals lacking five independent slip systems. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 38 :701–724, 1990.
- D.R. Paul and L.M. Roberson. Polymer nanotechnology : nanocomposites. Polymer, 14 : 3187–3204, 2008.
- M.-A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, A. Rulmont, and P. Dubois. (plasticized) polylactide/(organo-)clay nanocomposites by in situ intercalative polymerization. Macromolecular chemistry and physics, 206 :484–498, 2004.
- J.M. Perez. Matériaux non cristallins et science du désordre. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
- L. Petersson, I. Kvien, and K. Oksman. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. Composites science and technology, 67 :2535–2544, 2007.
- F. Peurton. Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires : relations élaboration-structure-propriétés. PhD thesis, Université Lille 1, 2008.
- P. Ponte Castañeda. Heterogeneous materials, 2002.
- P. Ponte Castañeda and J.R. Willis. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. Journal of Mechanics and Physics of solids, 43 :1919–1951, 1995.
- W. Rasband. ImageJ software release 1.46a. National Institutes of Health, USA, 2011.
- S.S. Ray, K. Yamada, Okamoto M., and K. Ueda. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. Polymer, 44 :857–866, 2003.
- E. Rudnik. Compostable polymer materials. Elsevier, 2008.

- A.J. Ryan, J.L. Standford, W. Bras, and T.M.W. Nye. A synchrotron x-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. Polymer, 38 :759–768, 1997.
- G. Sachs. Zur ableitung einer fließbedingung. Zeitschrift des Vereins Deutscher Ingenieure, 72 :734–736, 1928.
- S. Saeidlou, Michel A. Huneault, Hongbo Li, and Chul B. Park. Poly(lactic acid) crystallization. jul 2012.
- R.A. Schapery. Approximate methods of transform inversion for viscoelastic stress analysis. Proc. 4th U. S. Nat. Cong. Appl. Mech., 2 :1075–1085, 1962.
- R.A. Schapery. Stress analysis of viscoelastic composite materials. Journal of Composite Materials, 1 :228–267, 1967.
- H. Schnell. Polycarbonate, eine gruppe neuartiger thermoplastischer kunststoffe. herstellung und eigenschaften aromatischer polyester der kohlendensäure. Angewandte Chemie, 68 :633–340, 1956.
- N. Sheng, M.C. Boyce, D.M. Parks, G.C. Rutledge, J.I. Abes, and R.E. Cohen. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. Polymer, 45 :487–506, 2004.
- M.M. Shokrieh and R. Rafiee. Prediction of young’s modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach. Materials and design, 31 :790–795, 2010.
- J. Soulestin. Élaboration et comportement mécanique de nanocomposite à matrice PMMA et renforts plaquettaires. PhD thesis, Université Lille 1, 2004.
- G. Stoclet. Étude de la structuration à différents niveaux d’échelle et du comportement thermomécanique d’un polymère issu de ressources renouvelables : l’acide Poly(lactique). PhD thesis, Université Lille 1, 2009.
- Y.S. Sun. Temperature-resolved saxs studies of morphological changes in melt-crystallized poly(hexamethylene terephthalate) and its melting upon heating. Polymer, 47 :8032–8043, 2006.
- G.I. Taylor. Plastic strain in metals. Journal : institute of metals, 62 :307–324, 1938.
- J.L. Thomason and J.Z. Ali. The dimensional stability of glass-fibre reinforced polyamide 66 during hydrolysis conditioning. Composites : Part A, 40 :625–634, 2009.
- L. Tingting, L. Xiang-Yang, and H. Chaobin. Ab initio elasticity of poly(lactic acid) crystals. Journal of Physical Chemistry B, 114 :3133–3109, feb 2010.
- H. Tsuji and Y. Ikada. Blends of isotactic and atactic poly(lactide)s : 2. molecular-weight effects of atactic component on crystallization and morphology of equimolar blends from the melt. Polymer, 37 :595–602, 1996.
- H. Tsuji and Y. Ikada. Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactic acid)s. xi. mechanical properties and morphology of solution-cast films. Polymer, 40 :6699–6708, 1999.

- H. Tsuji, H. Takai, and S.K. Saha. Isothermal and non-isothermal crystallization behavior of poly(l-lactic acid) : Effets of stereocomplex as nucleating agent. Polymer, 47 :3826–3837, 2006.
- H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura. Properties and biodegradability of polymer blends of poly(l-lactide)s with different optical purity of the lactate units. Macromolecular materials and engineering, 287 :116–121, 2002.
- H. Urayama, S.-I. Moon, and Y. Kimura. Microstructure and thermal properties of polylactides with different l- and d-unit sequences : importance of the helical nature of the l-sequence segment. Macromolecular materials and engineering, 288 :137–143, 2003.
- O. Urresti, A. González, M.J. Fernández-Berridi, J.J. Iruin, and L. Irusta. Oxygen permeability through poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. Journal of Membrane Science, 373 :173–177, 2011.
- A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam. Journal of materials research, 8 :1174–1178, 1993.
- R.A. Vaia and E.P. Giannelis. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. Macromolecules, 30 :7990–7999, 1997.
- R.A. Vaia, B.B. Sauer, O.K. TSE, and E.P. Giannelis. Relaxations of confined chains in polymer nanocomposites : glass transition properties of poly(ethylene oxide) intercalated in montmorillonite. Journal of applied polymer science, 35 :59–67, 1997.
- J.A.W. van Dommelen, D.M. Parks, and M.C. Boyce. Micromechanical modeling of the elasto-viscoplastic behavior of semi-crystalline polymers. Journal of Mechanics and Physics of Solids, 51 :519–541, 2003.
- B. Velde. Clays and clay minerals in natural and synthetic systems. Elsevier, 1977.
- B. Vergnes. The use of apparent yield stress to characterize exfoliation in polymer nanocomposites. International polymer processing, 26 :229–232, 2011.
- R.K. Verma, V. Velikov, R.G. Kander, H. Marand, B. Chu, and B.S. Hsiao. Saxs studies of lamellar level morphological changes during crystallization and melting in peek. Polymer, 37 :5357–5365, 1996.
- K. Wang, S. Si Liang, J. Deng, H. Yang, Q. Zhang, Q. Fu, X. Dong, D. Wang, and C. C. Han. The role of clay network on macromolecular chain mobility and relaxation in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. Polymer, 47 :7131–7144, 2006.
- C. E. Weaver and L. D. Pollard. The chemistry of clay minerals. Elsevier, 1973.
- M.L. Williams, R.F. Landel, and J.D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. J. Am. Chem. Soc., 77 :3701–3707, 1955.
- W. Xie, Z. Gao, K. Liu, W.-P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, and A. Singh. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. Thermochimica Acta, 367-368 : 339–350, 2001.

- J.-T. Xu, Y.-Q. Zhao, Q. Wang, and Z.-Q. Fan. Isothermal crystallization of intercalated and exfoliated polyethylene/montmorillonite nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Polymer*, 46 :11978–11985, 2005.
- P.J. Yoon, D.L. Hunter, and D.R. Paul. Polycarbonate nanocomposites. part 1. effect of organoclay structure on morphology and properties. *Polymer* 44, 44 :5323–5339, 2003.
- F. Zaïri, J.M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, A. Mesbah, and J.M. Lefebvre. Study of the effect of size and clay structural parameters on the yield and post-yield response of polymer/clay nanocomposites via a multiscale micromechanical modelling. *Acta Materialia* 59, 59 :3851–3863, 2011.
- C. Zeppa, F. Gouanvé, and E. Espuche. Effect of plasticizer on the structure of biodegradable starch/clay nanocomposites : thermal, water-sorption, and oxygen-barrier properties. *Journal of applied polymer science*, 112 :2044–2056, 2009.
- J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan, and Y. Ozaki. Crystal modifications and thermal behavior of poly(l-lactic acid) revealed by infrared spectroscopy. *Macromolecules*, 38 :8012–8021, 2005.
- J. Zhang, K. Tashiro, H. Tsuji, and A.J. Domb. Disorder-to-order phase transition and multiple behavior of poly(l-lactide) investigated by simultaneous measurements of waxd and dsc. *Macromolecules*, 41 :1352–1357, 2008.
- H. Zhao, Z. Cui, X. Wang, L-S. Turng, and X. Peng. Processing and characterization of solid and microcellular poly(lactic acid)/polyhydroxybutyrate-valerate (pla/phbv) blends and pla/phbv/clay nanocomposites. *Composites : Part B*, 51 :79–91, 2013.
- C. Zilg, R. Mülhaupt, and J. Finter. Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromolecular chemistry and physics*, 200 :661–670, 1999.