



**HAL**  
open science

# Développement de nouveaux matériaux polymères composites allégés à base de micro-sphères creuses modifiées

Romain Charriere

► **To cite this version:**

Romain Charriere. Développement de nouveaux matériaux polymères composites allégés à base de micro-sphères creuses modifiées. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLN061 . tel-03663803

**HAL Id: tel-03663803**

**<https://theses.hal.science/tel-03663803>**

Submitted on 10 May 2022

**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.

# Développement de nouveaux matériaux polymères composites allégés à base de microsphères creuses modifiées

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'École normale supérieure Paris-Saclay

Ecole doctorale n°579 Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux  
et géosciences (SMEMaG)  
Spécialité de doctorat : Solides, structures et matériaux

Soutenue à Grenoble, le 20 décembre 2019, par

**ROMAIN CHARIÈRE**

Composition du Jury :

Nicolas Schmitt Professeur, ENS Paris-Saclay	Président
Jannick Duchet-Rumeau Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
Stéphane André Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
Valérie Massardier Maître de conférences, INSA Lyon	Examineur
Philippe Pilvin Professeur, Université Bretagne Sud	Examineur
Gérard Liraut Expert, Groupe Renault	Examineur
Lionel Gélébart Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse
Bruno Laguitton Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble	Encadrant de thèse





# THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université Paris-Saclay  
préparée à l'École Normale Supérieure Paris-Saclay  
École doctorale SMEMaG - Spécialité "Solides, structures et matériaux"

Réalisée au **CEA-LITEN GRENOBLE & CEA SACLAY**

Soutenue par **Romain CHARIÈRE**

le 20 décembre 2019 à Grenoble

## Développement de nouveaux matériaux polymères composites allégés à base de microsphères creuses modifiées

Directeur de thèse : **Lionel GELEBART** Ingénieur-chercheur au CEA Saclay  
Encadrant de thèse : **Bruno LAGUITTON** Ingénieur-chercheur au CEA Grenoble

### Jury

<b>Nicolas SCHMITT</b>	Professeur, ENS Paris-Saclay	Président
<b>Jannick DUCHET-RUMEAU</b>	Professeur, INSA Lyon	Rapporteur
<b>Stéphane ANDRÉ</b>	Professeur, Université de Lorraine	Rapporteur
<b>Valérie MASSARDIER</b>	Maître de conférences, INSA Lyon	Examineur
<b>Philippe PILVIN</b>	Professeur, Université Bretagne Sud	Examineur
<b>Gérard LIRAUT</b>	Expert, Groupe Renault	Examineur
<b>Lionel GÉLÉBART</b>	Ingénieur-Chercheur, CEA Saclay	Directeur de thèse
<b>Bruno LAGUITTON</b>	Ingénieur-Chercheur, CEA Grenoble	Encadrant de thèse



# Remerciements

A l'heure d'achever ce texte, je prends la mesure de la richesse des différentes rencontres et des échanges que j'ai eu la chance de connaître durant ces trois années de recherche.

Je tiens tout d'abord à remercier le Professeur Nicolas Schmitt de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury et les Professeurs Jannick Duchet-Rumeau et Stéphane André pour leur acceptation de rapporter mes travaux de thèse. Merci également au Docteur Valérie Massardier, au Professeur Philippe Pilvin et au Docteur Gérard Liraut qui ont bien voulu être examinateurs et membres du jury.

Je tiens à remercier chaleureusement mon directeur de thèse, Lionel Gélébart, qui a encadré mon travail de recherche et m'a accordé sa confiance. Ce texte doit beaucoup à la rigueur et l'acuité de ses conseils.

J'exprime ma gratitude à Bruno Laguitton, il a guidé et encadré mes travaux de recherche pour qu'ils puissent aller jusqu'à son terme.

Je remercie tout particulièrement Olivier Poncelet, il a suivi de près mon travail pendant ces trois années et a toujours été présent pour échanger nos idées scientifiques, mais également pour les nombreuses discussions variées toujours très enrichissantes.

Merci également à toutes les personnes qui m'ont accompagné sur l'ensemble des expérimentations mises en place lors de cette thèse, notamment Maxime Pèlerin, Gérard Gebel, Jean-François Blachot, Thomas Pietri, Xavier Jacolin.

Mes pensées vont également à l'ensemble de mes collègues du CEA et particulièrement du labo LSIN, notamment Thomas, Sébastien, Konstantin, Aurélien, Olivier "s", Sonia, Sakina, Pascal, Amélie, Jacqueline, Arnaud, Djadidi, Alexandre, Stéphanie, Philippe, Vincent, Nicolas, Caroline, J.P, François et aussi à mes collègues thésards Saclaysiens Aldo, Yang et Vinh. Merci à vous pour votre accueil au sein des laboratoires. Ce fut un réel plaisir pour moi de partager mon quotidien avec vous pendant ces 3 ans. J'ai beaucoup appris à vos côtés aussi bien au niveau scientifique que professionnel et personnel.

Je n'oublie pas mes amis grenoblois Guillaume, Bob, Abdel, Pierre, Ghassen et Romain toujours présents pour me faire décompresser dans les moments difficiles. Merci également à ma belle-famille, ma famille, mes parents Alain et Patricia, mon frère Maxime et sa femme Hannah. Merci de m'avoir toujours soutenu dans mes choix et dans tout ce que j'ai pu entreprendre. Et un merci spécial à Thi-My-Hang qui me supporte (dans le sens de l'anglicisme... enfin je l'espère) au quotidien. Ces années à tes côtés me comblent de bonheur.



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
<b>Liste des figures</b>	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>xiii</b>
<b>Liste des abréviations et symboles</b>	<b>xv</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
0.1 Contexte de l'étude	1
0.1.1 Présentation des composites polymères à micro-inclusions creuses	1
0.1.2 Historique des publications	2
0.1.3 Fonctionnalités et applications des mousses syntactiques	3
0.2 Problématique, objectifs et plan du manuscrit	4
<b>1 Les composites polypropylène chargés en microsphères creuses</b>	<b>7</b>
1.1 La matrice polymère	8
1.1.1 Le polypropylène	8
1.1.1.1 Les polymères thermoplastiques semi-cristallins	8
1.1.1.2 Tacticité du polypropylène	9
1.1.1.3 Organisation cristalline du polypropylène	11
1.1.2 Le PP dans le monde de l'automobile	13
1.1.3 Mécanique des polymères	15
1.1.3.1 Déformation des phases amorphes	15
1.1.3.2 Déformation des phases cristallines	16
1.1.3.3 Processus de déformation des sphérolites	16
1.2 Les charges creuses pour polymère	18
1.2.1 Les types de microsphères creuses	18
1.2.1.1 Microsphères de verre	18
1.2.1.2 Microsphères polymères	20
1.2.1.3 Cénosphères	22
1.2.1.4 Microsphères de carbonées	22
1.2.1.5 Microsphères céramiques	22
1.2.2 Caractérisation des microsphères de verre iM30K	23
1.2.2.1 Caractérisation géométrique des microsphères	23
1.2.2.2 Propriétés physiques	24
1.3 Les mousses syntactiques polymères	25
1.3.1 Présentation générale	25
1.3.1.1 Nature des composants	25
1.3.1.2 Propriétés mécaniques	27

1.3.2	Interphase microsphères/matrice . . . . .	28
1.3.2.1	Différents types d'interphase . . . . .	28
1.3.2.2	Modifications de l'interphase . . . . .	29
1.4	Conclusion . . . . .	33
<b>2</b>	<b>Modifications des microsphères, fabrication des composites et validation des éprouvettes</b>	<b>35</b>
2.1	Chimie de surface des microsphères . . . . .	36
2.1.1	Activation chimique de la surface . . . . .	36
2.1.2	Traitement par silanisation . . . . .	37
2.1.2.1	Protocole du traitement . . . . .	38
2.1.2.2	Mise en évidence du traitement . . . . .	41
2.1.3	Greffage d'une chaîne polymère . . . . .	43
2.1.3.1	Protocole du traitement . . . . .	44
2.1.3.2	Choix de la chaîne polymère greffée . . . . .	46
2.1.3.3	Mise en évidence du traitement . . . . .	46
2.1.4	Comparaison des différentes microsphères . . . . .	48
2.2	Fabrication des composites . . . . .	50
2.2.1	Types de composites fabriqués et nomenclature . . . . .	50
2.2.2	Procédés de mise en forme des composites . . . . .	51
2.2.2.1	Dispersion des microsphères par compoundage . . . . .	51
2.2.2.2	Le cycle d'injection . . . . .	52
2.3	Validation des éprouvettes . . . . .	54
2.3.1	Validation des taux de charge et taux de casse . . . . .	55
2.3.1.1	Mesure de la densité des composites et de la fraction massique de microsphères . . . . .	55
2.3.1.2	Quantités d'intérêt et méthode de calcul . . . . .	57
2.3.1.3	Résultats . . . . .	58
2.3.2	Caractérisation des microstructures . . . . .	59
2.3.2.1	Tomographie des composites . . . . .	59
2.3.2.2	Descripteurs statistiques de microstructures . . . . .	61
2.3.2.3	Traitements des images tomographiques . . . . .	66
2.3.2.4	Distribution spatiale des microsphères . . . . .	70
2.4	Conclusion . . . . .	72
<b>3</b>	<b>Caractérisations physico-chimiques et mécaniques</b>	<b>75</b>
3.1	Effets des charges sur la matrice . . . . .	76
3.1.1	Caractérisations cristallographiques . . . . .	76
3.1.1.1	Taux de cristallinité . . . . .	76
3.1.1.2	Type de cristallinité . . . . .	80
3.1.2	Caractérisation de la cristallisation interfaciale . . . . .	83
3.1.2.1	Morphologie cristalline des interphases . . . . .	83
3.1.2.2	Caractérisation par micro-raman de l'interphase . . . . .	85
3.2	Caractérisations mécaniques . . . . .	89
3.2.1	Comportement en traction des composites . . . . .	89
3.2.1.1	Protocole expérimental . . . . .	89
3.2.1.2	Influence du taux de charge . . . . .	90
3.2.1.3	Influence de l'interface . . . . .	93
3.3	Conclusion . . . . .	98

<b>4</b>	<b>Simulation numérique du comportement mécanique</b>	<b>101</b>
4.1	Introduction . . . . .	102
4.1.1	L'homogénéisation mécanique . . . . .	103
4.1.1.1	Principes de l'homogénéisation . . . . .	103
4.1.1.2	Techniques analytiques de détermination du comportement élastique linéaire effectif . . . . .	105
4.1.1.3	Simulation des mousses syntactiques . . . . .	106
4.1.2	Génération d'une microstructure virtuelle . . . . .	107
4.1.2.1	Procédés de génération de microstructures aléatoires . . . . .	107
4.1.2.2	Approche proposée . . . . .	108
4.1.2.3	Validation des microstructures générées . . . . .	109
4.1.2.4	Propriétés locales des microstructures . . . . .	110
4.2	Simulations FFT . . . . .	112
4.2.1	Méthodes . . . . .	112
4.2.1.1	Algorithmes FFT et Amitex . . . . .	113
4.2.1.2	Voxels composites . . . . .	113
4.2.1.3	Lois d'homogénéisation des voxels composites . . . . .	114
4.2.2	Optimisation des voxels composites . . . . .	116
4.2.2.1	Optimisation sur la réponse macroscopique . . . . .	116
4.2.2.2	Optimisation sur l'évaluation des contraintes normales aux interfaces . . . . .	121
4.2.2.3	Convergence du solver FFT . . . . .	122
4.3	Applications . . . . .	124
4.3.1	Microstructures périodiques . . . . .	124
4.3.1.1	Étude de la microstructure cubique . . . . .	124
4.3.1.2	Comparaison de microstructures périodiques . . . . .	125
4.3.2	Microstructures aléatoires . . . . .	127
4.3.2.1	Réponse macroscopique . . . . .	127
4.3.2.2	Évaluation des contraintes normales aux interfaces . . . . .	128
4.4	Conclusion . . . . .	130
	<b>Conclusion</b>	<b>133</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>137</b>
	<b>A</b>	<b>I</b>
	<b>B</b>	<b>III</b>



# Liste des figures

1	Nombre de documents publiés (a) par année, (b) par nation, (c) par affiliation et (d) par auteur (Scopus, équation de recherche : "TITLE-ABS-KEY((((polymer* OR composit*) AND fill* AND hollow AND (microspher* OR spher* OR microballoon* OR microbead*)) OR (polymer* AND syntacti* AND foam*)))")	2
2	Nombre de documents publiés par année déclinés pour chaque type de microsphères . . . . .	3
3	Véhicule d'exploration sous-marine (Deep Sea Challenger, 2012) [124] . . .	3
1.1	Polypropylène atactique . . . . .	9
1.2	Polypropylène syndiotactique . . . . .	9
1.3	Polypropylène isotactique . . . . .	10
1.4	Conformation hélicoïdale de la chaîne iPP [65] . . . . .	10
1.5	Unité monoclinique [41] . . . . .	11
1.6	Unité hexagonale [41] . . . . .	11
1.7	Unité orthorhombique [34] . . . . .	12
1.8	Structure d'une sphérolite [193] . . . . .	13
1.9	Croissance des sphérolites $\alpha$ [176] . . . . .	13
1.10	Croissance des sphérolites $\beta$ [168, 1] . . . . .	13
1.11	Mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire, (gauche) glissement interlamellaire, (droite) séparation interlamellaire [90] . . . . .	16
1.12	Mécanismes de déformation de la phase cristalline, (gauche) glissement parallèle et (droite) glissement transverse à l'axe des chaînes cristallines [90] .	16
1.13	Etapes successives de la déformation des zones cristallines [91] . . . . .	17
1.14	Mécanismes de déformation dans une sphérolite sollicitée en traction uniaxiale [152] . . . . .	17
1.15	Expansion des microsphères [21] . . . . .	21
1.16	Granulométrie mesurée des microsphères iM30K . . . . .	23
1.17	Épaisseur de coquille en fonction du diamètre des microsphères iM30K (les barres d'erreur représentent les valeurs min. et max. des 10 épaisseurs mesurées - la courbe rouge représente la relation épaisseur moyenne mesurée par rapport au diamètre) . . . . .	24
1.18	Structures de mousses syntactiques observation MEB [89] (gauche), et reconstruction 3D d'images de tomographie [145] (droite) . . . . .	26
1.19	Illustrations des interface et interphase [37] . . . . .	28
1.20	Enchevêtrement moléculaire au niveau de l'interphase matrice/microsphère	29
1.21	Liaisons chimiques au niveau de l'interphase matrice/microsphère . . . . .	29
1.22	Attraction électrostatique au niveau de l'interface matrice/microsphère . .	29
1.23	Liaisons mécaniques au niveau de l'interface matrice/microsphère . . . . .	30

2.1	Image MEB d'une microsphère iM30K non traitée (gauche) et une microsphère traitée 1h à la soude (droite) . . . . .	37
2.2	Granulométrie des microsphères iM30K après 0, 15, 30, 60, 120 minutes de traitement à la soude . . . . .	38
2.3	Etapes d'une réaction de silanisation [13] . . . . .	39
2.4	Schématisation de la réaction de silanisation en surface des microsphères .	40
2.5	Image MEB d'une microsphère iM30K <sub>APTES</sub> (gauche) et une microsphère iM30K <sub>Poly</sub> (avec greffage de polymère par CO <sub>2</sub> sc, voir section 2.1.3)(droite) .	40
2.6	Mise en évidence du greffage par réduction d'argent : (gauche) solution de microsphères iM30K <sub>NaOH</sub> avec AgNO <sub>3</sub> , (droite) solution de microsphères iM30K <sub>APTES</sub> avec AgNO <sub>3</sub> . . . . .	41
2.7	Spectres infrarouges obtenus avec les microsphères iM30K, iM30K <sub>NaOH</sub> , iM30K <sub>APTES</sub> et de l'APTES pur . . . . .	42
2.8	Agrandissement des spectres infrarouges des microsphères iM30K, iM30K <sub>NaOH</sub> , iM30K <sub>APTES</sub> et de l'APTES pur sur le pic caractéristique des fonctions amines (NH <sub>2</sub> ) . . . . .	43
2.9	Résumé du processus de greffage des chaînes de polymères à la surface des microsphères dans le CO <sub>2</sub> sc . . . . .	45
2.10	Différence entre les différentes méthodes de greffage d'une chaîne polymère sur un substrat [198] . . . . .	46
2.11	Résultats des spectroscopies infrarouges des microsphères iM30K, iM30K <sub>NaOH</sub> et iM30K <sub>Poly</sub> . . . . .	47
2.12	Spectre RMN <sup>13</sup> C des microsphères iM30K <sub>Poly</sub> . . . . .	47
2.13	Résultats des mesures ATG (gauche) et DSC (droite) effectuées sur les différents types de microsphères pour une vitesse de chauffe de 5 °C.min <sup>-1</sup> . . .	49
2.14	Schématisation de la réaction de condensation entre les fonctions amines greffées en surface des microsphères iM30K et de la matrice AS3+PPgMA . .	51
2.15	Le matériau à différentes étapes du processus de fabrication (gauche) matière première (en haut : granulés de PP, en bas : microsphères iM30K), (centre) composite après extrusion sous forme de granulés et (droite) éprouvettes de traction injectées . . . . .	52
2.16	Observation MEB de la surface coupée par cryo-microtomie des composites (haut) AS3, (centre) AS3+30iM30K, (bas) AS3+30iM30K <sub>Poly</sub> . . . . .	53
2.17	Observation MEB de zones d'interphases microsphères/matrice des composites (a) AS3, (b) AS3+30iM30K, (c) AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , (d) AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> , (e) AS3+30iM30K <sub>Poly</sub> , (f) AS3+PPgMA, (g) AS3+PPgMA+30iM30K, et (h) AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	54
2.18	Principe de mesure par pycnométrie à eau . . . . .	55
2.19	Images MEB des microsphères après pyrolyse des composites (gauche) AS3+30iM30K, (centre) AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> et (droite) AS3+30iM30K <sub>Poly</sub> . . . . .	56
2.20	Schématisation de la constitution d'un composite . . . . .	57
2.21	L'acquisition de projections 2D et la reconstruction 3D a) série d'images de projection 2D enregistrées en pivotant l'objet, b) reconstruction 3D effectuée en additionnant toutes les coupes calculées à partir des projections 2D obtenues [18] . . . . .	60
2.22	Vue en coupes des images tomographiques des échantillons de composites (haut) AS3, (centre) AS3+30iM30K et (bas) AS3+30iM30K <sub>Poly</sub> dans les plans (gauche) yx, (centre) xz et (droite) yz. . . . .	62

2.23	Vues zoomées des images tomographiques des échantillons de composites (gauche) AS3, (centre) AS3+30iM30K et (droite) AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	63
2.24	Cellules de Voronoï 3D construit à partir de 10 germes (points bleus) . . . . .	63
2.25	Illustration de l'estimation de la fonction $K(r)$ en 2D (avec $I_k(r) = 11$ en rouge, $w_k$ est la proportion de la partie rouge du cercle par rapport à la circonférence totale) [40] . . . . .	65
2.26	Vue en coupe au centre de la zone d'analyse de l'image tomographique du composite AS3+30iM30K, (A) image initiale, (B) image après le lissage Gaussien, (C) image binarisée, (D) image labellisée, (E) image labellisée dilatée et (F) image reconstruite. . . . .	67
2.27	Distribution des niveaux de gris dans la zone d'analyse de l'image tomographique du composite AS3+30iM30K (valeur du seuil 80) . . . . .	68
2.28	Dilatation et érosion d'une image binaire avec deux éléments structurants différents [74]. . . . .	68
2.29	Densités de probabilités des descripteurs statistiques du premier ordre pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	71
2.30	Descripteurs statistiques du second ordre pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	72
3.1	Effet coeur-peau d'une éprouvette de PP injectée [207] . . . . .	77
3.2	Effet du taux de charge sur courbes DSC des composites AS3+xiM30K . . . . .	77
3.3	Effet de la modification de surface des microsphères sur les courbes DSC des composites AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> , AS3+30iM30K <sub>poly</sub> , AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	79
3.4	(a) Taux de cristallinité et (b) température de fusion des différents composites en fonction du taux de charge . . . . .	81
3.5	Spectres DRX des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	81
3.6	Agrandissement des spectres DRX des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	82
3.7	Spectres DRX des composites AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	83
3.8	Image MEB des structures cristallines révélées après attaque acide des composites (a) AS3, (b) AS3+30iM30K, (c) AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , (d) AS3+30iM30K <sub>poly</sub> , et (e) AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	84
3.9	Zones analysées par micro-raman . . . . .	85
3.10	Spectres complets des zones interphases et des zones matrices obtenus sur les composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	86
3.11	Déconvolution (Lorentzien) dans la zone spectrale 785-865 $\text{cm}^{-1}$ des spectres raman des composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> dans les zones interphase et dans les zones matrice (en bleu : mesures, en rouge : fit calculé, en vert : composantes du fit, en haut à gauche : pourcentage d'erreur moyen en position) . . . . .	87
3.12	Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites avec différentes fractions volumiques de microsphères (0, 10, 20, 30, 40, 50 %vol) (a) courbe globale, (b) zoom sur la partie élastique et (c) zoom sur la zone de calcul du module de Young (0-0.05%) . . . . .	91
3.13	Modules spécifiques et contraintes maximales spécifiques des différents composites en fonction du taux de charge . . . . .	92

3.14	Images MEB des faciès de ruptures des composites (gauche) AS3 et (droite) AS3+30iM30K . . . . .	92
3.15	Images MEB du faciès de rupture du polymère AS3 proche de la surface de l'échantillon. Observation de l'effet cœur/peau avec rupture fragile de la peau et rupture ductile du cœur. . . . .	93
3.16	Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> , AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	94
3.17	Images MEB des faciès de ruptures des composites (haut) AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , (centre) AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> et (bas) AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	95
3.18	Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K, AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	96
3.19	Images MEB des faciès de ruptures des composites (haut) AS3+PPgMA, (centre) AS3+PPgMA+30iM30K et (bas) AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	97
3.20	(a) Modules de Young et (b) contraintes maximales des différents composites en fonction du taux de charge . . . . .	98
4.1	Schéma illustrant la méthode de changement d'échelles en mécanique lorsque l'on impose la déformation macroscopique (trajet bleu) ou la contrainte macroscopique (trajet rouge) [59]. . . . .	105
4.2	Illustration du principe du modèle auto-cohérent (n+1) phases, avec n=3 (MHE : milieu homogène équivalent) . . . . .	106
4.3	Méthode de génération des diamètres à partir d'une distribution mesurée (N=20) . . . . .	109
4.4	(gauche) Vues 3D et (droite) coupes 2D de microstructures virtuelles de 64 microsphères avec des fractions volumiques de (haut) 10 %, (centre) 30 % et (bas) 50 %. . . . .	110
4.5	Descripteurs statistiques du premier et second ordre pour les composites AS3+30iM30K, AS3+30iM30K <sub>poly</sub> et les microstructures virtuelles . . . . .	111
4.6	Identification des voxels composites et approximation des fractions volumiques et du vecteur normal à l'interface . . . . .	114
4.7	Schématisation des modèles d'homogénéisation de Voigt (gauche) et Reuss (droite) . . . . .	115
4.8	Schématisation des modèles d'homogénéisation Laminate et définition des parties dans le plan et hors plan d'un tenseur . . . . .	116
4.9	Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour $E_{mat}=110$ MPa ( $f_v=0,3$ , $E_{shell}=69000$ MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminate, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation. . . . .	118
4.10	Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour $E_{mat}=1100$ MPa ( $f_v=0,3$ , $E_{shell}=69000$ MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminate, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation. . . . .	119

4.11 Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour $E_{mat}=11000$ MPa ( $f_v=0,3$ , $E_{shell}=69000$ MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminate, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation. . . . .	120
4.12 Champs de contrainte normaux évalués à partir de simulations sans voxels composites (cadre noir), avec la combinaison complète Laminate (cadre rouge) et avec la combinaison (MS : Laminate, SG : Voigt, MSG : Laminate) (cadre bleu), pour des résolutions spatiales 2, 4 et 6. Les indicateurs d'erreur correspondants (Eq. 4.15) sont tracés en fonction de la résolution spatiale. . . . .	122
4.13 Histogramme du nombre d'itérations en fonction des combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites pour les résolutions 0,75, 1,5 et 2 et pour les propriétés de la matrice de référence (i.e. contraste mécanique coquille/matrice = 63). . . . .	123
4.14 Evolution des modules élastiques macroscopiques d'une microstructure cubique en fonction (en haut à gauche) de la variation de la fraction volumique de microsphères ( $e/r=0,1$ , $E_{shell}=69000$ MPa), (en haut à droite) du module élastique de la coquille ( $e/r=0,1$ , $f_v=0,3$ ) et (en bas) de l'épaisseur de la coquille ( $f_v=0,3$ , $E_{shell}=69000$ MPa) ( $E_{mat}=1100$ MPa, type de voxel composite MS=l SG=v absence de voxels triples) . . . . .	125
4.15 Surface anisotrope du module de Young (MPa) pour trois microstructures périodiques (à gauche : cubique, au milieu : cubique centrée et à droite : cubique faces centrées) et, en dessous, la contrainte normale équivalente aux interfaces pour une contrainte de traction uniaxiale (1 MPa) ( $f_v=0,3$ , $E_{shell}=69000$ MPa, $E_{mat}=1100$ MPa, type de voxel composite MS=l SG=v absence de voxels triples, résolution=3) . . . . .	126
4.16 Etude de convergence de la moyenne (plus de 10 échantillons) du module de Young et de coefficients de Poisson par rapport au nombre de sphères et de la résolution. Les barres d'erreur montrent l'écart type sur les différents échantillons. ( $f_v=0,5$ , $E_{shell}=69000$ MPa, $E_{mat}=1100$ MPa, Type de voxels composites MS=l SG=v MSG=l) . . . . .	128
4.17 Évolution du module de Young effectif par rapport à la fraction volumique de microsphères et champs de déformation dans une coupe longitudinale pour les fractions volumiques 0,1 et 0,5 obtenues à partir de calculs FFT (résolution=1,5, Nb sphère=256, $E_{shell}=69000$ MPa, $E_{mat}=1100$ MPa, Type de voxels composites MS=l SG=v MSG=l) . . . . .	129
4.18 Moyenne (à gauche) et écart-type relatif (à droite) de la contrainte normale à l'interface microsphère/matrice évalué sur 256 sphères et rassemblé sur une sphère de référence. Les simulations sont effectuées pour une contrainte de traction uniaxiale (1 MPa), une résolution de 3 et les voxels composites MS=l, SG=v et absence de voxels triples pour cette résolution. Sur la représentation polaire, correspondant à l'équateur dessiné sur les sphères, les cercles gris correspondent à 0MPa et 1MPa (la contrainte uniaxiale appliquée). . . . .	130

A.1	Histogramme de l'erreur relative en fonction des combinaisons de lois d'homogénéisation des voxels composites pour les résolutions 0,75, 1,5 et 2 et pour les propriétés de la matrice de référence (i.e. contraste élastique coquille/matrice = 63). . . . .	I
B.1	Les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice en fonction de la fraction volumique de verre de chaque voxel composite évaluées sur une microstructure avec 256 sphères et une fraction volumique de microsphère de 0,1. La sphère en haut représente la distribution du volume de verre dans les voxels composites d'une microsphère (choisie arbitrairement), et en bas, la contrainte normale de la même microsphère. . . . .	III
B.2	Les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice en fonction de la fraction volumique de verre de chaque voxel composite évaluées sur une microstructure avec 256 sphères et une fraction volumique de microsphère de 0,5. La sphère en haut représente la distribution du volume de verre dans les voxels composites d'une microsphère (choisie arbitrairement), et en bas, la contrainte normale de la même microsphère. . . . .	IV

# Liste des tableaux

1.1	Propriétés du polypropylène isotactique, syndiotactique et atactique [218] .	10
1.2	Structures et propriétés des trois unités cristallines de l'IPP [41] . . . . .	12
1.3	Compositions (% masse) de différents types de verre : MS (Microsphère) 1 et 2 [82], MS3, Verre (E), Pyrex et bouteille [125] . . . . .	19
1.4	Granulométrie des microsphères creuses iM30K en $\mu\text{m}$ . . . . .	23
1.5	Résultats des tests de traction sur des composites PP comprenant différents taux de charge massiques de microsphères de verre creuses [38] . . . . .	27
2.1	Bandes d'absorption principales de l'APTES pur et hydrolysé ( $v_{as}$ : élongation asymétrique, $v_s$ : élongation symétrique, $\delta$ : déformation, $\rho$ : bascule) [144] . . . . .	43
2.2	Comparaison de la masse volumique et de la surface volumique des microsphères après les différents traitements . . . . .	48
2.3	Nomenclature des composites fabriqués . . . . .	50
2.4	Résultats des mesures de densité par pycnométrie à eau et des fractions massiques de verre des différents types de composites . . . . .	56
2.5	Résultats des estimations des fractions volumiques de verre cassé dans les inclusions, des fractions volumiques de verre cassé dans les composites, des fractions volumiques de microsphères intactes dans les composites et du taux de casse des microsphères . . . . .	59
2.6	Descripteurs du premier ordre de la dispersion spatiale de microsphères . .	64
2.7	Données extraites des tomographies permettant de valider les traitement d'images . . . . .	69
3.1	Enthalpie de fusion, taux de cristallinité et température de fusion des composites AS3+xiM30K pour des fractions volumiques de 0 à 50 % . . . . .	78
3.2	Enthalpie de fusion, taux de cristallinité et température de fusion des composites AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> , AS3+30iM30K <sub>poly</sub> , AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	79
3.3	Positions et intensités des bandes raman et taux de cristallinité calculés des composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K <sub>poly</sub> dans les zones interphase et dans les zones matrice . . . . .	88
3.4	Propriétés physiques mesurées des composites avec différentes fractions volumiques de microsphères . . . . .	90
3.5	Propriétés physiques mesurées des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub> , AS3+30iM30K <sub>APTES</sub> , AS3+30iM30K <sub>poly</sub> . . . . .	93
3.6	Propriétés physiques mesurées des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K, AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub> . . . . .	95
4.1	Propriétés des matériaux utilisées pour l'analyse numérique . . . . .	112



# Liste des abréviations et symboles

## Abréviations

APTES	(3-Aminopropyl)triéthoxysilane
AIBN	azobisisobutyronitrile
ATG	analyse thermogravimétrique
BET	analyse de Brunauer, Emmett et Teller
CaCO <sub>3</sub>	carbonate de calcium
CO <sub>2</sub> sc	dioxyde de carbone supercritique
DRX	diffraction de rayons X
DSC	calorimétrie différentielle à balayage (ou Differential Scanning Calorimetry)
FEM	méthode des éléments finis
FFT	transformation de Fourier rapide (ou fast Fourier transform)
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
iPP	polypropylène isotactique
MEB	microscopie électronique à balayage
NaOH	hydroxyde de sodium (ou soude)
PE	polyéthylène
PEG	polyéthylène glycol
PEgMA	polyéthylène greffé anhydride maléique
PP	polypropylène
PPgMA	polypropylène greffé anhydride maléique
PS	polystyrène
PVC	poly(chlorure de vinyle)
RMN	résonance magnétique nucléaire
RSA	random sequential adsorption
TPE	thermoplastiques élastomères

## Symboles

%v	pourcentage volumique
%m	pourcentage massique
%mol	pourcentage molaire
$\rho$	masse volumique
$\epsilon_n$	déformation nominale
$\epsilon_{rupt}$	déformation à la rupture
$\sigma_{ultim}$	contrainte maximale
$\sigma_n$	contrainte nominale
$\sigma_{\perp}$	contrainte normale à l'interface
$\nu$	coefficient de Poisson
$\chi_c$	taux de cristallinité
$\mathbb{C}$	tenseur d'élasticité
d	diamètre de la coquille des microsphères
r	rayon de la coquille des microsphères
e	épaisseur de la coquille des microsphères
E	module de Young
$E_{spé}$	module de Young spécifique
$f_m$	fraction massique
$f_v$	fraction volumique
$P_{crit}$	pression critique
$S_{spé}$	surface spécifique
$T_c$	taux de casse des microsphères
$T_{crit}$	température critique
$T_f$	température de fusion de la matrice polymère
Tg	température de transition vitreuse
TG	variation de masse mesurée par ATG

# Introduction générale

## 0.1 Contexte de l'étude

### 0.1.1 Présentation des composites polymères à micro-inclusions creuses

Dans la société actuelle, les problématiques liées aux rejets de gaz polluants par les systèmes de transport à la fois routiers, mais aussi aéronautiques et maritimes prennent une place importante. Cette prise de conscience se traduit par de nouvelles normes de plus en plus sévères sur les émissions de gaz nocifs pour l'environnement, mais également une volonté des industries concernées d'axer leur développement vers de nouveaux modes d'utilisation d'énergie, que ce soit en optimisant les technologies déjà implantées ou en utilisant de nouvelles sources énergétiques comme par exemple en déployant de plus en plus de véhicules électriques ou fonctionnant grâce à l'hydrogène. Une problématique commune à tous ces types de véhicules est le rendement énergétique. L'une des principales voies d'amélioration est la réduction de masse des structures mobiles. Parmi les stratégies mises en place pour arriver à cet objectif, la synthèse de nouveaux matériaux est l'une des plus encourageantes. Ces nouveaux matériaux sont principalement des composites, qui ont, pour une masse significativement réduite, des propriétés mécaniques renforcées [107].

Les matériaux composites sont constitués de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles et de nature différente, se complétant et permettant d'aboutir à un matériau dont les nouvelles propriétés sont différentes de celles des composants pris séparément.

Dans notre étude, nous allons nous intéresser aux matériaux composites constitués d'inclusions micro-sphériques creuses, qui apportent de nouvelles propriétés au matériau, et d'une matrice polymère qui assure la cohésion entre ces inclusions. La dispersion des microsphères dans la matrice crée un matériau poreux à cellules fermées et renforcées. De par la nature de cette porosité, ce type de composites peut également être appelé mousse syntactique.

En changeant la quantité de charges dans le polymère, différentes microstructures et densités de matériau peuvent être créées. L'utilisation de particules moins denses que la matrice permet la fabrication de matériaux allégés. Les mousses syntactiques sont connues pour leur basse densité, bonne résistance à la compression et pression hydrostatique, comportement à l'impact, et propriétés d'isolation thermique et phonique. A la différence d'autres mousses, les mousses syntactiques sont des matériaux dont la densité n'est pas modifiée lors de la mise en œuvre puisqu'il n'y a pas d'étape de moussage, et la sphéricité des cellules est garantie par la charge ajoutée. Cette prédictibilité est avantageuse pour les procédés de fabrication, notamment ceux des structures aéronautiques [231].

## 0.1.2 Historique des publications

Les premiers documents faisant référence à des composites polymères chargés avec des particules creuses apparaissent dans les années 60. Les premières microsphères utilisées sont celles en carbone dans les travaux de R. Shaver [206, 185], très vite les billes de verre font leur apparition avec les travaux de W. Beck [19]. Mais c'est durant les années 2000 que le nombre de documents publiés a considérablement augmenté.

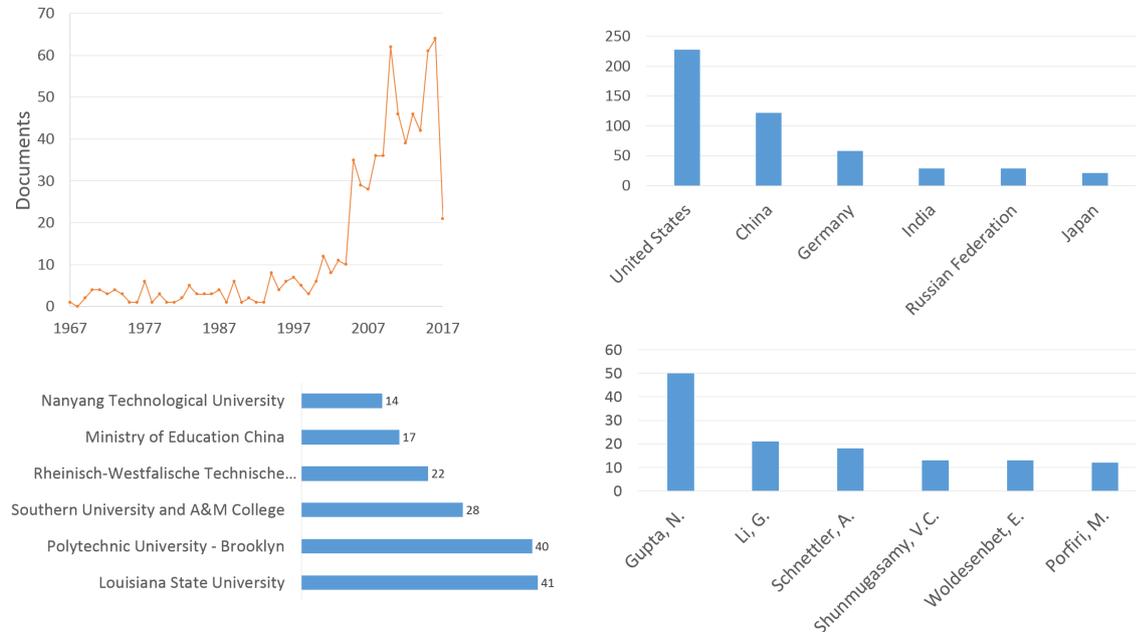


FIGURE 1 – Nombre de documents publiés (a) par année, (b) par nation, (c) par affiliation et (d) par auteur (Scopus, équation de recherche : "TITLE-ABS-KEY(((( polymer\* OR composit\*) AND fill\* AND hollow AND (microspher\* OR spher\* OR microballoon\* OR microbead\*)) OR (polymer\* AND syntacti\* AND foam\*)))")

Nikhil Gupta est l'auteur qui s'est de loin le plus intéressé aux polymères à inclusions creuses, il a notamment publié le livre "Reinforced Polymer Matrix Syntactic Foams" [88]. La nation la plus active pour les publications sur ce sujet est les Etats-Unis et principalement à la Louisiana State University et à la Polytechnic University of Brooklyn. A noter que la France se positionne à la onzième place avec quatorze publications, notamment grâce aux travaux de D. Choqueuse (IFREMER Brest) et V. Sauvart-Moynot (IFP Energies nouvelles) sur l'étude de mousses syntactiques pour les grandes profondeurs et ceux d'E. Maire (INSA Lyon) sur la caractérisation de ces mousses par tomographie. Il est également intéressant de constater que l'industriel 3M est au neuvième rang pour les affiliations des auteurs, il est ainsi le premier non universitaire en terme de publications sur les charges microsphériques pour polymère.

La figure 2 présente l'évolution du nombre de publications au cours du temps décliné en fonction des principaux types de microsphères. On peut constater que même si initialement aucun matériau constitutif de la coquille ne se distinguait significativement des autres, depuis la fin des années 90, les publications sur les microsphères creuses de verre sont en constante augmentation et sont aujourd'hui en très large majorité. Cependant, depuis quelques années, l'intérêt pour les microsphères à coquilles polymères connaît un accroissement important en raison de l'intérêt croissant pour les matériaux légers et

la diversification des types de microsphères présentes sur le marché.

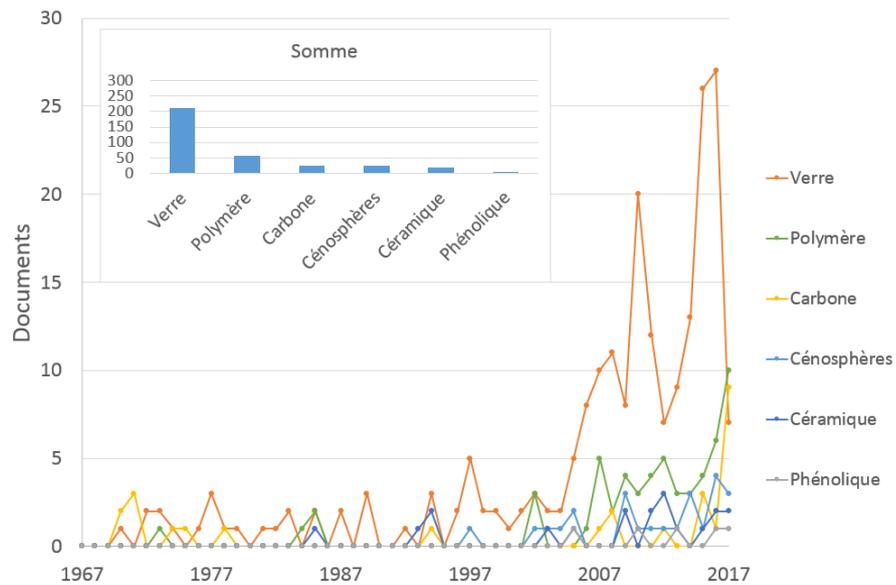


FIGURE 2 – Nombre de documents publiés par année déclinés pour chaque type de microsphères

### 0.1.3 Fonctionnalités et applications des mousses syntactiques

"Les mousses syntactiques ont repoussé les performances des composites et permis le développement de véhicules pour explorer les plus profondes parties des océans jusqu'à de nouvelles planètes [89]." Ceci illustre bien la variété d'applications possibles des mousses syntactiques. Salleh et al. ajoute : "La même chimie, initialement développée pour des applications aérospatiales est maintenant utilisée pour produire des cadres de vélo ultralégers, des clubs de golf, des snowboards, des voitures de course et des instruments de musique [197]".

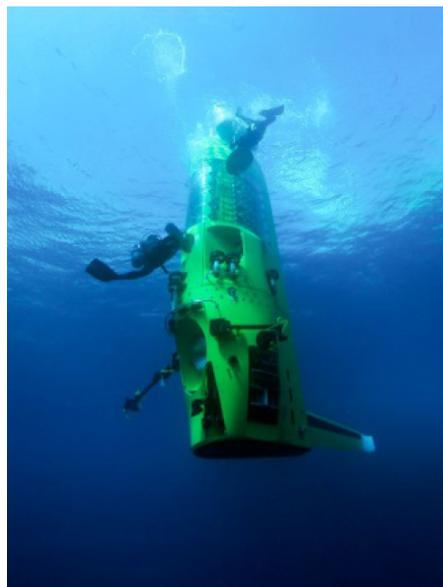


FIGURE 3 – Véhicule d'exploration sous-marin (Deep Sea Challenger, 2012) [124]

L'industrie aéronautique utilise aussi très largement les mousses syntactiques. Des grands

groupes comme Boeing et Airbus utilisent ce type de matériau dans leurs constructions [89], notamment comme matériau de remplissage des hélices ou des vannes de guidage et comme protection des équipements électroniques. Les secteurs militaire et aérospatial utilisent également les polymères chargés en particules creuses par exemple comme matériaux d'isolation des réservoirs extérieurs de fusée du United States Space Shuttle ou des boucliers anti-radiations [14].

Plus récemment, une des applications phares des mousses syntactiques est l'isolation des pipelines grande profondeur pour l'industrie d'extraction de gaz et pétrole [197]. Les mousses syntactiques sont également largement utilisées comme matériaux de remplissage (âme) pour composites sandwich.

On peut également constater que, ces dernières années, le secteur automobile porte un intérêt particulier pour ces types de matériaux [63]. Les microsphères sont utilisées comme charge d'allègement et permettent un gain de poids de l'ordre de 30 % de pièces composites de type SMC<sup>1</sup> ou BMC<sup>2</sup> [246]. Les microsphères sont également utilisées pour réduire la masse volumique des formulations de revêtement de PVC (poly(chlorure de vinyle)) de bas de caisse automobile de type plastisol [196].

En fonction des matrices et des microsphères sélectionnées, les propriétés physiques des composites seront différentes de celles des polymères compacts [20] :

- amélioration du caractère isolant, thermique ou phonique : mousses pour le bâtiment;
- amélioration du pouvoir amortissant : mousses d'emballage;
- allègement avec conservation de certaines propriétés structurelles;
- modification de la souplesse : premières mousses de latex pour l'ameublement;
- diminution de la masse volumique permettant d'occuper des espaces avec des masses de matériau réduites et une bonne flottabilité;
- dégradation de la résistance au vieillissement, de la tenue chimique.

## 0.2 Problématique, objectifs et plan du manuscrit

Ces dernières années, afin d'étendre l'utilisation des microsphères de verre aux mousses syntactiques à matrice thermoplastique, le développement des microsphères s'est axé vers des grades capables de résister aux fortes sollicitations induites par les procédés de transformation (i.e. "compoundage", extrusion, injection). En travaillant sur les procédés de fabrication des microsphères, la société 3M a mis sur le marché des microsphères de verre creuses dédiées à l'injection plastique. Les grades iM16K et iM30K résistants à 1100 et près de 2 000 bars pour une masse volumique réelle de 0,46 et 0,60 g.cm<sup>-3</sup>, respectivement.

L'emploi des microsphères de verre creuses en plasturgie nécessite au préalable une opération de "compoundage" dans une extrudeuse bi-vis pour incorporer les microsphères aux polymères. Le "compound" obtenu se met en œuvre selon les conditions classiques

---

1. Sheet Molding Compound.  
2. Bulk Molding Compound.

de fabrication des pièces plastiques injectées. Les microsphères de verre contribuent significativement à réduire le poids des pièces plastiques finies tout en participant à leur stabilité dimensionnelle et thermique. Elles conduisent à une augmentation de la rigidité en traction et en flexion. Elles permettent des économies de matières premières et de productivité en réduisant les temps de cycle et notamment la vitesse de refroidissement des pièces injectées [196].

Cependant, malgré de nombreux avantages, les microsphères de verre ne sont pas encore largement utilisées dans l'industrie des thermoplastiques car leur incorporation dans un polymère dégrade fortement ses propriétés mécaniques initiales. J. Z. Liang a montré que la raideur et la résistance aux chocs peuvent être significativement augmentées en chargeant un polypropylène (PP) avec des billes de verre (ici pleines), mais que la limite élastique du composite décroît non linéairement avec l'augmentation du taux de billes [128]. Q. Yuan a également montré que l'élongation à la rupture du composite est drastiquement réduite avec l'ajout des billes de verre dans le PP [236].

Pour les polymères chargés, les propriétés de l'interface entre les inclusions et la matrice vont jouer un rôle prédominant sur les propriétés mécaniques macroscopiques du composite. Un des moyens de modifier l'interface est de fonctionnaliser la surface des charges. Le premier à avoir publié sur la compatibilisation des microsphères creuses de verre avec une matrice thermoplastique est S. N. Patankar en 2010 [181]. Depuis, F. Liu a modifié des microsphères creuses de verre avec de l'aminopropyltriéthoxysilane pour renforcer les propriétés d'un composite à matrice polypropylène [134]. A notre connaissance, la très grande majorité des compatibilisants utilisés sont des agents de couplage silane.

Malgré un effet certain sur les propriétés mécaniques, une modification de la surface des billes ne permet pas à ce jour d'éviter une chute de l'élongation à la rupture du composite de moins de 90 %. Le gain apporté par ces fonctionnalisations de surface reste encore trop insuffisant pour que ces matériaux soient intéressants industriellement. La modification de surface des billes induit également d'autres désavantages lors de la fabrication. En effet, l'usage de solvant pour vectoriser les agents de couplage et pour nettoyer les sous-produits de réaction sont des étapes obligatoires.

Dans notre étude, nous chercherons à comprendre le lien existant entre les propriétés physico-chimiques de l'interface et les propriétés mécaniques macroscopiques du composite. Pour cela, le matériau d'étude sélectionné est un polypropylène industriel chargé en microsphères de verre creuses. Différents types de modifications chimiques de surfaces ont été effectués sur les microsphères. Ainsi, la rugosité de surface des microsphères a été augmentée, des chaînes polymères ont été greffées sur la surface des microsphères par un procédé original utilisant comme solvant le CO<sub>2</sub> super-critique et des modifications chimiques des microsphères ont été effectuées par silanisation afin de greffer sur leur surface des fonctions amines. Des composites avec des interfaces charges/matrice de différentes natures ont ensuite été mis en œuvre par "compoundage" et injection à l'aide de ces microsphères modifiées. Les composites fabriqués ont été validés en mesurant le taux de charge réel et le taux de casse des microsphères. Des analyses d'images issues de tomographie aux rayons X ont également permis de caractériser la dispersion spatiale des microsphères dans la matrice.

Des études pour évaluer les modifications cristallines de matrice induites par la présence

des microsphères ont été mises en place. Des analyses macroscopiques ont été réalisées par DSC et DRX et une étude par analyse MEB et micro-raman est proposée pour mettre en lumière la localisation de ces différences cristallines. Les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites ont été caractérisées et l'apport des différentes modifications de surface des microsphères a été évalué.

En parallèle, un outil de modélisation mécanique des mousses syntactiques, s'appuyant sur un code de simulation FFT (transformation de Fourier rapide ou en anglais fast Fourier transform), est mis en place. Actuellement, aucune étude n'a été menée à l'aide des méthodes FFT sur ce type de composite et leur aptitude à simuler mécaniquement le comportement de mousses syntactiques demeure une question ouverte. En effet, la faible épaisseur de la coquille des microsphères et le contraste mécanique infini (entre le gaz des microsphères et le verre de la coquille) sont des difficultés importantes pour ce type de simulation. Un des buts de cette étude est de démontrer la capacité des solveurs FFT à effectuer de tels calculs, notamment en utilisant et optimisant la méthode de voxels composites. L'utilisation de cette méthode a également rendu possible l'évaluation des contraintes normales à l'interface microsphère/matrice. L'outil de simulations mis en place a été validé en comparant les résultats numériques obtenus avec des simulations appliquées aux composites AS3+iM30K et les résultats expérimentaux. Les simulations effectuées nous permettent également d'obtenir des informations supplémentaires inaccessibles expérimentalement, telles que les contraintes normales à l'interface microsphère/matrice, qui pourront nous permettre de comprendre un peu mieux le rôle de ces interfaces sur les mécanismes d'endommagement des composites.

Le manuscrit s'articule autour de quatre chapitres. Le chapitre 1 introduit des éléments bibliographiques afin de présenter la matrice polymère, les différentes charges creuses et plus particulièrement les microsphères de verre creuses utilisées dans notre étude. Une présentation générale des mousses syntactiques et une étude des interfaces microsphère/matrice polymère sont proposées. Le chapitre 2 détaille les différentes modifications chimiques de la surface des microsphères et les procédés de mise en forme des composites utilisés pour la fabrication d'éprouvettes. Les techniques de validation des éprouvettes ainsi fabriquées sont ensuite présentées. Le chapitre 3 présente et regroupe les différents résultats obtenus sur les caractérisations cristallographiques des matrices polymères et les caractérisations mécaniques en traction uni-axiale. Le chapitre 4 décrira les moyens mis en place (générateur de microstructures virtuelles, optimisation de la méthode des voxels composites) permettant la réalisation des simulations FFT des mousses syntactiques. Le modèle numérique mis en place est alors appliqué aux matériaux d'étude pour comparer les résultats numériques aux résultats expérimentaux et tenter d'obtenir des informations supplémentaires sur les sollicitations de l'interface microsphère/matrice lors de la déformation du composite, notamment en proposant une étude statistique de la répartition des contraintes aux interfaces verre/polymère.

# Chapitre 1

## Les composites polypropylène chargés en microsphères creuses

### Sommaire

---

<b>1.1 La matrice polymère</b> . . . . .	<b>8</b>
1.1.1 Le polypropylène . . . . .	8
1.1.1.1 Les polymères thermoplastiques semi-cristallins . . . . .	8
1.1.1.2 Tacticité du polypropylène . . . . .	9
1.1.1.3 Organisation cristalline du polypropylène . . . . .	11
1.1.2 Le PP dans le monde de l'automobile . . . . .	13
1.1.3 Mécanique des polymères . . . . .	15
1.1.3.1 Déformation des phases amorphes . . . . .	15
1.1.3.2 Déformation des phases cristallines . . . . .	16
1.1.3.3 Processus de déformation des sphérolites . . . . .	16
<b>1.2 Les charges creuses pour polymère</b> . . . . .	<b>18</b>
1.2.1 Les types de microsphères creuses . . . . .	18
1.2.1.1 Microsphères de verre . . . . .	18
1.2.1.2 Microsphères polymères . . . . .	20
1.2.1.3 Cénosphères . . . . .	22
1.2.1.4 Microsphères de carbones . . . . .	22
1.2.1.5 Microsphères céramiques . . . . .	22
1.2.2 Caractérisation des microsphères de verre iM30K . . . . .	23
1.2.2.1 Caractérisation géométrique des microsphères . . . . .	23
1.2.2.2 Propriétés physiques . . . . .	24
<b>1.3 Les mousses syntactiques polymères</b> . . . . .	<b>25</b>
1.3.1 Présentation générale . . . . .	25
1.3.1.1 Nature des composants . . . . .	25
1.3.1.2 Propriétés mécaniques . . . . .	27
1.3.2 Interphase microsphères/matrice . . . . .	28
1.3.2.1 Différents types d'interphase . . . . .	28
1.3.2.2 Modifications de l'interphase . . . . .	29
<b>1.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>33</b>

---

La première partie de ce travail est consacrée à la caractérisation des différentes phases qui constitueront les matériaux composites étudiés dans la suite du manuscrit. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux polymères semi-cristallins et particulièrement au polypropylène qui jouera le rôle de matrice dans notre étude. Ensuite nous analyserons les différents types d'inclusions creuses utilisées dans les polymères thermoplastiques et nous caractériserons plus finement les microsphères de verre utilisées dans notre étude. Pour finir, nous présenterons les mousses syntactiques dans leur généralité et nous étudierons plus finement les phénomènes présents aux interfaces de ce type de matériaux et quelles sont les méthodes actuelles pour les modifier.

## 1.1 La matrice polymère

### 1.1.1 Le polypropylène

Le polypropylène a été découvert en 1951 par Paul Hogan et Robert Bank. Le polypropylène est un matériau thermoplastique produit par polymérisation du propylène en longues macromolécules linéaires. Ce polymère appartient à la famille des polymères semi-cristallins, c'est un mélange d'une phase amorphe et d'une phase cristalline (taux de cristallinité compris entre 30 % et 70 %).

En tant qu'hydrocarbure non polaire, il possède une résistance chimique extraordinaire aux réactifs organiques et inorganiques. En effet, le polypropylène est quasiment insoluble à température ambiante. De plus, il n'est pas affecté par la plupart des acides concentrés et les bases. Toutefois, il est vulnérable aux agents oxydants tels que l'acide nitrique fumant et acide sulfurique. Le polypropylène est une matière non toxique et non cancérigène. En outre, il n'a aucun pouvoir nutritif pour les micro-organismes ce qui le rend imputrescible [217]. Il peut toutefois être sensible à la photodégradation.

#### 1.1.1.1 Les polymères thermoplastiques semi-cristallins

Les polymères sont des macromolécules formées par la répétition d'unités constitutives (issues des monomères) liées entre elles par des liaisons covalentes. Si toutes les unités constitutives sont identiques la macromolécule est qualifiée d'homopolymère, au contraire, s'il existe des unités différentes au sein de la même chaîne, on parlera de copolymère ou terpolymère. Il est possible de classer les polymères en considérant leur origine : naturels (formés par les organismes vivants, ex : protéines), synthétiques (préparés par polymérisation de molécules monomères, ex : polystyrène) ou artificiels (obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine végétale ou animale, ex : esters de cellulose). Il est cependant plus courant de les classer suivant leurs propriétés physico-chimiques, on distingue alors trois catégories : les thermodurcissables, les élastomères et les thermoplastiques.

Les polymères thermoplastiques sont constitués de chaînes linéaires ou ramifiées. La cohésion du matériau est assurée par des liaisons secondaires électrostatiques (type Van der Waals) ou dipolaires (hydrogène) qui lient les chaînes les unes aux autres. Par nature ces liaisons sont faibles, sous l'effet d'une élévation de température, l'intensité de ces liaisons diminue et le matériau atteint une fluidité suffisante pour être mis en forme sans altération de sa structure chimique. La réversibilité de ces liaisons permet une retransformation multiple du matériau et donc le recyclage des pièces thermoplastiques. Parmi les plus

courants, on peut citer le PE (polyéthylène), le PP (polypropylène), le PS (polystyrène), le PVC (polychlorure de vinyle), le PET (polyéthylène téréphtalate) ou les polyamides (PA6, PA12, PA6.6, PA11...).

La famille des thermoplastiques peut être divisée en deux, en distinguant les polymères totalement amorphes (sans orientation particulière des chaînes) des polymères semi-cristallins (les chaînes sont plus ou moins ordonnées et forment des zones cristallines dispersées dans la matrice amorphe). Notons que l'ordre ne peut être total dans un polymère (du fait des extrémités de chaînes ou du moindre défaut ou irrégularité dans l'enchaînement des motifs), il n'est jamais entièrement cristallisé et est au mieux semi-cristallin [93].

### 1.1.1.2 Tacticité du polypropylène

Selon la disposition stérique des groupes méthyliques attachés au groupe CH de la chaîne, le comportement du polypropylène est différent, il existe trois types de configuration :

**Polypropylène atactique :** La structure où les groupes méthyles sont placés au hasard sur la chaîne polymère est la forme atactique. C'est la forme dans laquelle le polypropylène est un matériau amorphe.

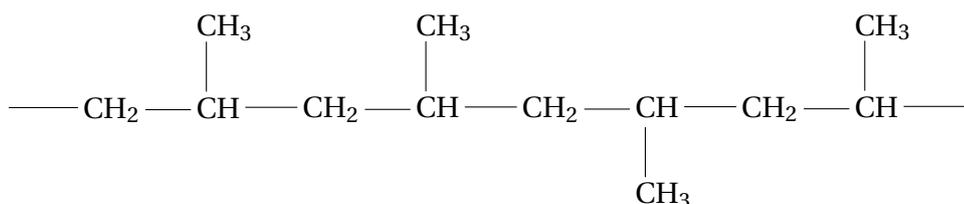


FIGURE 1.1 – Polypropylène atactique

**Polypropylène syndiotactique :** Si les groupes méthyles sont liés aux groupes CH avec un sens opposé de façon alternative, ce polypropylène est connu sous le nom de syndiotactique.

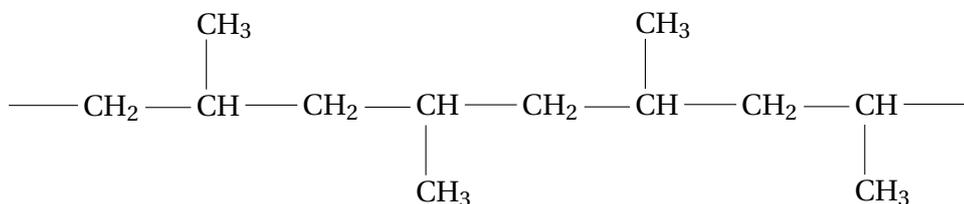


FIGURE 1.2 – Polypropylène syndiotactique

**Polypropylène isotactique :** Si tous les groupes méthyles attachés à la chaîne sont du même côté, ce polypropylène est nommé isotactique (ou iPP). Pour un usage industriel, l'isotacticité du polypropylène varie entre 85 % et 95 %.

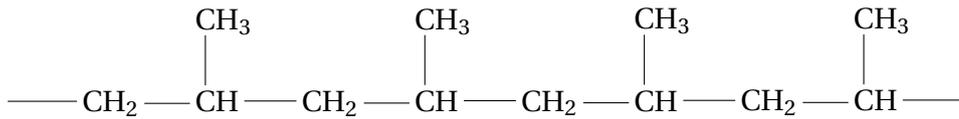


FIGURE 1.3 – Polypropylène isotactique

En réalité, la chaîne isotactique ne s’aligne pas sur les carbones dans le même plan. La chaîne se développe en forme d’hélice de sorte que les groupes CH<sub>3</sub> se trouvent le plus éloigné possible les uns des autres (figure 1.4).

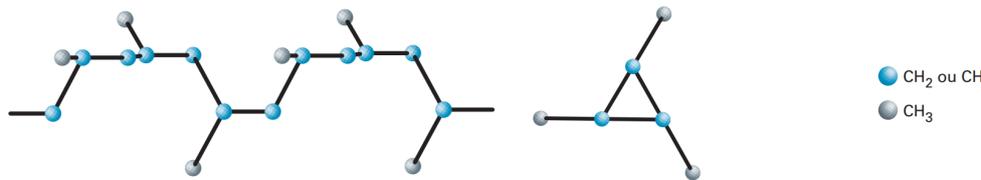


FIGURE 1.4 – Conformation hélicoïdale de la chaîne iPP [65]

La tacticité de la chaîne polymère est contrôlée au moment de sa synthèse par l’utilisation de certains catalyseurs. Cette technique est nommée "polymérisation coordinative", c’est un type de polymérisation en chaîne. L’amorçage a lieu grâce à un complexe organométallique, tel que le titane ou le zirconium, et la propagation se fait au niveau d’un centre actif qui est un complexe de coordination entre le monomère et le métal de transition. Le développement de cette méthode de polymérisation a débuté dans les années 1950 avec la catalyse hétérogène de Ziegler-Natta basée sur le catalyseur tétrachlorure de titane et un co-catalyseur d’aluminium comme le méthylaluminoxane. Cette découverte leur vaut le prix Nobel de chimie dès 1963.

Comme illustré dans le tableau 1.1, les propriétés du polymère dépendent fortement de la tacticité. Dans la suite de l’étude, le polypropylène considéré sera sous la forme isotactique.

Type	Propriétés
Polypropylène atactique	Son point de fusion est légèrement supérieur à 0°C. C’est un polymère très peu rigide. Il est presque seulement amorphe.
Polypropylène syndiotactique	Son point de fusion varie entre 125 et 130°C. Il est moins rigide que le polypropylène isotactique, mais est également dur et clair. Il est stable au rayonnement gamma. Il a un taux de cristallinité inférieur au polypropylène isotactique.
Polypropylène isotactique	Son point de fusion varie entre 160 et 170°C. Il est rigide avec une excellente résistance aux contraintes, aux fissures et aux réactions chimiques. Il est fortement cristallin.

TABLEAU 1.1 – Propriétés du polypropylène isotactique, syndiotactique et atactique [218]

### 1.1.1.3 Organisation cristalline du polypropylène

L'iPP appartient à la classe des polymères polymorphes, c'est à dire qu'il est capable de se cristalliser sous diverses configurations. Nous en distinguerons trois : la phase  $\alpha$ , la phase  $\beta$  et la phase  $\gamma$ , la conformation hélicoïdale de la chaîne macromoléculaire reste inchangée, la différence entre ces structures se situe au niveau de la disposition de l'empilement des hélices. Selon les conditions de la cristallisation, les structures cristallines peuvent s'organiser de différentes manières et apparaître à différentes échelles.

**Phase amorphe :** La phase amorphe de l'iPP est caractérisée par une disposition désorganisée, les chaînes polymériques sont désordonnées et enchevêtrées, nous parlons de pelote aléatoire [41].

**Phase  $\alpha$  :** La phase  $\alpha$  est la phase cristalline la plus courante, sa découverte est le fruit du travail de Natta et Corradini [165] dans les années 60. Sa vitesse de germination est rapide, mais sa vitesse de croissance est lente. Ainsi la condition d'obtention de la phase est un refroidissement lent pour des températures supérieures à 132°C. L'unité cristalline est une unité monoclinique, illustrée à la figure 1.5. Les tailles caractéristiques des treillis sont détaillées dans le tableau 1.2.

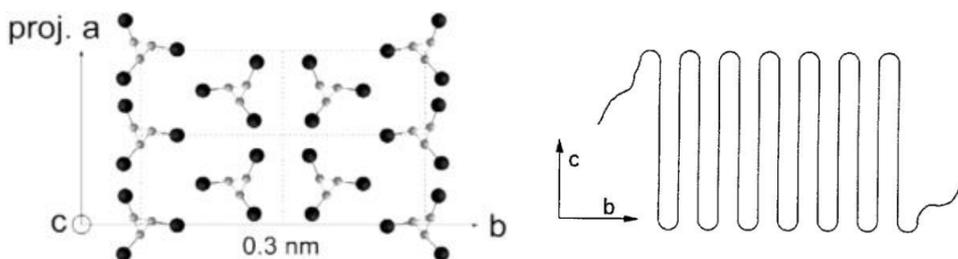


FIGURE 1.5 – Unité monoclinique [41]

**Phase  $\beta$  :** La phase  $\beta$  a été clairement identifiée et définie en 1994 par Meille et al. [157]. Contrairement à la phase  $\alpha$ , sa vitesse de croissance est très supérieure à sa vitesse de germination. Ainsi, il est principalement obtenu par un refroidissement rapide dans la gamme de températures de 141°C à 105°C ou en présence d'un agent nucléateur tel que le talc. La phase  $\beta$ , qui est rare par rapport à la phase  $\alpha$ , est organisée suivant un réseau hexagonal comme le montre la figure 1.6.

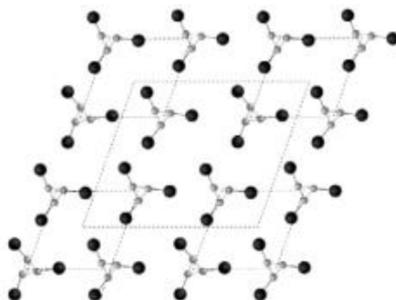


FIGURE 1.6 – Unité hexagonale [41]

La phase  $\beta$  apparaît lorsqu'il y a surfusion du polypropylène (état liquide en dessous du point de fusion). Puis la phase  $\alpha$  apparaît avec la phase  $\beta$ . Une contrainte mécanique sur le polymère à l'état fondu (par exemple lors de la fabrication par injection ou par extrusion) peut également causer une cristallisation en phase  $\beta$ . La phase  $\beta$  étant moins stable thermodynamiquement, elle peut être transformée en  $\alpha$  par un recuit ou sous étirage à la température ambiante [176].

**Phase  $\gamma$  :** En raison de ses conditions de cristallisation difficiles, la phase  $\gamma$  est beaucoup plus rare que les structures précédentes. Elle est obtenue notamment sous haute pression ou en présence de petites quantités de copolymère. La phase  $\gamma$  a une structure cristalline inhabituelle avec une conformation de chaîne non parallèle dans une cellule-unité orthorhombique comme illustré dans la figure 1.7 [34].

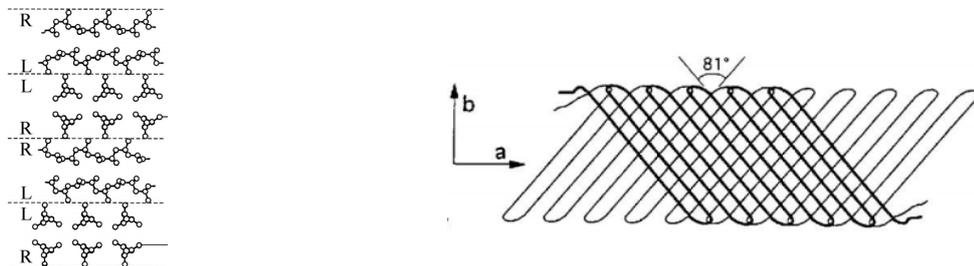


FIGURE 1.7 – Unité orthorhombique [34]

Le tableau 1.2 montre les paramètres de mailles et les propriétés des trois unités cristallines de l'iPP.

	$\alpha$ -phase	$\beta$ -phase	$\gamma$ -phase
Taille de l'unité	$a = 6.666 \text{ \AA}$	$a = 19.08 \text{ \AA}$	$a = 8.6 \text{ \AA}$
	$b = 20.78 \text{ \AA}$	$b = 19.08 \text{ \AA}$	$b = 10 \text{ \AA}$
	$c = 6.495 \text{ \AA}$	$c = 6.42 \text{ \AA}$	$c = 43 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$
	$\beta = 99.6^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 120^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
Température de fusion	160°C	150°C	140°C

TABLEAU 1.2 – Structures et propriétés des trois unités cristallines de l'iPP [41]

**Structure cristalline :** Dans le cas d'une cristallisation à partir de polymère fondu, près de la température de la cristallisation, les structures cristallines s'organisent en forme de sphérolites caractérisées par une croissance radiale des lamelles cristallines à partir d'un germe initial (figure 1.8). Les lamelles cristallines sont séparées par des phases amorphes. La taille des sphérolites est limitée par la croissance de leurs voisins et le taux de cristallinité se situe entre 40 %v et 60 %v.

Selon le type de lamelles cristallines, les sphérolites ont des croissances différentes. Il existe des sphérolites du type  $\alpha$  et les sphérolites du type  $\beta$ .

La particularité des sphérolites de la phase  $\alpha$  consiste en la présence d'un entrelacement

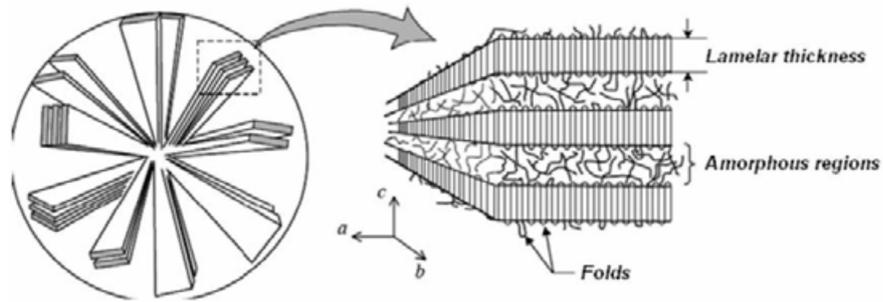


FIGURE 1.8 – Structure d'une sphérolite [193]

presque orthogonal des lamelles cristallines (figure 1.9). Le nombre de lamelles tangentielles est important.

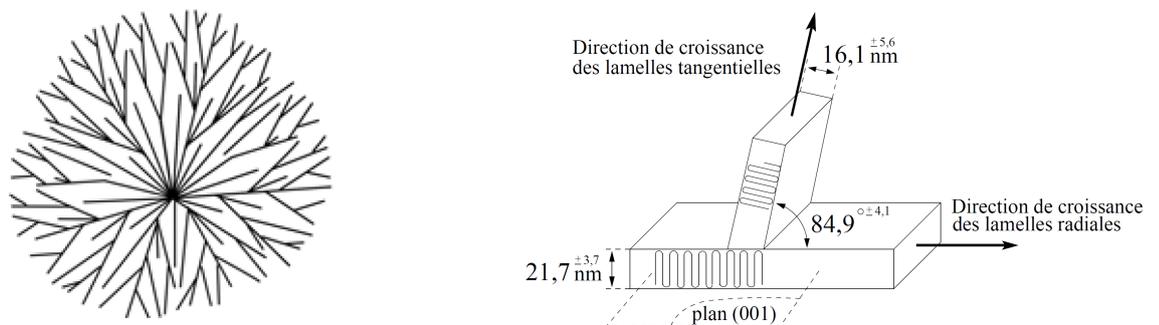


FIGURE 1.9 – Croissance des sphérolites  $\alpha$  [176]

Les sphérolites  $\beta$  ont une croissance en faisceau avec germe unidirectionnel par greffage de lamelles désorientées (figure 1.10).

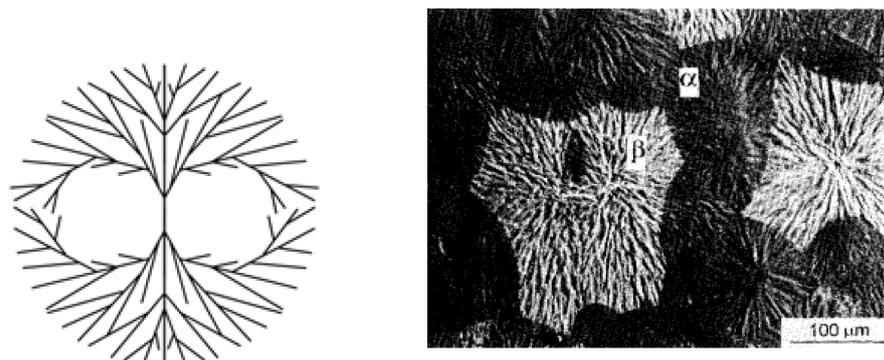


FIGURE 1.10 – Croissance des sphérolites  $\beta$  [168, 1]

### 1.1.2 Le PP dans le monde de l'automobile

Le polypropylène dans le monde industriel et plus particulièrement dans l'industrie automobile est rarement utilisé seul. Dans la majorité des applications, une pièce de polypropylène est un système complexe dont les constituants sont [178] :

- Une matrice polypropylène
- Une phase élastomère

- Des charges minérales
- Des pigments
- Des additifs

Dans notre étude, la matrice de référence choisie est un polypropylène utilisé dans l'industrie automobile pour la fabrication de panneaux intérieurs de portière. Il s'agit du grade Borealis Daplen EG066AI, également connu sous le nom de AS3 ("Alliance Specifications"). C'est un compound de polypropylène modifié élastomère hautement cristallin. Ce matériau possède un excellent équilibre entre la résistance aux chocs et la rigidité [22]. Le taux de charge en élastomère communiqué par Borealis est compris entre 0 et 9 % [23].

Les thermoplastiques élastomères (TPE) sont généralement désignés ainsi en raison d'une propriété physique plutôt qu'une structure chimique. Ainsi, divers systèmes polymères, y compris les copolymères-blocs et les mélanges, peuvent être classés en TPE comme les copolyamides (COPA), les copolyesters (COPE), les copolymères oléfiniques ou les plastomères de polyoléfines (POP), les copolymères de styrène-oléfine, les polyuréthanes thermoplastiques (TPU), poly(étherimide)-polysiloxanes, mélanges thermoplastiques-caoutchouc et/ou mélanges de caoutchouc transformables, ionomères et élastomères, etc. [205]. Une caractéristique structurelle bien connue des TPE est leur hétérogénéité moléculaire, segmentaire ou microstructurelle. Par exemple, les TPE de type copolymère à blocs sont constitués d'une segmentation dure qui assure la rigidité et d'un segment mou qui fournit des propriétés élastomériques. Les segments durs forment des domaines plus rigides en structure de bloc tandis que les segments mous se comportent en ponts élastomériques entre eux. Les principaux avantages des TPE sont leur élasticité pour fournir des propriétés élastomériques comme les caoutchoucs, la facilité de traitement et la recyclabilité comme les thermoplastiques [3].

Le PP est assez fragile à des températures inférieures à 0°C, car sa température de transition vitreuse est plus élevée que celle des autres polyoléfines. Par conséquent, le PP présente des performances mécaniques inférieures à celles des polyéthylènes à basse température. Il est donc généralement compoundé avec des polymères élastomériques ou d'autres oléfiniques pour améliorer sa résistance aux chocs, sa ténacité et ses propriétés à basse température [3].

En général, l'allongement, la résistance aux chocs et la température de transition ductile/fragile représentent les propriétés les plus importantes améliorées lorsque le PP est mélangé avec de l'élastomère [58, 106, 171]. Par exemple, Zhang [241] a étudié les mélanges de PP/poly(éthylène glycol-co-cyclohexane-1,4-diméthanol téréphtalate) avec du styrène-éthylène/butylène-styrène (SEBS), le styrène-butadiène-styrène (SBS) et le styrène-isoprène-styrène (SIS) et a enregistré une résistance aux chocs due à l'ajout de SIS, environ 5 fois supérieure à celle des mélanges non modifiés; la limite d'élasticité des mélanges avec SBS et SIS est améliorée de 33,6 à 39,6 et 37,6 MPa, respectivement. Une amélioration significative de l'allongement à la rupture (de 35,9 % à 91,2 %) et de la résistance au choc Izod (de 3,5 kJ.m<sup>-2</sup> à 7,1 kJ.m<sup>-2</sup>) est mesurée lorsque le polypropylène est mélangé avec 10 % de SEBS [15]. Matei et al. ont également étudié des mélanges de polypropylènes recyclés et de SEBS et SIS, l'élongation à la rupture passe de 2,83 % à 12,89 % pour la matrice non chargée et pour la matrice chargée en SEBS respectivement [153].

### 1.1.3 Mécanique des polymères

La mécanique des solides peut être conceptualisée de deux manières [110] :

- La manière de Pierre Simon Laplace (1749-1827) qui considère que n'importe quel phénomène naturel, quelque soit son échelle peut être expliqué si les forces entre les molécules sont connues.
- A la même époque, Georges Green (1793-1841) a une vision purement phénoménologique. Les problèmes sont abordés uniquement à l'échelle macroscopique et l'on va uniquement chercher à relier les efforts aux déplacements.

Ces visions sont toutes les deux cohérentes, mais l'on voit clairement que l'approche de Laplace, qui est certes plus réaliste, va être très vite limitée, notamment lors de simulations numériques sur des structures massives où il n'est actuellement pas possible d'imaginer effectuer uniquement des calculs moléculaires sur une pièce complète. Mais, sans le savoir Laplace évoquera, à travers sa théorie, les prémices de la mécanique multi-échelles.

Sans chercher à descendre à l'échelle de la molécule, on imagine tout à fait profiter du caractère multi-échelles des sous-structures d'un matériau pour mieux décrire le comportement de structures à des échelles supérieures. L'idée est de relier ces échelles entre elles, on parle d'homogénéisation lorsque l'on passe d'une échelle à une autre, dans le cas où les échelles sont clairement séparables.

Dans la perspective d'étudier le comportement mécanique des polymères semi-cristallins et afin de comprendre les processus de déformation, il est possible de se placer à différentes échelles d'observation. On peut dans un premier temps essayer de comprendre ce qu'il se passe dans les phases amorphes et dans les phases cristallines du polymère. Il sera ensuite possible de comprendre les mécanismes de déformation des sphérolites. C'est la combinaison de ces phénomènes à plusieurs échelles qui confèrent au polymère ses propriétés macroscopiques.

Nous allons essentiellement nous intéresser à l'étude du comportement en traction uniaxiale à température ambiante. Cette température est comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion du polypropylène, nous nous attacherons donc à décrire le comportement mécanique des polymères semi-cristallins dans cette gamme de température.

#### 1.1.3.1 Déformation des phases amorphes

A température ambiante, la phase amorphe du propylène présente un comportement caoutchoutique [41]. Des molécules liens entre les phases amorphes interlamellaires et les cristallites vont permettre la transmission entre deux lamelles adjacentes. Deux modes de déformation de cette partie amorphe sont alors possibles.

Le premier mode de déformation est un glissement interlamellaire (figure 1.11 gauche) provoqué par un cisaillement entre les deux lamelles. Cette déformation va induire une importante orientation des lamelles dans la direction de sollicitation mécanique.

Le second mode de déformation est une séparation interlamellaire (figure 1.11 droite). Elle est provoquée par une sollicitation perpendiculaire aux lamelles cristallines qui va

provoquer un écartement des deux cristallites. Les macromolécules de la phase amorphe peuvent alors se désenchevêtrer et ainsi occuper un plus grand volume et permettre l'apparition de microcavités qui engendreront l'endommagement volumique du polymère [90].

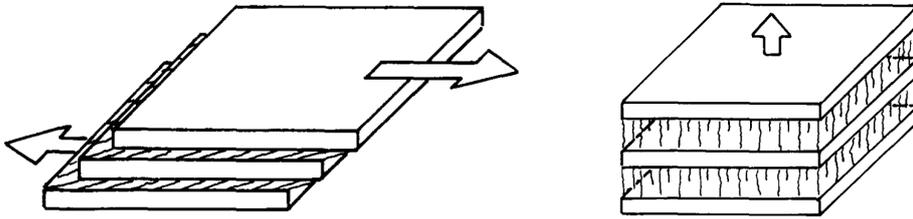


FIGURE 1.11 – Mécanismes de déformation de la phase amorphe interlamellaire, (gauche) glissement interlamellaire, (droite) séparation interlamellaire [90]

### 1.1.3.2 Déformation des phases cristallines

La présence des liaisons covalentes fortes le long des chaînes empêche toutes déformations axiales. Par conséquent, seuls les systèmes de glissements dont le plan contient l'axe des chaînes sont actifs. Deux déformations sont alors possibles : un glissement dans une direction parallèle à l'axe des chaînes (figure 1.12 gauche) et un glissement dans une direction transverse à l'axe des chaînes (figure 1.12 droite) [41].

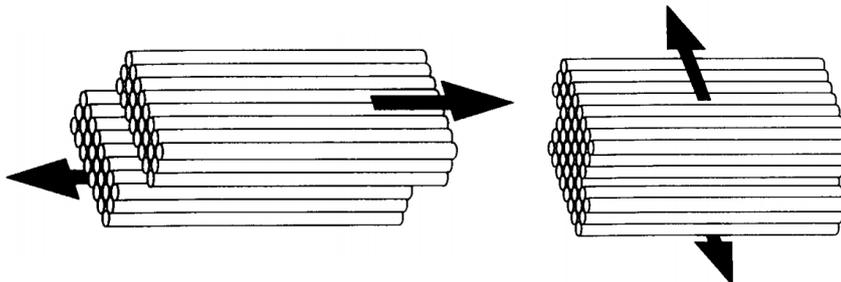


FIGURE 1.12 – Mécanismes de déformation de la phase cristalline, (gauche) glissement parallèle et (droite) glissement transverse à l'axe des chaînes cristallines [90]

Le mécanisme de déformation de la phase cristalline intervient seulement après que les phases amorphes se soient complètement déformées et que toutes les chaînes amorphes interlamellaires soient étirées dans la direction de la sollicitation mécanique. Le système de glissement cristallin peut alors se mettre en place jusqu'à ce que la lamelle cristalline soit complètement fragmentée (figure 1.13) [91].

### 1.1.3.3 Processus de déformation des sphérolites

Compte tenu de la géométrie sphérique et de l'anisotropie des sphérolites, lorsqu'elles sont soumises à un champ de contrainte uniaxiale, on peut distinguer trois zones où les contraintes mécaniques vont s'appliquer différemment (figure 1.14) :

- Une région équatoriale
- Une région diagonale
- Une région polaire

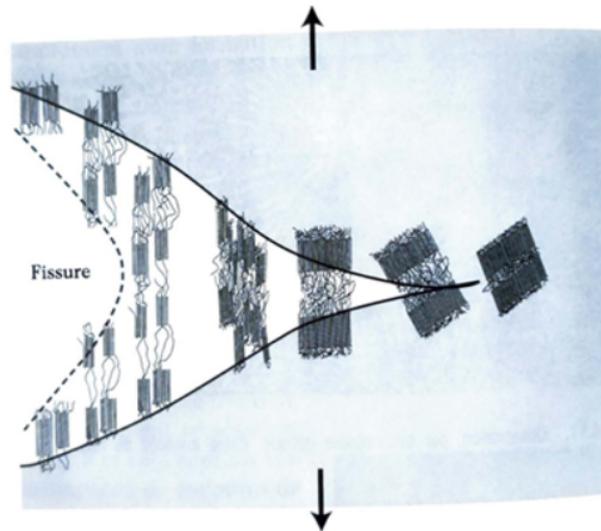


FIGURE 1.13 – Etapes successives de la déformation des zones cristallines [91]

Au début de la sollicitation, la déformation va se localiser dans les zones équatoriales de la sphérolite. Le mécanisme de séparation interlamellaire va alors se mettre en place, puis la déformation de la zone amorphe va continuer jusqu'à ce que la lamelle cristalline se fragmente suite à des glissements parallèles de la lamelle cristalline.

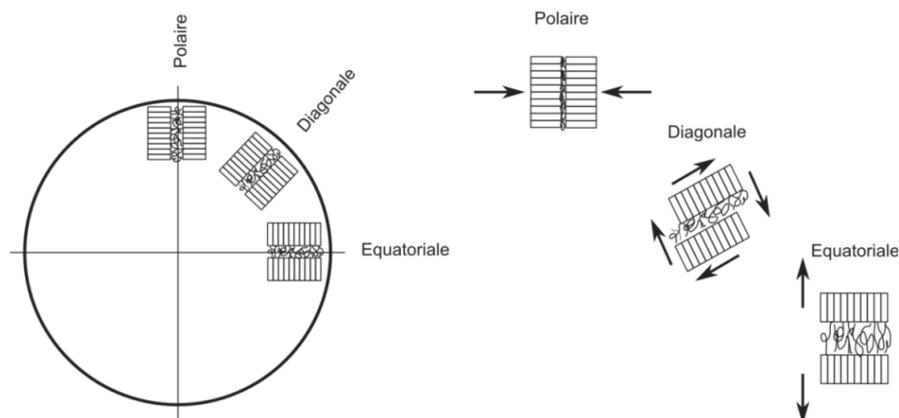


FIGURE 1.14 – Mécanismes de déformation dans une sphérolite sollicitée en traction uniaxiale [152]

Dans les régions diagonales, les lamelles cristallines sont orientées à  $45^\circ$  par rapport à la direction de traction. Cette région est donc sollicitée en cisaillement et un glissement interlamellaire va alors se produire de manière à orienter les chaînes macromoléculaires dans la direction de sollicitation mécanique. Une fois la lamelle complètement orientée, le mécanisme de glissement cristallographique peut alors se mettre en place.

Dans les régions polaires, les lamelles cristallines sont initialement orientées dans le sens de traction alors que les chaînes polymères sont elles perpendiculaires à la direction de sollicitation. Les cristallites vont alors subir une compression latérale.

L'ensemble de ces déformations locales va régir le comportement mécanique du polymère. Avant la limite élastique, la déformation se produit d'abord dans la phase amorphe.

Les principaux mécanismes de déformation associés sont la séparation lamellaire, la rotation des lamelles et les glissements interlamellaires. Cependant, une déformation plastique relativement mineure peut aussi se produire dans les lamelles avant la limite d'élasticité. Cette déformation plastique est due à des glissements isolés de blocs cristallins dans les lamelles et ne correspond qu'à une petite partie de la déformation totale. Au-dessus de la limite élastique, les glissements des blocs cristallins ne sont plus isolés mais deviennent plutôt collectifs, ce qui signifie que la déformation plastique des lamelles peut être considérée comme un mécanisme majeur dans l'ensemble du processus de déformation du matériau. La structure lamellaire est conservée pendant une partie de la déformation. Si la déformation continue d'augmenter, les lamelles subissent des glissements importants, conduisant à la fragmentation des lamelles. Ensuite, la morphologie devient progressivement fibrillaire : les lamelles sont fragmentées en petits blocs reliés par des macromolécules d'attache et réorientées pour aligner leurs chaînes le long de l'axe d'étirage.

Il existe une corrélation entre l'augmentation de la déformation volumique et la diminution de la taille apparente des lamelles. Cela montre que le phénomène de cavitation est lié à la fragmentation progressive des lamelles pendant la transition lamellaire/fibrillaire. A la fin du processus de déformation, lorsque la morphologie lamellaire est détruite, les cristaux fragmentés ont de nouveaux degrés de liberté et peuvent tourner librement pour aligner leurs chaînes le long de l'axe de traction. La fragmentation du cristal n'est alors plus nécessaire pour permettre la déformation du matériau, et il n'y a plus d'augmentation de la variation de volume [70, 71].

## 1.2 Les charges creuses pour polymère

Nous allons à présent nous intéresser au deuxième composant nécessaire à la fabrication d'une mousse syntactique : des inclusions creuses pour polymère. Après avoir passé en revue les différentes charges creuses existantes, nous nous intéresserons aux microsphères creuses de verre. C'est ce type de microsphères que nous utiliserons dans la suite pour fabriquer les matériaux modèles.

### 1.2.1 Les types de microsphères creuses

#### 1.2.1.1 Microsphères de verre

Le verre composant la coquille des microsphères creuses de verre est dans la grande majorité des cas un verre d'oxydes. Lelu [125] et plus récemment Gimenez [82], ont mesuré les concentrations en différents oxydes dans le verre des microsphères et les ont comparé avec celles d'autres verres. Malheureusement, dans ces deux références, les grades de microsphère étudiés ne sont pas précisés. Leurs résultats sont exposés dans le tableau 1.3.

Ces éléments bibliographiques semblent montrer que le verre qui compose la coquille des microsphères est du type sodo calcique. D'autres auteurs présentent des coquilles de microsphères en verre borosilicate [14, 180, 181] ou aluminosilicate [14]. Quoi qu'il en soit, suivant le grade et le fournisseur, on constate une forte variation de composition.

Le  $\text{SO}_2$  ou un mélange  $\text{CO}_2\text{-N}_2$  sont indiqués comme entrant dans la composition du gaz contenu dans les microsphères. De plus, au refroidissement, ce gaz se rétracte et donc les

Type de verre	MS 1	MS 2	MS 3	Verre type E	Pyrex	Bouteille
SiO <sub>2</sub>	56	90	77,6	54	81	73,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	1,15	15	2	1,5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2	1,15	8	11,4	-
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,3	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	0,15	0,04
SO <sub>3</sub>	-	-	0,7	-	-	0,4
TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,05	0,02
MgO	-	-	0,25	5	0,2	0,1
CaO	12	0	6,25	17	0,3	9,8
Na <sub>2</sub> O	6	1	9,65	-	4,5	14,2
ZnO	-	-	2,55	-	-	-
K <sub>2</sub> O	-	-	-	-	0,1	0,6

TABLEAU 1.3 – Compositions (% masse) de différents types de verre : MS (Microsphère) 1 et 2 [82], MS3, Verre (E), Pyrex et bouteille [125]

microsphères sont sous vide partiel d'environ 1/3 de la pression atmosphérique.

Ruckebusch expose trois procédés de fabrication des microsphères creuses de verre [196] :

- Une solution aqueuse de silicate de sodium et de borate d'ammonium est pulvérisée en fin brouillard dans un courant d'air chaud. Les particules creuses qui en résultent, contenant une quantité résiduelle d'eau, sont ensuite séchées en plusieurs étapes dans des tours séchoirs.
- Une solution de silicate de sodium contenant un agent d'expansion est gélifiée dans un milieu faiblement acide. Le « gel » obtenu, partiellement séché, est broyé pour obtenir une poudre de fines particules qui sont ensuite expansées dans une flamme.
- Une pâte d'un verre de borosilicate de sodium et de chaux est fondue dans un four à verre à environ 1000°C. Un agent d'expansion est alors ajouté à cette pâte avant refroidissement rapide. Les grains de verre obtenus sont broyés pour obtenir la répartition granulométrique voulue et la poudre est projetée dans une flamme. Les particules se ramollissent et l'agent d'expansion contenu dans chaque particule de verre se décompose pour former un gaz à l'intérieur du verre pâteux, lequel expande les particules pour former des sphères creuses qui sont refroidies dans l'air puis collectées dans des cyclones avant passage sur un tamis pour la sélection granulométrique. C'est un procédé à sec, donc sans humidité résiduelle et la composition du verre peut être maîtrisée pour présenter une faible alcalinité.

Les microsphères fabriquées présentent des granulométries variables comprises entre 5 et 120  $\mu\text{m}$  suivant les fournisseurs et les grades. Leurs faibles surfaces spécifiques (de l'ordre de  $1 \text{ m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ) et leurs bons facteurs de forme confèrent aux mélanges microsphères/polymère une viscosité plus faible que lors de l'utilisation d'autres types de charges aux géométries plus complexes. Suivant les grades (i.e. le rapport épaisseur/rayon, la composition de la coquille, leur procédé de fabrication), la masse volumique réelle des microsphères est comprise entre 0,1 et 0,6  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  pour une résistance à la pression isostatique (90 % de survivantes) allant de 17 à 1930 bars.

Les propriétés mécaniques et thermiques des microsphères sont fortement liées au rapport entre l'épaisseur de la coquille et le diamètre extérieur de la microsphère ( $e/d$ ) [75]. Huang a montré en analysant au MEB des fragments de coquille que pour le type de microsphères creuses qu'il a étudié, le rapport entre le rayon intérieur et le rayon extérieur est constant à 0,983 [101]. Au vu du procédé de fabrication, l'épaisseur devrait diminuer quand le diamètre augmente puisque les billes de verre initialement non expansées ont le même diamètre et donc la même masse de verre initiale. Cependant, dans les travaux de Gimenez, l'analyse d'images issues de tomographie lui a permis de montrer que les microsphères proviennent de gouttes de verre de dimensions différentes [82]. Ceci entraîne de façon générale, pour les deux types de sphères qu'elle a étudiées, un léger élargissement de la coquille lorsque le diamètre augmente.

Les microsphères en verre ne sont pas seulement utilisées comme charges de polymère, elles peuvent servir dans le contrôle des explosifs civils, dans l'industrie du bâtiment (peintures, enduits de rebouchage, marbre synthétique), ou dans l'industrie électrique et électronique [196].

### 1.2.1.2 Microsphères polymères

**Polymères rigides :** Les particules polymères creuses à coquille rigide sont peu présentes dans la bibliographie. Toutefois, D. Yu et al. [100, 214] proposent un moyen de fabriquer des inclusions en copolymère de divinylbenzène par polymérisation d'une émulsion en utilisant du n-octanol comme agent de gonflement. Les microsphères obtenues ont une taille moyenne de 2,5  $\mu\text{m}$  et une masse volumique de 0,488  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Des microsphères polymères creuses peuvent être synthétisées en utilisant comme support des particules d'organosilice [233]. Peng Yang propose de former des particules à base de vinyltriéthoxysilane qui vont ensuite servir de support et de précurseur à la croissance d'une coquille de poly(vinyl silane). Le cœur de silice est ensuite détruit par dissolution dans de l'acide fluorhydrique. Ce procédé permet d'obtenir des microsphères creuses quasi monodisperses d'un micron de diamètre avec une épaisseur de coquille allant de 65 nm à 290 nm.

Une autre gamme de mousse syntactique peut être constituée avec des inclusions creuses époxy [199]. Les coquilles sont construites en enrobant de résine époxy des sphères de polystyrène expansé. Le PS est ensuite éliminé par pyrolyse. Le diamètre final des particules est de 2 à 3 mm.

Des particules de polystyrène expansé sans coquille peuvent également être introduites dans une matrice [98]. La taille de ces particules est de l'ordre de 500  $\mu\text{m}$ . Le taux de gaz contenu dans ce type de particules est plus faible que dans les particules complètement creuses, ce qui induit une masse volumique relativement élevée (0,620  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Néanmoins, les propriétés d'isolation thermique et la bonne tenue mécanique rendent l'utilisation de ces particules intéressante.

**Polymères thermoexpansibles :** Les mousses syntactiques à inclusions souples présentées dans la littérature [2, 4, 17, 51, 122, 135, 140, 141, 142, 143], sont formées à l'aide de microsphères connues sous le nom commercial Expancel. Ces particules sont développées par le groupe AkzoNobel. Elles sont constituées à 75 %m d'une coquille thermoplas-

tique (59 %mol acrylonitrile, 33 %mol méthacrylonitrile, 8 %mol 2-hydroxyéthylméthacrylate), 21 %m d'un cœur gazeux (isopentane) et 4 %m d'hydroxyde de magnésium [219]. Sous l'effet de la chaleur, le cœur gazeux se dilate et engendre une élévation de la pression interne. La coquille thermoplastique ramollit, ce qui permet une expansion remarquable de la microsphère. Les particules passent d'une masse volumique de  $1,10 \text{ g.cm}^{-3}$  à  $0,03 \text{ g.cm}^{-3}$ .

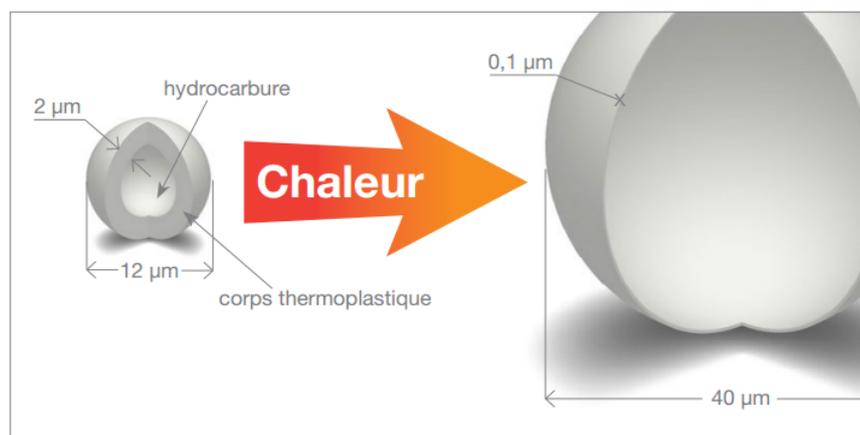


FIGURE 1.15 – Expansion des microsphères [21]

Les particules Expancel sont commercialisées sous différentes tailles (de 20 à 150  $\mu\text{m}$ ), sous la forme sèche, mouillée ou masterbatch et expansées ou non.

Ces microballons sont produits par une polymérisation en suspension. Les monomères de la coquille et l'isobutane sont mélangés puis dispersés dans l'eau pour former une émulsion. Le tout est ensuite chauffé en présence d'une huile initiatrice soluble dans le but de polymériser les monomères et simultanément emprisonner le gaz en formant la coquille.

Dans [228], L. Whinnery fabrique une mousse directement avec des particules Expancel sans aucune matrice. Les particules sont placées dans un moule fermé. L'expansion des particules provoque une élévation de la pression de contact entre les particules. La température à l'intérieur du moule étant proche de la température de fusion des coquilles, les microsphères se soudent les unes aux autres pour former une mousse extra légère.

Certains grades de microsphères thermoexpansibles peuvent être directement utilisés en extrusion et/ou injection. H. Mae mélange des Expancel 950-120 à du polypropylène/éthylène propylène caoutchouc avant de l'injecter [140, 141]. Dans les publications [113, 122], des microsphères Expancel 092DU120 et 093DU120 sont extrudées puis injectées avec une matrice polyéthylène.

**Phénoliques :** Les microsphères phénoliques creuses sont essentiellement distribuées commercialement par les groupes Sicomin et Minoset. Elles sont utilisées comme charges dans des matrices therm durcissables, mais ne résistent pas aux procédés de transformation des thermoplastiques [64]. Elles sont typiquement utilisées comme agent ignifugeant. Ces sphères présentent un diamètre moyen de 70  $\mu\text{m}$  pour une densité de 0,210 à 0,250  $\text{g.cm}^{-3}$  et une tenue à la pression hydrostatique de 3,4 MPa [102, 103].

Pour conclure sur les microsphères polymères, on pourra noter que Gimenez [82] précise que les microsphères en polymères ne sont pas intéressantes car les mousses qui en découlent ont des propriétés mécaniques peu satisfaisantes. En effet, la charge et la matrice ont alors des propriétés trop proches pour que la charge joue son rôle de renfort.

### 1.2.1.3 Cénosphères

Les cénosphères sont des sous-produits récupérés des cendres volantes des centrales thermoélectriques fonctionnant au charbon pulvérisé. Ces microsphères sont majoritairement composées de silice et d'alumine, elles présentent une masse volumique de 0,70 à 0,85 g.cm<sup>-3</sup>, une granulométrie comprise entre 10 et 300 µm et une résistance à la compression de l'ordre de 15 MPa [196].

A. Das a étudié les propriétés thermiques et mécaniques d'un composite PP/cénosphères injecté [53]. Dans ces travaux, Wong a modifié la surface de ces microsphères en ajoutant un agent de couplage polypropylène greffé avec un anhydride maléique. Ces microsphères modifiées ont ensuite été utilisées dans une matrice polypropylène [230].

### 1.2.1.4 Microsphères de carbones

Les microsphères de carbone peuvent avoir une taille très variée comprise entre 0,3 et 100 µm et une densité de 0,1 à 0,2 g.cm<sup>-3</sup> [35]. Elles sont généralement fabriquées à partir de premières microsphères en résine phénolique [83] ou en polystyrène [127] qui sont ensuite carbonisées dans un four sous une atmosphère d'azote [232]. Ce qui distingue principalement ce type de microsphères avec celles en verre est leur bonne conductivité thermique.

Zhang a modifié la surface de microsphères en carbone avec de la polydopamine en vue de renforcer l'interface entre les billes et une matrice époxy [240]. Il a obtenu des composites dont la limite élastique en compression est comparable à celle de l'époxy pur.

### 1.2.1.5 Microsphères céramiques

Les microsphères creuses en céramique ont une granulométrie comprise entre 1 et 100 µm. Leur densité est en moyenne de 0,4 g.cm<sup>-3</sup> [156]. Ces microsphères sont fabriquées par des techniques sol-gel [49].

Ce type de microsphères est principalement utilisé dans des matrices métalliques. Quelques auteurs ont tout de même étudié leurs effets dans une matrice polymère, c'est le cas notamment de Yu [234].

Pour conclure cette présentation des charges creuses pour polymère, il est possible de remarquer que seule les microsphères de verre creuses sont capables à la fois de résister aux conditions des procédés de transformation des thermoplastiques, de jouer le rôle de renfort mécanique et d'apporter un réel gain de densité.

## 1.2.2 Caractérisation des microsphères de verre iM30K

Depuis les années 70, la société 3M fabrique des microsphères de verre, mais c'est seulement au milieu des années 2000 qu'elle a mis en circulation des grades adaptés à l'incorporation dans les thermoplastiques et capables de résister aux procédés de mise en forme industriels. Ces grades sont connus sous le nom commercial iM30K et iM16K [246]. Elles sont obtenues par expansion de particules de verre à l'aide d'un agent gonflant qui va se décomposer lors de l'exposition à de très hautes températures dans une flamme pour former un gaz qui gonfle les particules. A noter qu'au refroidissement, ce gaz se rétracte et donc les microsphères sont sous vide partiel d'environ 1/3 de la pression atmosphérique. Pour la suite de notre étude, nous nous focaliserons sur les microsphères iM30K, ce grade présentant la meilleure tenue à la pression isostatique.

### 1.2.2.1 Caractérisation géométrique des microsphères

**Mesure de la dispersion des diamètres :** Une analyse de granulométrie laser d'un échantillon de microsphères iM30K a permis de mesurer la dispersion des diamètres extérieurs des coquilles. L'appareil utilisé est un Mastersizer 2000 (Malvern instruments), il permet de mesurer des tailles de particules de 0,2 à 2000  $\mu\text{m}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur le graphique 1.16.

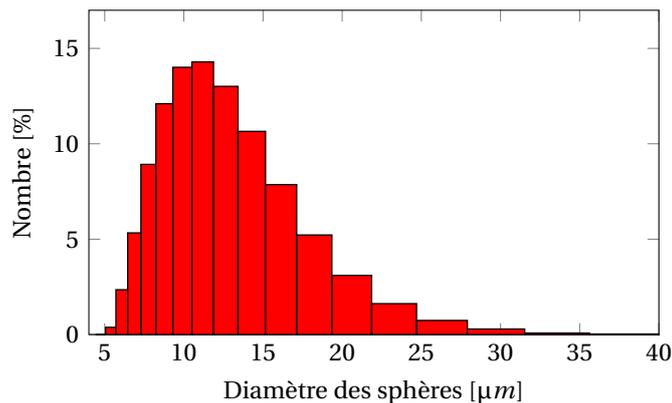


FIGURE 1.16 – Granulométrie mesurée des microsphères iM30K

La granulométrie identifiée est une dispersion de type log normal. La distribution de taille est détaillée dans le tableau 1.4.

Distribution des diamètres	D(10 %)	D(50 %)	D(90 %)
en volume (%)	10,5	16	24
en nombre (%)	7,5	11,1	17,5

TABEAU 1.4 – Granulométrie des microsphères creuses iM30K en  $\mu\text{m}$

Ces résultats sont très proches de ceux présentés dans [42].

**Identification des épaisseurs de coquille :** Le procédé de fabrication des microsphères, consistant à expander des bulles de gaz dans le verre (cf. section 1.2.1.1), devrait induire, de façon intuitive, des épaisseurs de coquille décroissantes lorsque le diamètre des microsphères augmente. Pour vérifier cela et mesurer la relation qui lie les épaisseurs aux

diamètres, un échantillon de microsphères iM30K a dans un premier temps été tamisé. Les billes ont pu être séparées en trois lots de diamètres [5-15], [15-20] et [20-50]. Les sphères de chaque lot ont ensuite été fracturées à l'aide d'un pilon. Les épaisseurs des fragments de verre ont pu être alors mesurées au MEB. Les résultats sont présentés sur la figure 1.17.

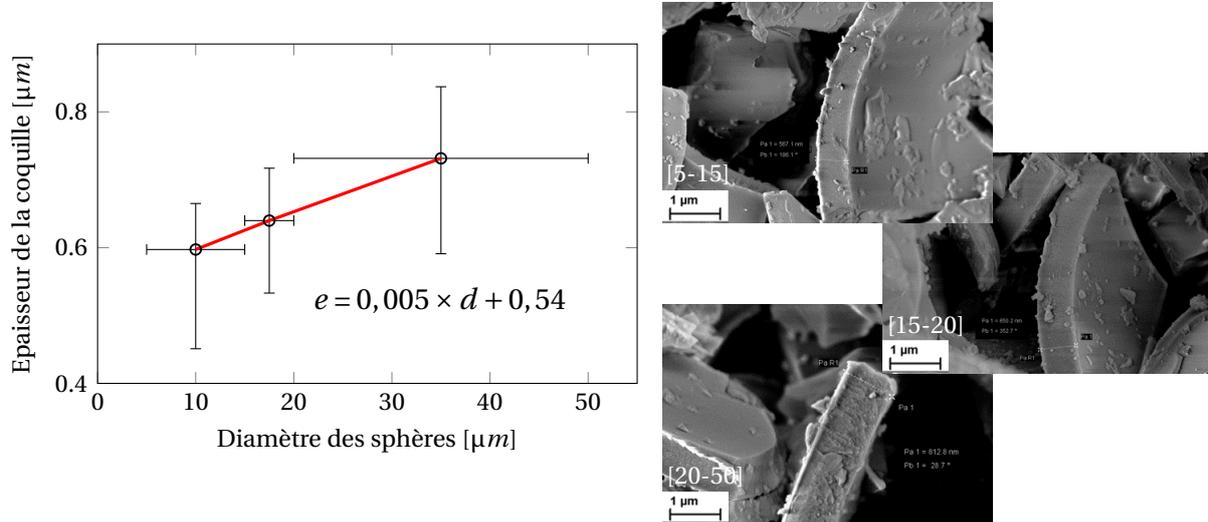


FIGURE 1.17 – Épaisseur de coquille en fonction du diamètre des microsphères iM30K (les barres d'erreur représentent les valeurs min. et max. des 10 épaisseurs mesurées - la courbe rouge représente la relation épaisseur moyenne mesurée par rapport au diamètre)

De façon contradictoire avec notre première hypothèse, on peut constater que l'épaisseur de la coquille augmente lorsque le diamètre de la microsphère augmente. Pour les diamètres les plus petits, une épaisseur de 450 nm est mesurée alors que les plus grosses microsphères peuvent avoir une épaisseur de plus de 840 nm. Une loi linéaire entre l'épaisseur et le diamètre présenté sur la figure 1.17 a été mise en lumière. Dans son étude, Gimenez [82] avait fait le même constat contre-intuitif et a montré une relation entre épaisseur et diamètre proche de celle mesurée ici. Cette constatation est peut-être due à un procédé de fabrication plus original, ou à une sélection plus optimisée, pour ce grade de microsphères (la société 3M n'a pas souhaité en dire plus).

### 1.2.2.2 Propriétés physiques

Les coquilles des microsphères iM30K sont faites d'un verre soda-lime-borosilicate, essentiellement composé de bore (50 %), d'oxygène (22 %), de silicium (20 %), de calcium (6 %), et de sodium (2 %) [192]. Toutefois, le taux en bore semble extrêmement élevé comparé aux autres mesures présentées au paragraphe 1.2.1.1. La surface des microsphères a un pH de 9,5 (pour un chargement en eau de 5 %) et une alcalinité de 0,5 milliéquivalent  $H^+$  par gramme de microsphères [192]. La composition de la coquille des microsphères iM30K leur procure une très bonne stabilité chimique et une excellente résistance à l'eau.

Une mesure par pycnométrie hélium a permis de trouver une masse volumique de  $0,6 \text{ g.cm}^{-3}$  pour les microsphères. Pour mesurer la densité du verre constituant la coquille, les microsphères ont dans un premier temps été brisées, puis les fragments ont été séparés des microsphères non endommagées par décantation. La densité des fragments a

ensuite été mesurée par pycnométrie hélium, une masse volumique de  $1,62 \text{ g.cm}^{-3}$  a été trouvée. Ces mesures de densité confirment les données publiées [209].

Les microsphères iM30K peuvent résister à une pression hydrostatique de 28 000 psi (193 MPa) [8, 208]. Les propriétés des microsphères sont stables jusqu'à une température supérieure à  $600^\circ\text{C}$ . Le fabricant des microsphères indique que les propriétés mécaniques du verre de la coquille des microsphères sont très proches d'un verre de type C (verre alcalin-chaux à forte teneur en oxyde de bore, utilisé pour les fibres de verre et l'isolation). Le module de Young de la coquille est donc proche de 69 000 MPa.

### 1.3 Les mousses syntactiques polymères

Une mousse syntactique est un matériau composite composé d'une matrice métallique, polymère ou céramique (restriction aux matrices polymères pour notre étude) dans laquelle sont placées des charges creuses. L'ajout des microsphères dans un polymère va lui apporter de nouvelles propriétés tout en diminuant sa densité. Cependant, comme il est souvent le cas pour des polymères chargés en microparticules [213], les mécanismes de rupture du polymère vont être modifiés et certaines propriétés mécaniques vont être affaiblies. Pour ce type de matériaux composites, l'interface (ou interphase) entre les charges et la matrice va jouer un rôle prédominant sur les propriétés mécaniques du composite résultant. Dans cette section, nous allons dans un premier temps présenter les mousses syntactiques et étudier le comportement mécanique du polypropylène chargé avec des microsphères creuses. Nous nous intéresserons ensuite aux différents types d'interphases entre une charge et un polymère et nous verrons ce qui a déjà été proposé pour modifier cette interphase et quelles en sont les conséquences sur les propriétés mécaniques.

#### 1.3.1 Présentation générale

La structure cellulaire d'une mousse syntactique se différencie des structures rencontrées dans des mousses alvéolaires conventionnelles. En effet, les porosités des mousses syntactiques sont séparées les unes des autres par la paroi rigide des particules (porosité fermée et non connectée, diamètres de 5 à  $200 \mu\text{m}$ ) et sont prédéterminées par le type de microsphères utilisées. Par conséquent, il est plus facilement possible de contrôler le taux de porosité de la mousse, la dimension et la sphéricité des pores. Etant donné la forme sphérique et la dispersion spatiale aléatoire des microsphères, les mousses syntactiques sont des matériaux isotropes [25].

Les cavités d'air présentes au sein des charges sphériques confèrent également à la mousse syntactique de bonnes propriétés d'isolation thermique, ce qui en fait un matériau de choix pour l'isolation de pipelines [26].

Il est possible d'étudier la structure de ce type de mousses soit par l'observation au MEB d'une coupe (figure 1.18 gauche) soit par l'analyse d'une reconstruction 3D des images de tomographie (figure 1.18 droite).

##### 1.3.1.1 Nature des composants

**Matrice :** La nature de la matrice joue un rôle prépondérant dans la tenue mécanique de la mousse syntactique. Elle peut être thermoplastique (polyéthylène, polypropylène,...)

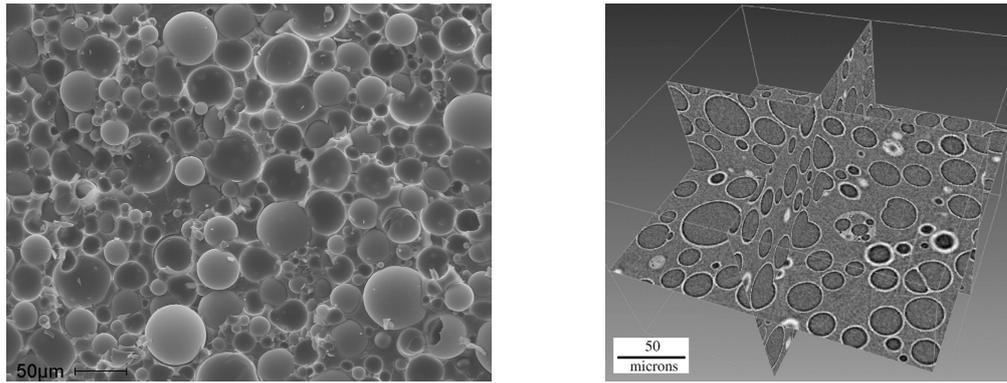


FIGURE 1.18 – Structures de mousses syntactiques observation MEB [89] (gauche), et reconstruction 3D d’images de tomographie [145] (droite)

ou thermodurcissable (époxy, polyuréthane, polyimide, silicone, phénolique ou caoutchoucs/élastomères). Actuellement, dans une grande majorité des cas, les matrices utilisées sont des matrices thermodurcissables. En effet, du point de vue de la fabrication, les mousses à matrice thermodurcissable ont de nombreux avantages par rapport aux thermoplastiques. Les microsphères peuvent être introduites dans les résines avant réticulation de celles-ci (i.e. viscosité faible), ce qui facilite nettement le mélange et évite aux charges de subir des contraintes importantes et donc réduit le taux de casse des microsphères et permet l’utilisation de charges fragiles. Un autre avantage des matériaux thermodurcissables est une plus faible température de fabrication [112].

**Microsphères :** Comme vu au chapitre précédent, la coquille des microsphères peut être de différentes natures. Cependant, pour la fabrication de mousses syntactiques, les microsphères de verre vont être privilégiées. En effet, les mousses obtenues à partir de microsphères en polymère ont des propriétés mécaniques peu satisfaisantes en raison de propriétés mécaniques trop proches de la matrice. Les microsphères céramiques commercialisées ne sont pas appropriées car elles ont une masse volumique trop élevée. Les microsphères en carbone ou cénoosphères sont encore peu commercialisées et ont une résistance mécanique inférieure aux microsphères en verre [26].

Outre le matériau de la coquille, d’autres propriétés des microsphères vont avoir un rôle important sur le comportement de la mousse syntactique. En effet, l’épaisseur  $e$  et le rayon  $r$ , et plus particulièrement le rapport entre les deux ( $e/r$ ) va influencer le comportement du composite. Il existe une valeur critique au-dessus de laquelle les microsphères ont un rôle de renfort [25]. Le module effectif de la microsphère est alors supérieur ou égal à celui de la matrice et donc les microsphères vont rigidifier le composite.

D’Almeida [52] a mis en évidence expérimentalement l’importance de ce ratio. En réalisant des tests de compression sur des mousses syntactiques verre/époxy fabriquées avec des microsphères dont le rapport  $e/r$  est variable, il déduit que, en plus de la modification du module effectif des microsphères, le ration  $e/r$  a également un impact sur la répartition de contraintes autour des microsphères et peut engendrer des mécanismes d’endommagement différents comme la rupture de l’interface sphère/matrice pour des rapports  $e/r$  élevés ou la rupture des microsphères pour des rapports plus faibles. Gupta et Al. [85] ont réalisé une étude similaire sur une mousse syntactique cénoosphère/époxy.

Dans les cas où les microsphères sont utilisées pour alléger un polymère, le rapport  $e/r$  doit alors être le plus petit possible pour que la densité des charges soit minimale, mais doit rester suffisamment grand pour garantir la tenue des microsphères lors de la fabrication ou de la sollicitation du composite.

### 1.3.1.2 Propriétés mécaniques

Les mousses syntactiques possèdent de nombreuses propriétés avantageuses par rapport aux mousses et composites polymères classiques. L'utilisation de mousses syntactiques a été centrée sur leur capacité à réduire le poids, à augmenter la rigidité, à montrer une bonne flottabilité, à fournir une bonne malléabilité et une bonne capacité de vissage, à réduire les coûts [86]. Ainsi, les mousses syntactiques se situent entre les matériaux polymères renforcés conventionnels et les mousses polymères traditionnelles [202]. Plusieurs autres matériaux moussés offrent de meilleures propriétés d'isolation thermique, mais aucun n'offre simultanément des résistances mécaniques aussi importantes. Elles ont une excellente résistance à la compression hydrostatique, un bon comportement aux chocs et une bonne tolérance aux dommages par rapport aux autres matériaux structurés à cellules fermées, ce qui les rend très attrayantes pour les applications structurales [149]. Elles sont sensibles à la vitesse de déformation, particulièrement lorsque la matrice est de nature thermoplastique [229, 112].

Les propriétés de compression des mousses syntactiques dépendent principalement des propriétés des microsphères, tandis que les propriétés de traction dépendent plutôt du matériau matriciel utilisé [33, 87]. Pour des taux de charges en microsphères élevés, la défaillance est principalement celle d'un endommagement structural, alors que pour des taux de charge faibles, les propriétés de la matrice vont jouer un rôle plus important [112].

Dans le cas particulier des mousses syntactiques verre/polypropylène, Celebi [38] a effectué des tests de traction sur des composites avec des taux de charges allant de 0 % à 20 % m. Il a obtenu les résultats présentés dans le tableau 1.5.

Eprouvettes	Limite élastique (MPa)	Module élastique (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PP	38±2,3	723±40,4	251±9,3
PP/5% HGM	29±1,2	735±11,9	10±0,4
PP/10% HGM	26±1,1	869±15,0	5±0,2
PP/15% HGM	23±1,3	910±13,4	4±0,2
PP/20% HGM	21±2,4	918±61,0	4±0,9

TABLEAU 1.5 – Résultats des tests de traction sur des composites PP comprenant différents taux de charge massiques de microsphères de verre creuses [38]

On peut constater que les microsphères de verre vont bien jouer le rôle de renfort dans la matrice polypropylène puisque plus le taux de charge en microsphères augmente, plus le module élastique augmente et donc plus le composite sera rigide. Cependant, on peut constater que la limite élastique et l'élongation à la rupture chutent lorsque le taux de charge augmente. Pour un taux de charge de 20 % massique, la limite élastique va être réduite de moitié alors que l'élongation à la rupture est drastiquement impactée. Cette diminution des propriétés mécaniques en dehors du domaine élastique semble être due essentiellement à l'absence de compatibilité des microsphères avec la matrice [38].

### 1.3.2 Interphase microsphères/matrice

Lors d'une sollicitation mécanique, les efforts sont transmis de la matrice aux microsphères par l'intermédiaire de l'interface. Il semble donc primordial d'assurer une bonne liaison entre ces deux constituants, sans quoi le matériau composite perdrait tout son intérêt [184]. La liaison entre ces deux composants est caractérisée par une interface et une interphase (figure 1.19).

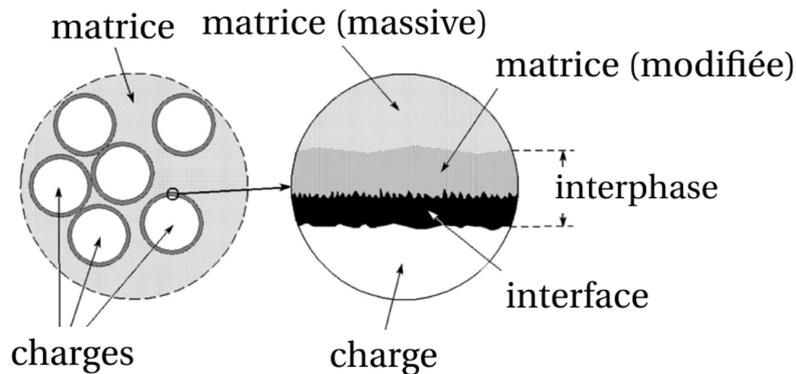


FIGURE 1.19 – Illustrations des interface et interphase [37]

L'interface fait référence à une couche limite surfacique (d'épaisseur quasi nulle) séparant deux corps alors que le concept d'interphase, définit une région tridimensionnelle (d'épaisseur non nulle, de plusieurs nanomètres à quelques micromètres, selon les auteurs) autour des charges dans laquelle les propriétés de celle-ci peuvent éventuellement être différentes (des charges et/ou de la matrice massive) [184, 37]. La contribution de plusieurs phénomènes mis en jeu au niveau de l'interphase vont régir ces propriétés [31].

Nous allons dans un premier temps décrire les mécanismes physicochimiques présents à l'interphase des composites et nous nous intéresserons ensuite aux différentes stratégies qui ont été mises au point pour modifier cette interphase afin de renforcer l'adhésion charge/matrice.

#### 1.3.2.1 Différents types d'interphase

En fonction des propriétés de surface de la microsphère (matériau de composition de la coquille, topologie, présence d'espèces chimiques) et de la nature de la matrice (fonctions chimiques du polymère utilisé, présence d'agents de couplage), différents types d'interphases peuvent être décrites entre une matrice thermoplastique et une inclusion [27, 117].

**Enchevêtrement moléculaire** Une interdiffusion des macromolécules peut avoir lieu. Les chaînes polymères de chaque composant s'enchevêtrent et se mêlent pour former une interphase de nature différente. Les liaisons entre les chaînes, la longueur des chaînes et la densité d'enchevêtrement seront des paramètres déterminants pour la force d'adhésion matrice/charge (figure 1.20).

Dans le cas des polymères semi-cristallins, un autre phénomène, semblable à l'enchevêtrement des macromolécules, peut avoir lieu dans les zones d'interphase, c'est la transcrystallinité. Elle peut être définie comme la germination et la croissance d'entités cris-



FIGURE 1.20 – Enchevêtrement moléculaire au niveau de l'interphase matrice/microsphère

tallines de natures différentes des autres zones de la matrice plus éloignées des charges [31].

**Liaisons chimiques** Les liaisons chimiques entre une charge et sa matrice sont présentes lorsque des groupes fonctionnels de la surface de l'inclusion réagissent avec des groupes compatibles présents dans la matrice. Ce type de liaisons est très courant lors de l'utilisation de matrice therm durcissable et de charges en verre traitées par silane [189] (figure 1.21).



FIGURE 1.21 – Liaisons chimiques au niveau de l'interphase matrice/microsphère

**Attraction électrostatique** Lorsque la polarité à la surface de la charge est différente de celle de la matrice, une interaction électrostatique se produit entre les deux constituants. La force de cette liaison va dépendre de la densité surfacique de charges au niveau de l'interface. Cependant, cette liaison reste généralement faible devant les autres interactions (figure 1.22).



FIGURE 1.22 – Attraction électrostatique au niveau de l'interface matrice/microsphère

**Liaisons mécaniques** Lorsque la surface de la charge est intimement adjacente à la surface de la matrice, un verrouillage mécanique intervient. La présence d'aspérités ou une rugosité importante peut permettre une meilleure adhésion en créant des sites d'ancrage. Ce type de liaisons intervient plutôt lors de sollicitations transversales à la surface, elle n'intervient donc que très peu pour des charges à géométrie sphérique (figure 1.23).

### 1.3.2.2 Modifications de l'interphase

Sans traitement, les microsphères de verre et la matrice polymère n'ont pas une bonne affinité. Les liaisons entre la charge inorganique et le polymère sont donc faibles. Afin de renforcer ces liaisons, différentes stratégies peuvent être mises en place pour faire apparaître dans le composite l'une des interphases présentées précédemment. Par exemple, le

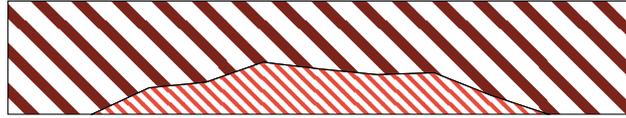


FIGURE 1.23 – Liaisons mécaniques au niveau de l'interface matrice/microsphère

greffage de chaînes polymères en surface de la microsphère pourra créer des enchevêtrements moléculaires, des traitements réactifs permettront de faire apparaître des liaisons covalentes au niveau de l'interface, l'utilisation de liquides ioniques peut permettre de modifier la polarité des charges et donc renforcer les attractions électrostatiques. Dans cette section, nous allons présenter différents traitements référencés dans la littérature qui permettent de modifier ces liaisons entre charges inorganiques et matrice polymère. Les modifications des interfaces dans un composite peuvent être également menées pour d'autres raisons comme [196] :

- rendre hydrophobe la surface du verre afin de diminuer la sensibilité à l'humidité de certaines microsphères ;
- réduire la tension interfaciale entre la partie minérale (le verre) et la partie organique (la matrice polymère), afin d'obtenir un meilleur mouillage des microsphères. Il en résulte une diminution de la viscosité du mélange ou, à viscosité constante ;
- améliorer les propriétés mécaniques et la résistance chimique d'un composite en utilisant des agents de pontage, par exemple de type organosilane, avec formation de liaisons chimiques covalentes à l'interface des microsphères et de la résine.

Il est possible de distinguer quatre types de traitements (soit de la charge, soit de la matrice, soit des deux) qui auront pour conséquence la modification des interphases dans un composite à matrice thermoplastique [162] :

**Les traitements non réactifs :** On utilise habituellement des surfactants amphotériques qui ont un ou plusieurs groupes polaires et une longue chaîne aliphatique. L'exemple typique est le traitement de surface du  $\text{CaCO}_3$  à l'acide stéarique [73]. Le principe du traitement est l'adsorption préférentielle du surfactant sur la surface de la charge. Les surfaces à haute énergie des charges inorganiques peuvent entrer en interaction avec le groupe polaire du surfactant. Les agents tensioactifs diffusent à la surface des charges, même à l'intérieur du polymère fondu.

La détermination de la quantité optimale de surfactant est essentielle pour un traitement efficace. Une quantité insuffisante ne produit pas l'effet désiré, tandis que des quantités excessives entraînent des problèmes de transformation ainsi que la détérioration des propriétés mécaniques et modifient l'apparence du produit [72].

L'utilisation d'un surfactant diminue considérablement l'énergie libre de surface des charges. La tension superficielle à la surface des charges sera plus faible et donc le mouillage moins bon. Ces changements entraînent une diminution de l'interaction particules/particules et matrice/particules. L'un des principaux objectifs du traitement de surface est de changer les interactions entre les particules ce qui facilitera grandement la mise en forme du composite dans certains cas. Cependant, ce changement a pour conséquence de réduire la limite d'élasticité ainsi que d'augmenter la déformabilité [109]. Une forte inter-

action n'est toutefois pas toujours nécessaire ou avantageuse suivant les propriétés souhaitées, la déformation plastique de la matrice est le principal processus d'absorption d'énergie au moment d'un impact, et sera donc meilleur pour de faibles adhérences [5].

Des sels de phosphonium et d'imidazolium avec de longues chaînes alkyles peuvent être utilisés comme agents tensioactifs. Livi et Al. [137] ont utilisé ce type de liquide ionique dans un nanocomposite PE/montmorillonite (nanofil minéral composé de silicate d'aluminium et de magnésium hydraté) pour faciliter leur intercalation dans la matrice malgré son caractère non polaire. Ces liquides ioniques rendent la montmorillonite plus hydrophobe avec une énergie de surface similaire à celle de la matrice, ce qui génère une bonne affinité entre le polyéthylène et la surface de la montmorillonite. Les sels de phosphonium et d'imidazolium entraînant une meilleure dispersion des montmorillonite dans la matrice, ce qui permet une augmentation de 40 à 50 % du module de Young (avec seulement 2 % en poids en charges) sans réduire son comportement de fracture. Ce type de liquides ioniques n'est malheureusement pas encore présent dans le commerce et leurs synthèses restent relativement compliquées [136].

**Les polymères fonctionnalisés :** Ce traitement consiste à rajouter dans la matrice une faible quantité d'un polymère fonctionnalisé afin que les chaînes de l'agent de couplage s'adsorbent à la surface des charges au moment de la fonte de la matrice. Le polymère fonctionnalisé est fixé à la surface de la charge par des liaisons secondaires, hydrogène, ioniques et parfois covalentes. La couche de polymère interdiffuse avec la matrice, des enchevêtrements se forment et une forte adhérence est créée. En raison de leur polarité, dans certains cas de leur réactivité, les polymères modifiés à l'anhydride maléique ou à l'acide acrylique sont souvent utilisés à cette fin. Les charges polaires se prêtent particulièrement bien à ce type de traitement. Ce traitement est fréquemment utilisé dans les composites de polyoléfines, pour lesquels d'autres traitements échouent habituellement. Souvent, de très petites quantités du polymère modifié (1 à 3 % en poids) suffisent pour améliorer sensiblement le transfert de contraintes et provoquent la formation d'une interphase diffuse épaisse présentant une déformabilité acceptable[211].

Cependant, les études menées sur des composites constitués d'une matrice polyoléfine et de microsphères de verres ont montré que l'utilisation d'agent de couplage d'une nature différente de la matrice a un effet très limité sur les propriétés mécaniques des mousses syntactiques [10, 147].

Patankar a utilisé un agent de couplage polyéthylène greffé anhydride maléique (PEgMA) dans un composite PE/microsphères de verre [180, 181]. Il a montré que l'utilisation de l'agent de couplage a permis d'améliorer légèrement la limite élastique du composite, mais il a diminué le module élastique et a davantage dégradé l'élongation à la rupture.

**Les couplages :** Un traitement réactif forme des liaisons covalentes entre les charges et la matrice. Les agents de couplage silanes sont souvent appliqués sur des renforts qui ont des groupes réactifs OH sur leur surface (fibres de verre, billes et microsphères de verre, mica et autres charges de silice). La migration de l'eau vers la surface hydrophile du verre inorganique est très destructrice pour l'adhésion du polymère sur le verre. Un traitement silane crée une liaison étanche à l'interface organique/inorganique et empêche cette migration d'eau. Les agents de couplage silane améliorent non seulement l'adhésion, mais empêchent également le décollement à l'interface lors du vieillissement et/ou de la solli-

citation des composites [216]. Ils peuvent être effectués de trois manières :

- par pulvérisation d'une solution d'un silane préalablement hydrolysé directement sur le flux de microsphères sortant de la machine (procédé en continu) ;
- par pulvérisation de cette même solution de silane dans un mélangeur à poudre contenant une certaine quantité de microsphères ;
- par immersion des microsphères dans un bain sous agitation contenant l'agent de pontage en solution dans un solvant organique ou dans l'eau, puis récupération des microsphères flottantes et séchage.

Cette troisième méthode présente l'avantage d'un résultat uniforme sur toute la surface des microsphères.

Bien que la chimie de la modification silane des charges de silice réactives soit bien documentée, on en sait beaucoup moins sur l'interaction des silanes avec les polymères. Les thermoplastiques contiennent rarement des groupes réactifs et ne peuvent donc pas réagir chimiquement avec les silanes quelque soit la nature des groupements chimiques qu'ils apportent sur la surface des charges. Le traitement réactif est difficile pour des polyoléfines, car elles ne contiennent aucun groupe réactif. [162].

Cependant, Demjén [57] a testé l'effet de plusieurs types d'amino-silane sur un composite PP/CaCO<sub>3</sub>. Des expériences ont été menées pour déterminer le mécanisme d'interaction entre les agents de couplage silane et le polypropylène apolaire, qui ne contient pas de groupes réactifs. Ces expériences ont montrées que, pendant le traitement à des températures élevées, l'oxydation du polymère a lieu, et ceci malgré la présence de stabilisateurs. Des groupes carbonyles réactifs se forment ainsi, et provoquent des réactions chimiques avec la fonction amine des silanes, entraînant de fortes liaisons amides.

Çelebi [38] a utilisé un agent de couplage 3-(Triméthoxysilyl) propylméthacrylate dans un composite PP/microsphères de verre. Contrairement aux autres agents de couplage, celui-là ne présente pas de fonctions amines. En observant les surfaces de rupture après des tests de traction, il remarque que les microsphères traitées semblent présenter une meilleure adhésion avec la matrice que celles non traitées. A taux de charges égales (20 %m) de microsphères, la limite élastique du composite et le module élastique sont légèrement augmentés en passant respectivement de 21 à 23 MPa et 918 à 1057 MPa. Alors que l'élongation à la rupture reste très faible (4 % de déformation pour les deux).

Kumar [121], a étudié des mousses syntactiques polypropylène/microsphères de verre renforcé avec des fibres de bambou. Afin de compatibiliser les microsphères avec la matrice, il a choisi à la fois de modifier la surface des microsphères avec du (3-Aminopropyl) triéthoxysilane (APTES) et également de fonctionnaliser la matrice avec du polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA). Les fonctions amines en surface des microsphères vont alors pouvoir réagir avec les anhydrides maléiques pour former des liaisons covalentes carbonyles (C=O) lorsque le polymère sera fondu. Pour des matrices polyoléfines, cette méthode permet de multiplier considérablement le nombre de liaisons covalentes entre la charge et la matrice par rapport à l'utilisation d'un agent de couplage seul. Malheureusement, son étude ne présente pas la comparaison entre les propriétés mécaniques des composites avec les interfaces non modifiées et modifiées.

**Les autres modifications :** L'introduction de particules dures dans la matrice polymère crée une concentration de contraintes qui induit des processus de déformation locale autour des particules. Dans certains cas, ils peuvent être avantageux pour augmenter la déformation plastique et la résistance aux chocs, mais ils détériorent généralement les propriétés du composite. L'encapsulation des particules de remplissage par une couche d'élastomère modifie la répartition des contraintes autour des particules et modifie les processus de déformation locaux. L'encapsulation peut avoir lieu spontanément au moment de la mise en forme du composite, elle peut être favorisée par l'utilisation d'élastomères fonctionnalisés, ou la charge peut être traitée avant l'incorporation dans la matrice. Une telle modification de surface se fait rarement directement en recouvrant le remplissage d'une couche molle, mais se forme spontanément lors de la préparation du composite [221].

Li et Jones [126] ont développé cette technique sur un composite PP/microsphères de verre. Ils ont dans un premier temps modifié la surface des microsphères avec une aminopropyltriéthoxysilane (APTES) et ils ont incorporé dans la matrice un anhydride malrique grafted poly(éthylène-octène) élastomère (POEgMAH). Lors de la fabrication du composite une couche d'élastomères est alors venue recouvrir les microsphères. Ils ont observé que le composite créé est capable d'absorber des énergies d'impacts bien plus élevées que les échantillons témoins.

Ozkutlu [173] a enrobé des microsphères de verre avec du PMMA (en passant par une dissolution dans l'acétone) avant de les incorporer dans une matrice PMMA. Ce prétraitement a permis une augmentation de la résistance à la flexion et de la résistance à l'impact de la mousse syntactique de 12 % et 17 % respectivement.

Herrera-Ramírez [94] a fabriqué des matériaux composites à partir de microsphères de verre creuses et des mêmes microsphères entourées de nanofibres de carbone. En ajoutant 10 % en poids de microfibrilles, on peut obtenir une faible densité ( $0,8 \text{ g/cm}^3$ ), une faible conduction thermique ( $0,17 \text{ W/Mk}$ ) et un composite électriquement conducteur. Cette nouvelle méthode démontre la possibilité d'obtenir une combinaison inhabituelle de propriétés telles que la faible conductivité thermique et une conductivité électrique élevée.

Un autre type de modification de l'interface charge/matrice présente dans la littérature est la formation d'une couche d'argent en surface de la microsphère afin de former un composite à matrice polymère conductrice [223].

## 1.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons défini et présenté les différentes phases des matériaux composites étudiés. La matrice des composites sera constituée d'un polypropylène utilisé dans l'industrie automobile légèrement modifié avec un élastomère. Après avoir passé en revue l'ensemble des microsphères creuses utilisées dans des polymères, les charges identifiées comme les plus pertinentes pour notre étude sont des microsphères creuses iM30K fournies par la société 3M. En effet, ce grade de microsphères est l'un des seuls à pouvoir résister aux sollicitations présentes au cours de la mise en forme des thermoplastiques parmi l'ensemble des particules creuses existantes. Elles présentent un excellent rapport entre leur poids et leur résistance à la pression.

Nous avons ensuite étudié le composite résultant de l'association d'un polypropylène et de microsphères de verre creuses, également appelé "mousses syntactiques". La conjugaison de ces deux composés confère aux polymères une faible densité pour une rigidité augmentée. Cependant, d'autres propriétés mécaniques comme la limite élastique ou l'élongation à la rupture sont fortement réduites, ce qui diminue considérablement les usages de ces mousses syntactiques.

Le facteur principal de cette perte de propriété est l'absence d'adhésion entre le polypropylène et la surface des microsphères. Les mécanismes présents aux interfaces charges/matrice sont donc d'une importance capitale pour ce type de matériaux. Nous avons mis en lumière différentes techniques présentes dans la littérature pour compatibiliser ce type de charge inorganique avec une matrice polypropylène. Cependant, la diversité de ces études (variabilité des types de charges, propriétés de la matrice brute, taux de charge, propriétés étudiées, procédé de fabrication, technique/paramètre de caractérisation, ...) complique grandement la comparaison de toutes ces techniques de couplage, d'autant plus qu'un certain nombre de publications ne proposent pas l'analyse des composites avec les charges non modifiées et/ou de la matrice brute. A l'heure actuelle, il est donc compliqué de déterminer avec précision le greffage optimal à utiliser pour compatibiliser le polymère et les microsphères d'études. Nous avons donc choisi d'utiliser différentes modifications (de la matrice et/ou de la surface des microsphères) qui conduiront à la formation d'interface de différentes natures. Nous pourrions donc identifier clairement les effets de ces différentes interfaces sur le polymère étudié.

Dans cette étude, le principal domaine d'application visé est le secteur automobile. Nous garderons à l'esprit quelques points importants d'un cahier des charges "idéal" pour guider notre étude. Pour que les composites conçus apportent un bénéfice notable en matière d'allègement, le gain de masse minimale visé est de 10 %. Les procédés de transformation et de mise en œuvre du matériau devront être comparables avec les techniques industrielles déjà en application. Idéalement, les propriétés mécaniques des composites devront être équivalentes aux propriétés du polymère de la matrice. Dans un premier temps, les composites seront utilisés pour la fabrication de pièces d'intérieur de véhicule, faiblement sollicitées mécaniquement et travaillant uniquement dans leur domaine élastique, ainsi les grandeurs critiques que nous analyserons seront les modules de Young et les limites élastiques. Sachant que ces deux grandeurs sont fortement impactées par l'ajout de charge dans le polymère, nous viserons un gain minimal de 30 % sur le module de Young et une perte de 20 % sur la limite élastique sera acceptée. Pour finir, le coût de production des composites devra être acceptable, les modifications de surface effectuées dans cette étude tiendront également compte de ce critère. Pour cette raison, l'utilisation de liquide ionique sera proscrite dans cette étude.

# Chapitre 2

## Modifications des microsphères, fabrication des composites et validation des éprouvettes

### Sommaire

---

<b>2.1 Chimie de surface des microsphères</b>	<b>36</b>
2.1.1 Activation chimique de la surface	36
2.1.2 Traitement par silanisation	37
2.1.2.1 Protocole du traitement	38
2.1.2.2 Mise en évidence du traitement	41
2.1.3 Greffage d'une chaîne polymère	43
2.1.3.1 Protocole du traitement	44
2.1.3.2 Choix de la chaîne polymère greffée	46
2.1.3.3 Mise en évidence du traitement	46
2.1.4 Comparaison des différentes microsphères	48
<b>2.2 Fabrication des composites</b>	<b>50</b>
2.2.1 Types de composites fabriqués et nomenclature	50
2.2.2 Procédés de mise en forme des composites	51
2.2.2.1 Dispersion des microsphères par compoundage	51
2.2.2.2 Le cycle d'injection	52
<b>2.3 Validation des éprouvettes</b>	<b>54</b>
2.3.1 Validation des taux de charge et taux de casse	55
2.3.1.1 Mesure de la densité des composites et de la fraction massique de microsphères	55
2.3.1.2 Quantités d'intérêt et méthode de calcul	57
2.3.1.3 Résultats	58
2.3.2 Caractérisation des microstructures	59
2.3.2.1 Tomographie des composites	59
2.3.2.2 Descripteurs statistiques de microstructures	61
2.3.2.3 Traitements des images tomographiques	66
2.3.2.4 Distribution spatiale des microsphères	70
<b>2.4 Conclusion</b>	<b>72</b>

---

Dans ce chapitre, nous allons présenter les moyens mis en œuvre pour préparer les différents matériaux d'études. Le but est de concevoir des mousses syntactiques à matrice thermoplastique AS3 chargée avec différents taux de charges de microsphères de verres creuses 3M iM30K. Des composites présentant différents types d'interphases entre le verre et le polymère vont également être mis en œuvre. Trois types d'interphases vont être étudiés : une interface mécanique, une interface covalente et une interface d'enchevêtrement moléculaire. Pour cela, la surface extérieure des microsphères va devoir être modifiée.

Afin d'augmenter l'efficacité des traitements de surface des microsphères, il est important dans un premier temps d'activer les fonctions réactives de la surface des microsphères. Pour cela, un traitement à la soude a été effectué. Ce traitement augmente la rugosité des surfaces des microsphères et nous verrons au chapitre suivant quelle est la conséquence de cette augmentation de rugosité sur les propriétés mécaniques du composite. Ensuite, deux types de traitements chimiques ont été réalisés : i) un couramment utilisé sur des charges de verre consistant à créer une interface microsphère/matrice covalente en utilisant un agent de couplage silane, ii) un plus original qui correspond à un greffage de chaînes polymères sur la surface des microsphères par CO<sub>2</sub> super critique (CO<sub>2</sub>sc) pour créer un enchevêtrement moléculaire une fois les microsphères introduites dans la matrice. Ensuite, nous verrons comment les composites ont été mis en forme. Pour finir, nous validerons les composites fabriqués par analyse d'images issues de tomographie RX.

## 2.1 Chimie de surface des microsphères

### 2.1.1 Activation chimique de la surface

Les fonctions chimiques réactionnelles en surface d'un verre sont les groupes silanols (SiOH). Plus leur concentration en surface du verre est élevée, plus le nombre de sites réactifs sera important et plus le greffage sera efficace [13]. Avant de procéder à une modification chimique de la surface d'un verre, il est donc important de maximiser les silanols de surface. Pour cela, différents types d'activations sont utilisés dans la littérature. Dans la majorité des cas, soit un traitement à la soude (NaOH), soit un traitement dit "piranha" (mélange d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) est utilisé. Cependant, Mutua et Al. [164] ont montré que l'utilisation de la soude pour activer la surface de microsphères semblables à celles utilisées dans notre étude est en de nombreux points plus avantageuses : i) c'est le traitement qui a obtenu les meilleurs taux de greffage comparé à une activation piranha ou à l'utilisation d'acide chlorhydrique (HCl) ; ii) c'est le traitement le moins toxique et le plus facile à mettre en place particulièrement lorsque d'importantes quantités de microsphères devront être traitées.

Dans la suite de notre étude, avant chaque modification chimique de la surface des microsphères, une activation de la surface par la soude sera donc effectuée. Le protocole suivant, inspiré de Kumar 2017 [121], a été mis en place : 100 g de microsphères iM30K sont introduits dans 4 L d'une solution aqueuse de NaOH (0,5 mol.L<sup>-1</sup>). Cette solution est agitée et maintenue à 90°C. La solution est ensuite placée dans une ampoule à décanter. En raison de leur faible densité, après quelques minutes, les microsphères se retrouvent en surface et une grande partie du solvant peut alors être retirée et remplacée par de l'eau déionisée. Cette opération de rinçage est répétée jusqu'à ce que la solution retrouve un pH neutre. Les microsphères sont ensuite récupérées et séchées dans une étuve à 70°C

pendant 4 heures.

La morphologie des microsphères avant et après traitement à la soude a été observée au MEB (microscope électronique à balayage). Les images obtenues sont présentées sur la figure 2.1.

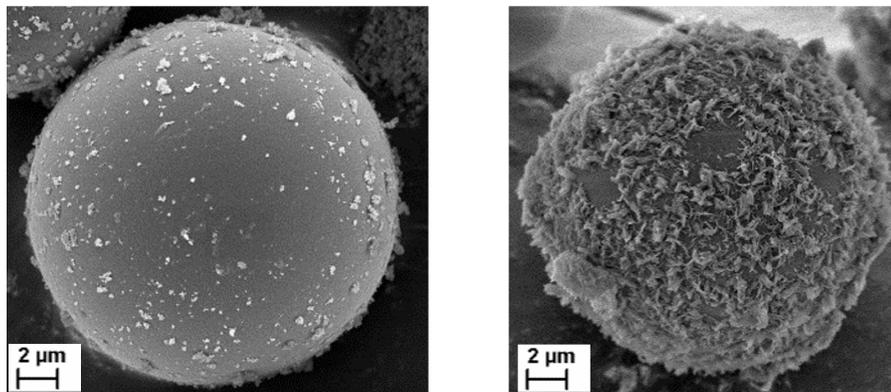


FIGURE 2.1 – Image MEB d'une microsphère iM30K non traitée (gauche) et une microsphère traitée 1h à la soude (droite)

On peut remarquer que le traitement à la soude modifie fortement l'aspect de la surface des microsphères. La granulométrie des microsphères a été mesurée par un granulomètre laser Mastersizer 2000 après différents temps de traitement à la soude (figure 2.2).

La taille des microsphères augmente lorsque le temps de traitement augmente. Cette augmentation de diamètre non intuitive peut être expliquée par l'hypothèse suivante : les ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) contenus dans la solution entraînent la rupture des liaisons Si-O-Si pour donner lieu à la formation de nouvelles liaisons Si-O et Si-OH. Les espèces sont ainsi détruites les unes après les autres. Les ions sodium apportés dans la solution par l'échange ionique sont très importants dans la rupture du réseau. Ils peuvent se combiner aux espèces siliceuses pour former du silicate de sodium en solution appelé "water glass" [119]. Le silicate de sodium peut alors nucléer et se recondenser en surface des microsphères et ainsi former les structures observées par MEB (figure 2.1), ce qui augmente la taille des microsphères malgré l'action corrosive de la soude. Dans la suite de l'étude, le temps du traitement à la soude sera fixé à 1 h et les microsphères résultantes seront appelées  $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$ .

### 2.1.2 Traitement par silanisation

La fonctionnalisation d'une surface inorganique par des molécules organiques de type organosilanes, i.e. la silanisation de surface, est une méthode fréquemment utilisée pour modifier la surface d'un substrat en assurant une liaison forte substrat/molécule. D'abord développée pour modifier la surface d'oxydes métalliques et de verres, elle a ensuite été adaptée à d'autres types de substrats. De manière générale, les organosilanes sont immobilisés via la formation de liaisons covalentes O-Si-O entre les groupements alcoxyles (OR) de la fonction silane et les groupements hydroxyles (OH) présents à la surface du substrat.

Un organosilane est un composé organique fonctionnel de formule générale  $\text{R}_n\text{SiX}_{(4-n)}$

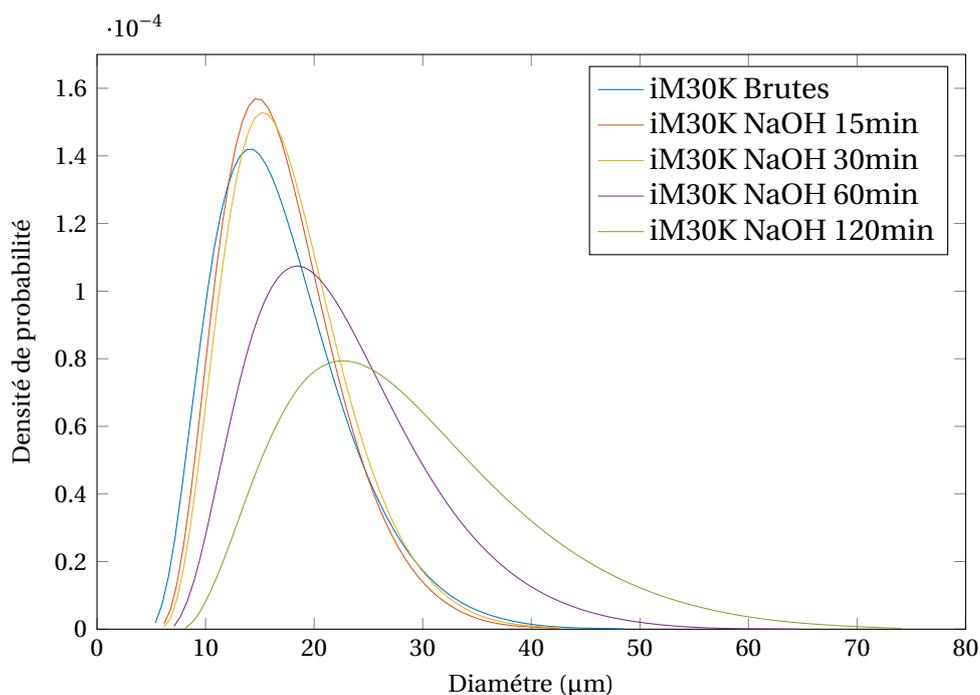


FIGURE 2.2 – Granulométrie des microsphères iM30K après 0, 15, 30, 60, 120 minutes de traitement à la soude

( $n = 0, 1, 2, 3$ ) où X désigne un groupement hydrolysable (alcoyle, halogénure ou carboxylate) et R un groupement organique non hydrolysable [96].

Lorsqu'un organosilane se trouve en milieu aqueux, il se produit en premier lieu une réaction d'hydrolyse qui transforme les fonctions alcoyles portées par l'organosilane en des groupements silanols réactifs et engendre la formation d'alcool Si-OH. Dans un deuxième temps, une réaction d'homocondensation est observée. Elle consiste en la condensation des groupements silanols précédemment formés sur eux-mêmes ou sur la surface à traiter aboutissant à la formation d'oligomères et conduit à la libération d'eau. L'homocondensation des organosilanes multifonctionnels donne lieu à la formation de liaisons siloxanes Si-O-Si. Cette liaison se forme soit par réaction entre deux groupements silanols en libérant une molécule d'eau, soit par réaction entre un groupement silanol et un groupement alcoyle avec la libération d'une fonction alcool. La figure 2.3 propose un résumé des différentes étapes de silanisation.

L'objectif de ce traitement est de greffer des fonctions chimiques en surface de la microsphères qui pourront ensuite réagir avec la matrice pour former une liaison covalente entre le verre et la matrice organique. Nous avons vu au chapitre précédent que l'un des moyens les plus couramment utilisé pour former ce type de liaison est le greffage en surface des microsphères de fonctions amines. Nous avons donc choisi d'utiliser comme organosilane le  $\gamma$ -Aminopropyl triéthoxyle silane (APTES).

### 2.1.2.1 Protocole du traitement

Un des paramètres importants dans un traitement silane est la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel. En effet, celle-ci est fortement impliquée dans les réactions d'homo et hétérocondensation. L'eau provient soit du solvant, soit a été adsorbée à la

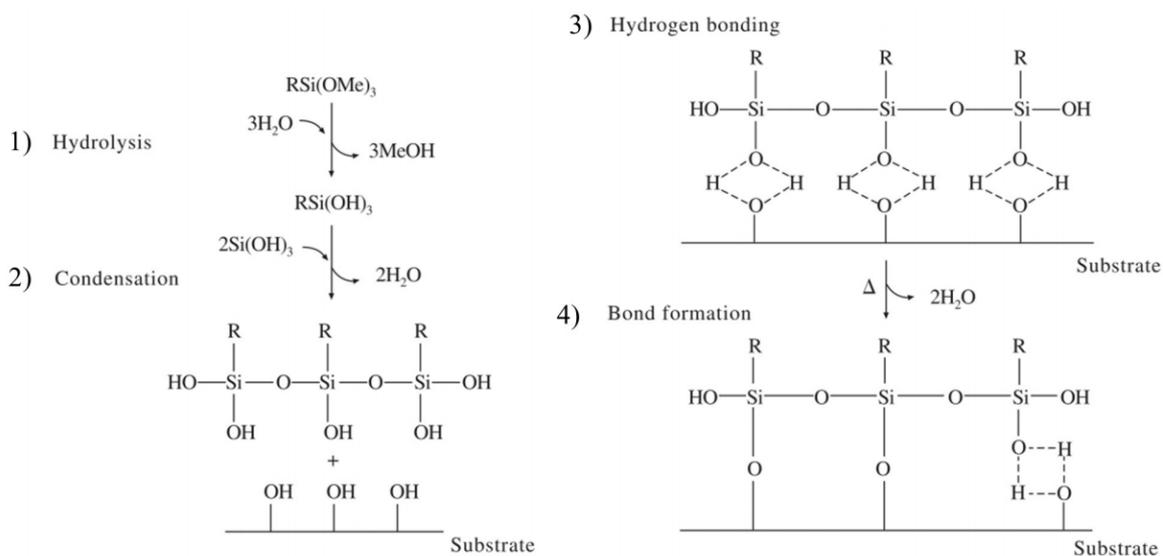


FIGURE 2.3 – Etapes d’une réaction de silanisation [13]

surface du substrat à base de silicium avant réaction. En milieu aqueux la réaction d’hétérocondensation est minoritaire, la réaction d’homocondensation étant favorisée, alors qu’elle est majoritaire en milieu anhydre. En absence totale d’eau, des monocouches (pas d’homocondensation) partielles et incomplètes sont obtenues, les molécules silanes étant réparties de façon éparse à la surface du substrat. En présence d’un excès d’eau, une polymérisation en solution a lieu (homocondensation). Puis, par hétérocondensation, il se forme des amas ou îlots de polymères à la surface du substrat. Il en résulte un réseau polysiloxane tridimensionnel fixé uniquement par quelques liaisons. Pour obtenir une monocouche auto-assemblée dense, une faible quantité d’eau est requise afin de favoriser les réactions avec la surface mais aussi la polymérisation latérale des silanes et ainsi obtenir un réseau polysiloxane bidimensionnel [96].

Parallèlement, la polarité du solvant anhydre va influencer la densité de greffage. Un solvant polaire possède par définition un fort moment dipolaire ce qui provoque des interactions non négligeables avec les molécules de soluté polaires ou polarisables (interactions de Van der Waals) induisant une solvatation des molécules de silane et limitant ainsi leurs interactions avec la surface de substrat. De ce fait, la plupart des réactions de silanisation sont effectuées dans des solvants anhydres apolaires tels que le toluène ou l’hexane. Dans notre étude le toluène a été choisi.

Le protocole suivant, inspiré de Weeding 1989 [225], a été mis en place pour effectuer le traitement APTES : les microsphères  $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$  (160 g) sont ajoutées dans une solution d’APTES (10 % massique) dans le toluène (4 L) et 3 équivalents molaires d’eau par rapport à l’APTES. Le mélange est ensuite agité pendant 1 h à température ambiante. La solution de microsphères est ensuite placée dans une ampoule à décanter. Dans un premier temps, une grande partie du toluène est retiré par décantation. Ensuite de l’eau est rajoutée dans l’ampoule. Les deux solvants étant très peu miscibles, deux phases se séparent dans l’ampoule, l’eau est en bas et le toluène avec les microsphères reste en surface. Du dichlorométhane est alors ajouté dans l’ampoule. Ce solvant est miscible avec le toluène mais pas avec l’eau et présente une densité de 1,33. Après plusieurs agitations, la phase avec le toluène/dichlorométhane va alors rapidement s’allourdir et se retrouver

au fond de l'ampoule. Cette opération est répétée 5 fois. Les microsphères sont ensuite séchées à 100°C pendant 1 h. Cette technique de changement de solvant a été préférée à une filtration classique car compte tenu des quantités importantes de microsphères à traiter, les filtrations auraient pris un temps conséquent et la quantité de toluène nécessaire au bon rinçage des microsphères aurait été démesurée. Cette technique présente également l'avantage de séparer, lors de la décantation, les microsphères creuses d'éventuelles autres particules indésirables formées lors de la silanisation par auto condensation de l'APTÉS. La figure 2.4 schématise la réaction de silanisation à la surface des microsphères et la morphologie des microsphères résultantes est visible sur l'image MEB présentée dans la figure 2.5. Les microsphères résultantes de cette modification seront appelées iM30K<sub>APTÉS</sub>.

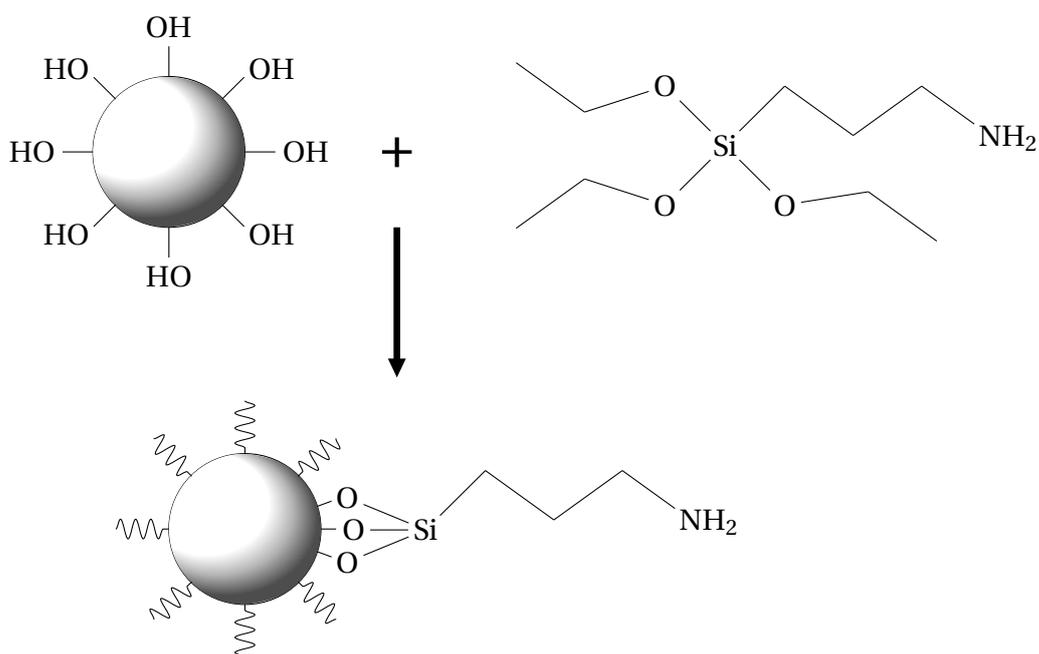


FIGURE 2.4 – Schématisation de la réaction de silanisation en surface des microsphères

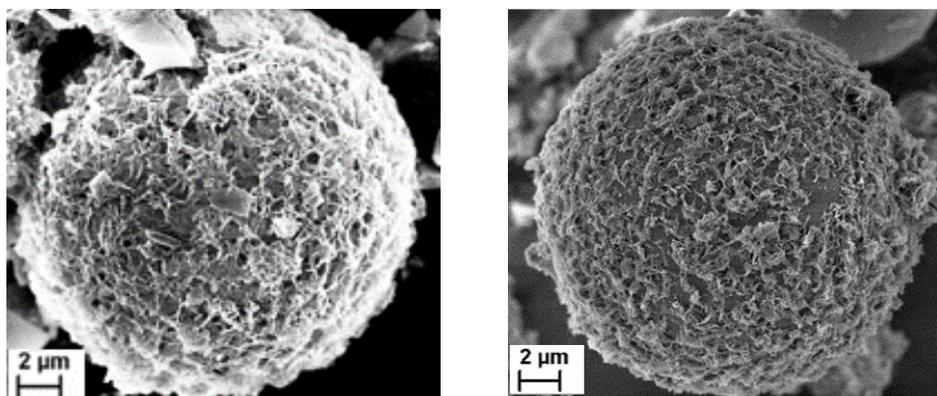


FIGURE 2.5 – Image MEB d'une microsphère iM30K<sub>APTÉS</sub> (gauche) et une microsphère iM30K<sub>Poly</sub> (avec greffage de polymère par CO<sub>2</sub>sc, voir section 2.1.3)(droite)

### 2.1.2.2 Mise en évidence du traitement

La présence des fonctions amines en surface des microsphères a été mise en évidence de deux façons : la première est la mise en évidence du pouvoir réducteur de la surface des microsphères modifiées et la seconde est l'analyse de l'absorption du rayonnement infra-rouge.

**Réduction d'argent en surface de la microsphère :** La présence de fonctions amines à la surface de microsphères augmente le pouvoir réducteur des microsphères [194, 78]. Afin de mettre en évidence le greffage et vérifier que la modification chimique des microsphères a bien fonctionné, 5 mg de nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ) ont été ajoutés dans 15 mL d'une solution aqueuse de microsphères ( $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$  et  $\text{iM30K}_{\text{APTES}}$ ) concentrées à  $5 \text{ g.L}^{-1}$ . Les images des solutions obtenues sont présentées sur la figure 2.6.

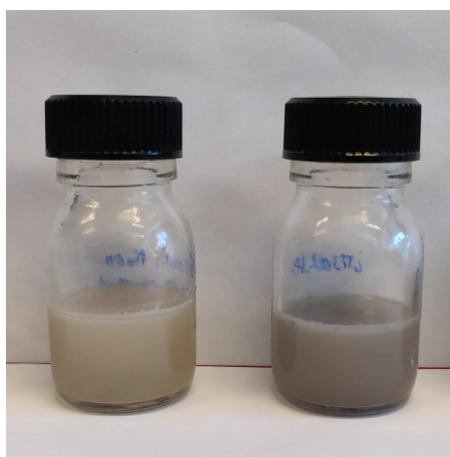


FIGURE 2.6 – Mise en évidence du greffage par réduction d'argent : (gauche) solution de microsphères  $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$  avec  $\text{AgNO}_3$ , (droite) solution de microsphères  $\text{iM30K}_{\text{APTES}}$  avec  $\text{AgNO}_3$

On constate une modification importante de la couleur entre les deux solutions. En effet, dans la solution de microsphères  $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$  l'argent reste sous forme ionique ( $\text{Ag}^+$ ), tandis qu'en présence d'amine (solution de microsphères  $\text{iM30K}_{\text{APTES}}$ ) l'argent est réduit en Ag métallique, devient plus foncé et recouvre la surface des microsphères, la solution change donc de couleur.

**Analyse d'absorption infra-rouge :** Dans un second temps, des techniques de spectroscopie infra-rouge ont été mises en place afin de vérifier la bonne fonctionnalisation des microsphères. L'équipement utilisé est un spectroscope FTIR (Fourier Transform Infra-red) VERTEX 70 (Bruker) avec un montage ATR (Attenuated Total Reflectance). L'analyse par infrarouge est une méthode d'analyse spectrale qui révèle la nature des liaisons chimiques dans un matériau liquide ou solide. Les liaisons inter-atomiques entrent en vibration sous l'action d'un rayonnement infrarouge à des longueurs d'onde caractéristiques. Ce phénomène s'accompagne d'une absorption à la longueur d'onde considérée. La spectroscopie FTIR permet de mesurer les absorbances des liaisons chimiques de tous les composants présents dans les produits analysés et de les corrélés à leurs concentrations, puisque l'intensité de l'absorption est directement proportionnelle à la concentration de la molécule considérée. Cependant, pour effectuer des analyses quantitatives, il est nécessaire de construire des courbes de calibration avec des concentrations connues

du produit à quantifier.

Les analyses ont été effectuées à température ambiante sous air. La résolution de la mesure est de  $4\text{ cm}^{-1}$  et le nombre de scans 64. Les spectres obtenus sur les microsphères brutes iM30K et les microsphères modifiées iM30K<sub>NaOH</sub> et iM30K<sub>APTES</sub> sont présentés sur le graphique de la figure 2.7. A titre de comparaison, l'absorption de l'APTES pur a également été mesurée afin d'identifier facilement les longueurs d'onde d'absorption caractéristiques des liaisons chimiques qu'il contient. Les courbes obtenues ont été normalisées afin que l'intensité maximale enregistrée vaille 1 pour chaque type de microsphères.

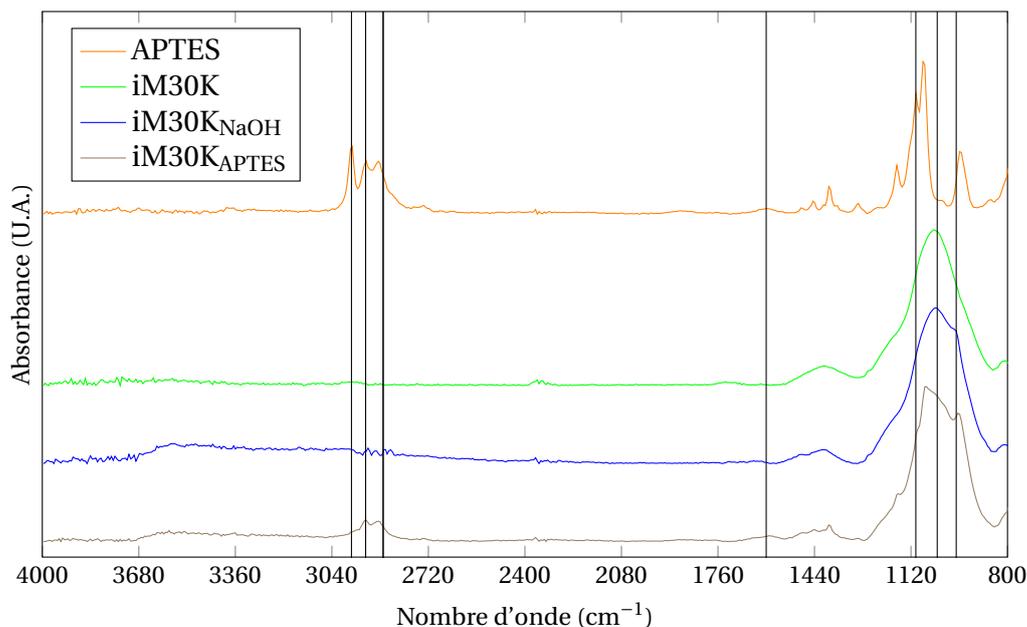


FIGURE 2.7 – Spectres infrarouges obtenus avec les microsphères iM30K, iM30K<sub>NaOH</sub>, iM30K<sub>APTES</sub> et de l'APTES pur

Le tableau 2.1 montre les bandes d'absorption importantes associées à l'APTES pur et à l'APTES hydrolysé. Sur le graphique d'absorption des microsphères iM30K<sub>NaOH</sub>, on peut remarquer une déformation du pic principal à  $970\text{ cm}^{-1}$  associée au mode de vibration en bascule du groupement SiOH. En comparant les spectres d'absorption de l'APTES pur et des microsphères traitées à l'APTES, on peut remarquer une importante diminution de la bande à  $2975\text{ cm}^{-1}$  par rapport aux deux bandes à  $2928$  et  $2870\text{ cm}^{-1}$ , ce qui caractérise la disparition des groupements chimiques  $\text{CH}_3$  et nous permet de mettre en évidence l'hydrolyse de l'APTES.

On peut également constater une légère bosse sur les spectres de l'APTES et des microsphères iM30K<sub>APTES</sub> pour un nombre d'onde de  $1600\text{ cm}^{-1}$  et non présente sur les spectres des autres microsphères (figure 2.8). Cette bande est caractéristique de la présence de fonctions amines ( $\text{NH}_2$ ) présentes dans l'APTES et greffées sur la surface de la microsphère après le traitement. Le pic principal, présent pour toutes les microsphères à  $1033\text{ cm}^{-1}$ , est caractéristique des liaisons Si-O<sub>2</sub> présentes dans le verre composant les coquilles des microsphères. On peut constater que ce pic est légèrement déformé pour les

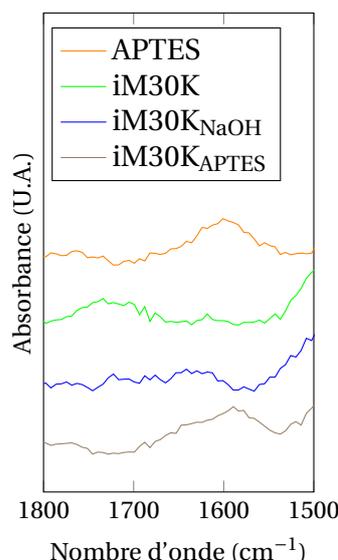


FIGURE 2.8 – Agrandissement des spectres infrarouges des microsphères iM30K, iM30K<sub>NaOH</sub>, iM30K<sub>APTES</sub> et de l'APTES pur sur le pic caractéristique des fonctions amines (NH<sub>2</sub>)

TABLEAU 2.1 – Bandes d'absorption principales de l'APTES pur et hydrolysé ( $\nu_{as}$  : élongation asymétrique,  $\nu_s$  : élongation symétrique,  $\delta$  : déformation,  $\rho$  : bascule) [144]

Mode de vibration	APTES pur (cm <sup>-1</sup> )	APTES hydrolysé (cm <sup>-1</sup> )	Ref.
$\nu_{as}(\text{CH}_3)$	2975	-	[46]
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2928	2932	[46]
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2870	2888	[46, 50]
$\delta(\text{NH}_2)$	1600	1600	[46, 183]
$\nu_{as}(\text{Si-O-C})$	1104	1104	[46, 183]
$\nu(\text{Si-O}_2)$	1033	1033	[179]
$\rho(\text{Si-OH})$	-	970	[177]

spectres de microsphères iM30K<sub>APTES</sub> à un nombre d'onde de 1104 cm<sup>-1</sup>, ce qui témoigne la présence des liaisons Si-O-C.

### 2.1.3 Greffage d'une chaîne polymère

Dans cette étude, un autre type de modification de la surface des microsphères est proposé : le greffage de macromolécules sur la surface des coquilles. Le greffage proposé est basé sur un procédé original utilisant le CO<sub>2</sub> supercritique (CO<sub>2</sub>sc) comme solvant de réaction. Le procédé de greffage a été principalement mis en place par Olivier Poncelet, il a également donné lieu à un brevet. Je tiens à le remercier pour l'aide qu'il m'a apportée et pour m'avoir compté parmi les coinventeurs du brevet.

Habituellement, les modifications de surface des microsphères sont effectuées en solution à l'aide de solvants organiques comme le dichlorométhane ou le toluène [215]. Ces méthodes nécessitent l'utilisation de solvants qui peuvent présenter une toxicité élevée ou être inflammables. De plus, cette approche génère d'importantes quantités de déchets organiques [200]. Le CO<sub>2</sub>sc est une bonne alternative pour fonctionnaliser la surface des matériaux inorganiques d'une manière plus durable [29]. Le CO<sub>2</sub>sc est considéré comme

un solvant vert parce qu'il est non toxique, non inflammable, peu coûteux, naturellement abondant et relativement inerte. Ses faibles constantes critiques ( $T_{crit} = 304,15$  K,  $P_{crit} = 7,38$  MPa) permettent d'effectuer la réaction à basse température et à pression modérée. Outre ses propriétés plus vertes, la méthode supercritique offre d'autres avantages pour la fonctionnalisation, en particulier, pour les matériaux poreux puisque le milieu supercritique facilite le transport des précurseurs vers la surface interne des nanopores sans endommager la structure en raison de sa faible viscosité, grande diffusivité et très faible tension de surface. De plus, les réactions de modification de surface dans  $CO_2sc$  sont plus rapides que dans le toluène ou la plupart des solvants, principalement en raison des bonnes propriétés de transport. Un autre avantage de l'utilisation du  $CO_2sc$  comme solvant de réaction est sa double propriété de transport et d'extraction [28]. Un rinçage avec du  $CO_2sc$  vierge en fin de traitement garantit donc l'élimination de toutes les espèces apolaires qui n'ont pas réagi de manière à former une liaison covalente avec les charges traitées. Ces molécules non greffées peuvent être récupérées et réintroduites pour les cycles suivants. Tous ces avantages font du processus  $CO_2sc$  une véritable alternative à la fonctionnalisation de surface [200].

### 2.1.3.1 Protocole du traitement

La réaction de polymérisation en surface des microsphères se fait en quatre étapes. Dans un premier temps, la surface des microsphères est déshydratée, puis un agent de couplage isocyanate est déposé sur la surface des microsphères. La polymérisation peut alors être démarrée. Pour finir les microsphères sont lavées.

**Déshydratation de la surface :** 100 g de microsphères iM30K<sub>NaOH</sub> sont mis dans le panier en acier inoxydable d'un réacteur 1 L adapté pour travailler avec le  $CO_2sc$ . Le réacteur est fermé, chargé avec du  $CO_2$  liquide, puis chauffé à 80°C pour passer dans le domaine supercritique (80°C, 300 bars). La vanne du réacteur est ouverte cinq fois pour décompresser, tout en restant dans le domaine supercritique (80°C, 200 bars). Cette action permet de sécher la surface des microsphères.

**Greffage de l'agent de couplage :** 1,5 g de 2-isocyanate d'éthyle de méthacrylate dans 5 g d'acétone sont introduits dans le réacteur. Les conditions de température et de pression du réacteur sont maintenues à 80°C, 300 bars. La durée du traitement est d'une heure. À l'issue de ce traitement, les microsphères présentent des groupes éthyléniques insaturés en surface, greffés de façon covalente à la surface des coquilles par les fonctions uréthanes formées par réaction entre les hydroxyles de surface et la fonction isocyanate de l'agent de couplage.

**Polymérisation radicalaire :** Du  $CO_2sc$  propre est passé dans le réacteur pour éliminer tous les sous-produits de la réaction précédente. La température du réacteur est réduite à 65°C, sa pression est de 300 bars. Un mélange de 1,5 g de poly (éthylène)glycol diméthylacrylate ( $M_w = 550$  g.mol<sup>-1</sup>), de 0,6 g de di(éthylène glycol) diméthacrylate, de 0,5 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et de 1 g d'acétone est introduit dans le réacteur. La température du réacteur est ensuite augmentée jusqu'à 80°C. Le réacteur est maintenu dans les conditions de 80°C et 300 bars pendant une heure.

L'AIBN, utilisé comme amorceur thermique, génère les radicaux. Ces radicaux viennent alors s'ajouter sur le poly (éthylène)glycol diméthylacrylate et sur les isocyanate d'éthyle

de méthacrylate greffés sur la surface des microsphères. La réaction de propagation peut alors avoir lieu et la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives d'unités monomères sur le « macro-radical » en croissance. La terminaison a lieu lorsque le di(éthylène glycol) diméthacrylate vient s'ajouter en bout de chaîne.

**Rinçage :** Trois litres de CO<sub>2</sub>sc vierge sont passés dans le réacteur pour éliminer l'ensemble des sous-produits de réaction et les chaînes polymères qui ne seraient pas greffées de façon covalente aux microsphères. Après la dépressurisation, les microsphères peuvent être récupérées.

Une image MEB de la surface des microsphères modifiées est présentée sur la figure 2.5. Ces microsphères seront appelées iM30K<sub>Poly</sub>. La figure 2.9 reprend les différentes étapes du processus.

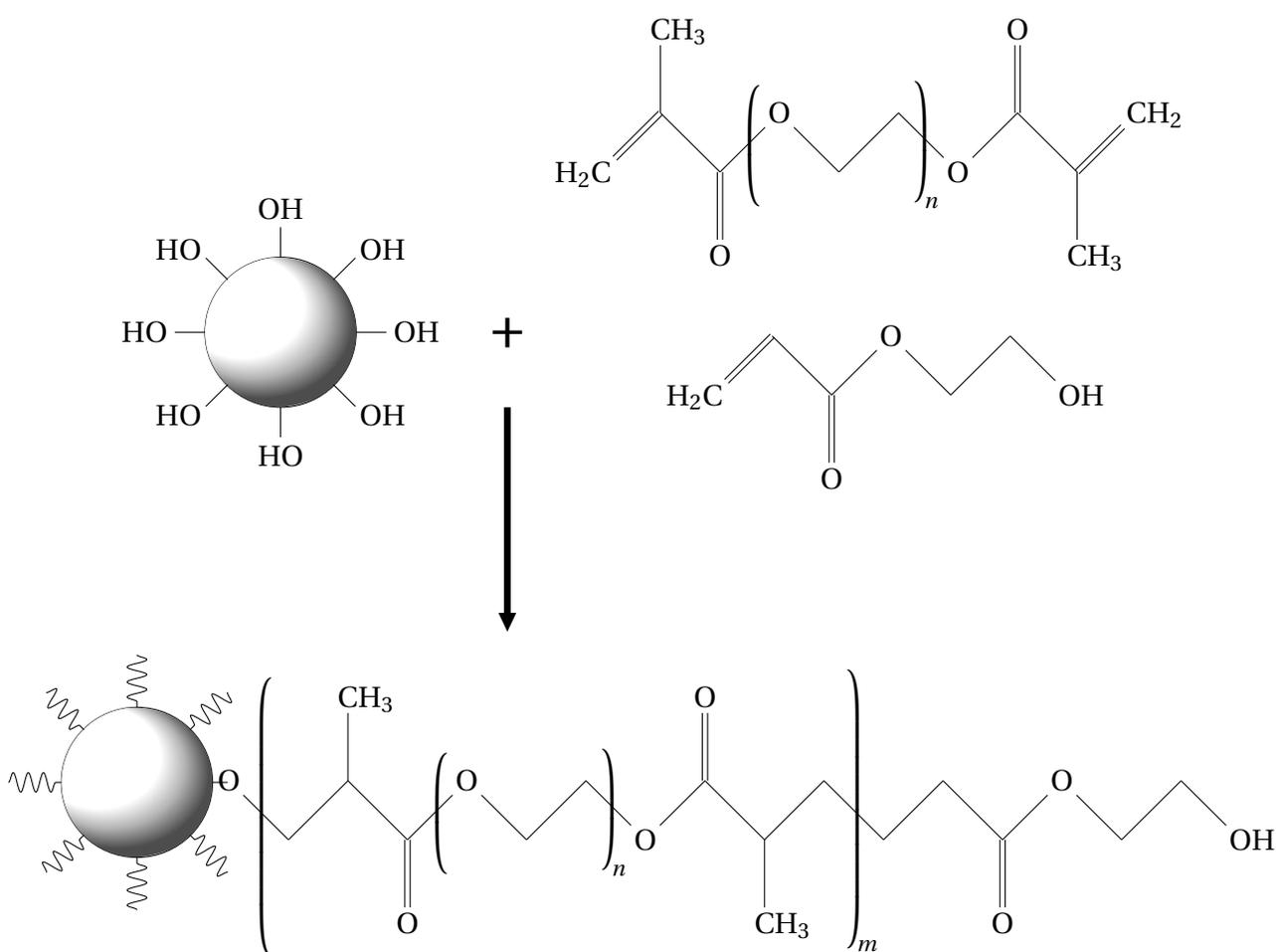


FIGURE 2.9 – Résumé du processus de greffage des chaînes de polymères à la surface des microsphères dans le CO<sub>2</sub>sc

### 2.1.3.2 Choix de la chaîne polymère greffée

Ce traitement effectué sur les microsphères a été choisi pour différentes raisons : d'une part, des travaux menés précédemment au sein du laboratoire ont permis d'acquérir une expérience importante sur la polymérisation de ce type de produit dans du  $\text{CO}_2\text{sc}$  et ont démontré l'efficacité de ces réactions. Les isocyanates ont été choisis car le caractère aprotique du  $\text{CO}_2\text{sc}$  favorise leurs utilisations. Dans le cas du greffage de l'agent de couplage isocyanate, celui-ci réagit sur les silanols de surface rendus anhydres par le pré-séchage. L'acidité des silanols permet de ne pas avoir à utiliser un catalyseur. Une polymérisation radicalaire a été privilégiée car l'absence d'oxygène dans le  $\text{CO}_2\text{sc}$  évite le piégeage des radicaux et permet une polymérisation rapide et efficace [28].

Les petits oligomères PEG sont principalement utilisés pour leur bonne solubilité dans le  $\text{CO}_2\text{sc}$  [61, 161]. Ils sont également utilisés pour contrôler la longueur des chaînes greffées. Le risque, en utilisant un monomère simple, est d'obtenir une densité de greffage importante mais des longueurs de chaînes courtes, qui n'auraient finalement pas d'effets importants sur les propriétés mécaniques des composites. En d'autres termes, l'approche proposée se situe à mi-chemin entre un greffage "to", qui consiste à greffer une chaîne polymère complètement formée sur la surface du substrat, et un greffage "from", qui consiste à polymériser les chaînes depuis la surface de la microsphère [160]. La figure 2.10 illustre les différences entre les deux méthodes de greffage.

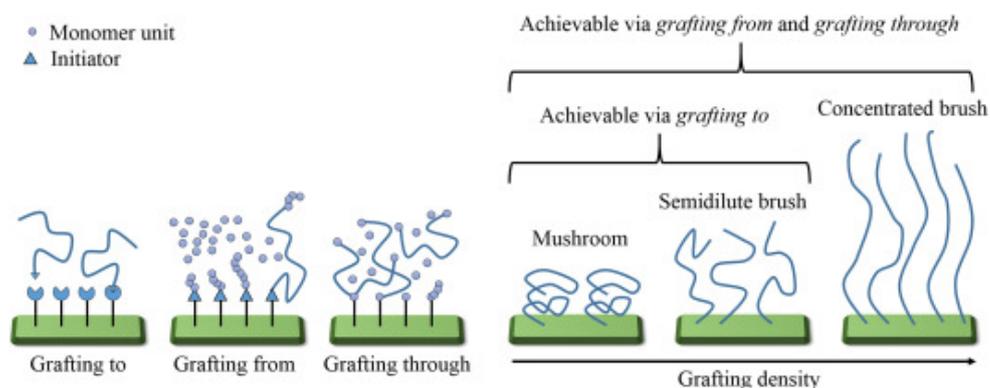


FIGURE 2.10 – Différence entre les différentes méthodes de greffage d'une chaîne polymère sur un substrat [198]

### 2.1.3.3 Mise en évidence du traitement

De façon similaire aux analyses qui ont été effectuées dans la section 2.1.2.2, les microsphères  $\text{iM30K}_{\text{Poly}}$  ont été analysées par spectrométrie infrarouge. Les résultats sont présentés sur la figure 2.11.

Sur le spectre des microsphères  $\text{iM30K}_{\text{Poly}}$  une diminution du pic à  $970\text{ cm}^{-1}$  est observée par rapport au spectre des microsphères  $\text{iM30K}_{\text{NaOH}}$ . Cette diminution de pic est synonyme de diminution du nombre de fonctions Si-OH en surface des microsphères, et atteste donc de la réaction d'un certain nombre de ces fonctions. L'apparition d'un pic très net pour un nombre d'onde de  $1730\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la résonance en elongation

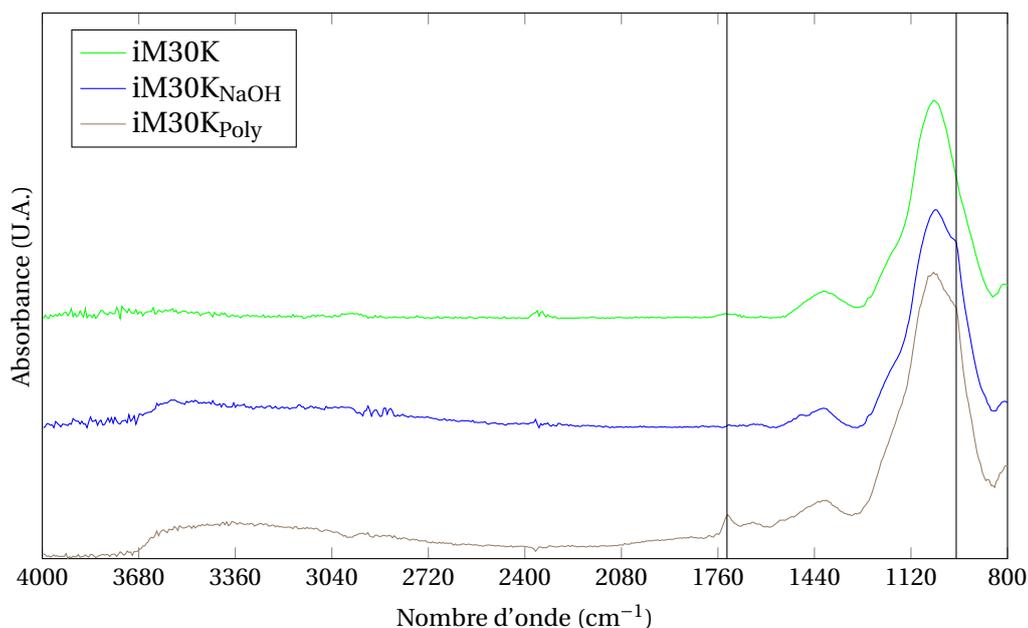


FIGURE 2.11 – Résultats des spectroscopies infrarouges des microsphères iM30K, iM30K<sub>NaOH</sub> et iM30K<sub>Poly</sub>

symétrique des fonctions C=O [62], est également constatée. La présence de cette fonction chimique révèle la présence des blocs méthacrylate.

Les microsphères iM30K<sub>Poly</sub> ont également été analysées par résonance magnétique nucléaire (RMN). Il s'agit d'une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique. Il existe plusieurs types de RMN. Celle utilisée est la RMN du carbone (<sup>13</sup>C). La RMN consiste à soumettre une molécule à un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes de carbone de la molécule. Les différentes fréquences de résonance des atomes de carbone sont mesurées et permettent de déterminer la structure de la molécule. Le spectre obtenu est présenté dans la figure 2.12.

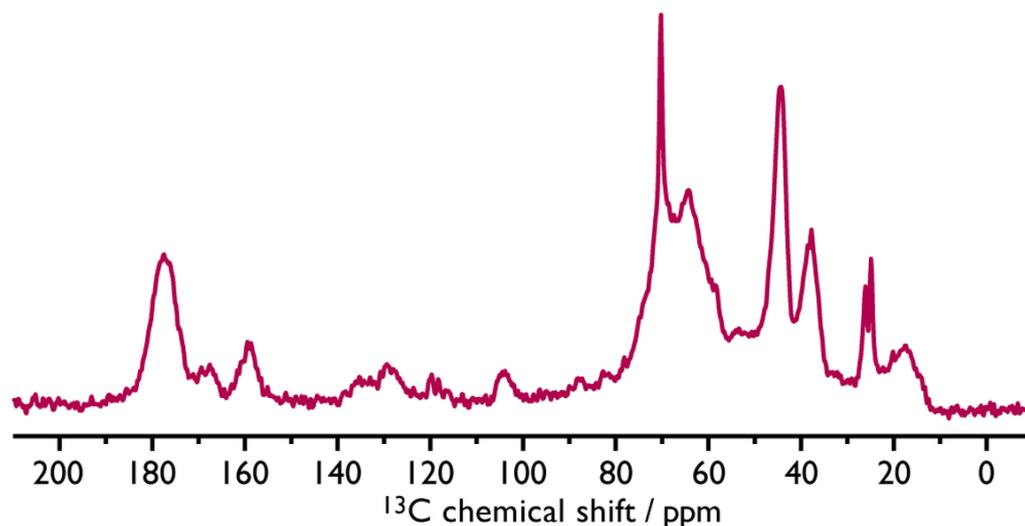


FIGURE 2.12 – Spectre RMN <sup>13</sup>C des microsphères iM30K<sub>Poly</sub>

L'analyse du spectre RMN  $^{13}\text{C}$  laisse clairement apparaître des pics autour de 17, 65, et 179 ppm correspondant respectivement aux fonctions  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  et  $\text{C}=\text{O}$  des segments méthacrylate. Le pic autour de 70 ppm correspond au  $\text{CH}_2$  du segment PEG du copolymère greffé [244].

### 2.1.4 Comparaison des différentes microsphères

A ce stade de notre étude, quatre types de microsphères sont maintenant à notre disposition : les microsphères brutes iM30K, les microsphères iM30K<sub>NaOH</sub> présentant une rugosité de surface augmentée, et les microsphères iM30K<sub>APTES</sub> et iM30K<sub>poly</sub>, obtenues par traitement des microsphères iM30K<sub>NaOH</sub>, possédant respectivement sur leur surface des fonctions chimiques amines et des chaînes polymères.

Afin d'évaluer la variation de masse volumique ( $\rho$ ) de chaque type de microsphères, des mesures ont été effectuées à température ambiante à l'aide d'un pycnomètre hélium AccuPyc II 1340 (Micromeritics). Le principe d'une mesure par pycnomètre est d'injecter un gaz à une pression donnée dans une enceinte de référence, puis à détendre ce gaz dans l'enceinte de mesure contenant l'échantillon en mesurant la nouvelle pression du gaz dans cette enceinte. Le volume de l'échantillon peut alors être déterminé en appliquant la loi de Mariotte :  $P_1V_1 = P_2(V_0 + V_1 - V_E)$  avec  $V_1$  et  $P_1$  le volume et la pression du gaz dans l'enceinte de référence et  $V_0$  et  $V_E$  les volumes de l'enceinte de mesure et de l'échantillon respectivement. Pour chaque analyse, un cycle de 10 purges est effectué puis la mesure est répétée 500 fois. Les résultats des mesures sont détaillés dans le tableau 2.2.

La variation de la surface spécifique ( $S_{spe}$ ) des microsphères a également été mesurée. Pour cela des analyses BET (Brunauer, Emmett et Teller) ont été effectuées sur un appareil Tristar II (Micromeritics). Le principe physique de la mesure est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement, il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbé en une monocouche complète, puis de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique de la poudre (ici les microsphères). L'équation pour l'adsorption physique d'un gaz sur un solide, dite équation BET, permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche. Le gaz utilisé pour les mesures est du diazote à 77 K. Les surfaces spécifiques mesurées pour chaque type de microsphères sont présentées dans le tableau 2.2.

TABLEAU 2.2 – Comparaison de la masse volumique et de la surface volumique des microsphères après les différents traitements

	iM30K	iM30K <sub>NaOH</sub>	iM30K <sub>APTES</sub>	iM30K <sub>poly</sub>
$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0,601±0,000	0,564±0,002	0,558±0,001	0,572±0,019
$S_{spe}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	1,50±0,02	19,57±0,33	20,13±0,12	17,37±0,13

Les valeurs mesurées pour la masse volumique et pour la surface spécifique des microsphères brutes iM30K correspondent bien avec celles communiquées par le fournisseur. On peut constater que la masse volumique des microsphères iM30K<sub>NaOH</sub> a légèrement diminuée par rapport au iM30K. Ceci s'explique par la légère augmentation du diamètre après le traitement NaOH (c.f. figure 2.2) et la perte de masse due à la corrosion de la surface. Le traitement APTES n'a que peu d'effet sur la masse volumique tandis que le greff-

fage des chaînes polymères en surface des microsphères augmente légèrement la densité des microsphères par rapport aux  $iM30K_{NaOH}$ . Les analyses BET confirment que le traitement à la soude augmente considérablement la rugosité de surface des microsphères et donc leur surface spécifique. Les deux greffages chimiques n'ont, quant à eux, que peu d'effet sur cette grandeur. Les volumes de matière greffées sont sûrement trop faibles pour avoir un impact significatif sur cette grandeur.

Afin d'estimer les taux de greffage sur les microsphères, des analyses ATG (Analyse Thermogravimétrique) couplées DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont été menées. L'équipement utilisé pour ces mesures est un Labsys Evo (Setaram). Le but de cette opération est de mesurer la perte de masse des microsphères lorsque la température augmente. La température de dégradation des molécules organiques greffées en surface des microsphères étant bien inférieure à celle du verre, il sera donc possible d'estimer les taux massiques de greffage. Pour cela, les microsphères ont été soumises à une rampe de température de  $5^{\circ}C.min^{-1}$  entre 30 et  $750^{\circ}C$ . L'atmosphère de mesure est de l'air. La variation de masse (TG) et le flux de chaleur ont été suivis au cours de la montée en température. Les résultats sont présentés sur la figure 2.13.

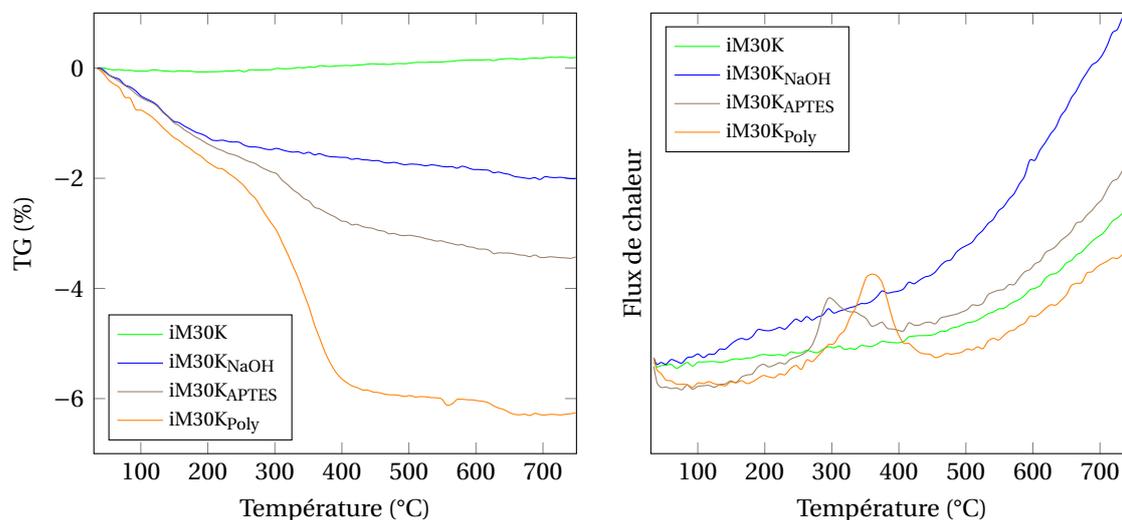


FIGURE 2.13 – Résultats des mesures ATG (gauche) et DSC (droite) effectuées sur les différents types de microsphères pour une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}C.min^{-1}$

Ces analyses nous montrent que les microsphères de référence  $iM30K$  restent stables sur une plage de température de  $30$  à  $750^{\circ}C$  et aucune perte de masse n'est constatée. Pour les microsphères traitées à la soude, une perte de masse de l'ordre de  $2\%$  est constatée. Cependant aucun pic exothermique n'a été identifié sur la courbe DSC correspondante. Cette perte de masse ne correspond donc pas à une dégradation d'éventuels composés chimiques présents dans les microsphères, mais plutôt à de la désorption de molécules d'eau liées aux silanols de surface. Les graphiques DSC des microsphères  $iM30K_{APTES}$  et  $iM30K_{Poly}$  présentent tous les deux un pic exothermique sur une plage de température de  $280$  à  $370^{\circ}C$  et de  $310$  à  $430^{\circ}C$  respectivement. Ces pics sont attribués à la dégradation des molécules organiques greffées en surface des microsphères. Les pertes de masse associées (i.e. le taux massique de greffage) sont de l'ordre de  $1\%$  pour le traitement APTES et de  $4\%$  pour le greffage polymère (après soustraction des  $2\%$  mesurés sur les microsphères  $iM30K_{NaOH}$ ).

## 2.2 Fabrication des composites

### 2.2.1 Types de composites fabriqués et nomenclature

Dans notre étude plusieurs types de composite ont été mis en œuvre. Des éprouvettes en polypropylène brut (polypropylène AS3 c.f. chapitre 1) ont été fabriquées en guise de référence. Ce matériau de référence est nommé AS3. Des composites avec des microsphères non modifiées ont également été fabriqués avec des taux de charges cible de 10, 20, 30, 40 et 50 % volumique. Ces types de composites seront nommés AS3+xiM30K en remplaçant x par la fraction volumique de microsphères contenue dans le composite à désigner.

Des éprouvettes contenant des microsphères modifiées ont également été fabriquées. Ces éprouvettes ont été conçues avec un taux de charge cible de 30 %v. Ces éprouvettes porteront les dénominations de AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> pour les éprouvettes contenant des microsphères iM30K<sub>NaOH</sub>, iM30K<sub>APTES</sub> et iM30K<sub>Poly</sub> respectivement.

La dernière catégorie d'éprouvettes fabriquées présente une matrice modifiée. La matrice utilisée pour ces éprouvettes est un mélange de PP AS3 avec 10 %v de polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA). Le PPgMA utilisé est fourni par SigmaAldrich et présente une masse molaire moyenne en nombre de 3900 g.mol<sup>-1</sup> et un pourcentage de fonction anhydride maléique de 8-10 %m. Des éprouvettes constituées de ce mélange ont été fabriquées ainsi que des éprouvettes de ce mélange chargé en microsphères iM30K et iM30K<sub>APTES</sub> avec un taux de charge cible de 30 % v. Ces éprouvettes seront respectivement désignées par AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>.

Le tableau 2.3 résume l'ensemble des composites fabriqués ainsi que leur nomenclature.

TABLEAU 2.3 – Nomenclature des composites fabriqués

Nom	Description
AS3	Polymère AS3 brut
AS3+xiM30K	AS3 chargé à x %v de microsphères iM30K brutes (avec x=10, 20, 30, 40 ou 50)
AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub>	AS3 chargé à 30 %v de microsphères iM30K <sub>NaOH</sub>
AS3+30iM30K <sub>APTES</sub>	AS3 chargé à 30 %v de microsphères iM30K <sub>APTES</sub>
AS3+30iM30K <sub>Poly</sub>	AS3 chargé à 30 %v de microsphères iM30K <sub>Poly</sub>
AS3+PPgMA	AS3 mélangé à 10 %v de PPgMA
AS3+PPgMA+30iM30K	AS3 mélangé à 10 %v de PPgMA et chargé à 30 %v de microsphères iM30K
AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub>	AS3 mélangé à 10 %v de PPgMA et chargé à 30 %v de microsphères iM30K <sub>APTES</sub>

Le but de ce dernier type d'éprouvette est de créer un composite dans lequel les microsphères sont greffées de façon covalente à la matrice comme présenté au chapitre 1 et dans Kumar 2017 [121]. En effet, une réaction de condensation sera provoquée lorsque les fonctions anhydrides maléiques de l'agent de couplage seront en présence des fonc-

tions amines greffées sur la surface des microsphères, ce qui créera une liaison covalente entre la surface des microsphères et les chaînes polymères de la matrice comme décrit sur la figure 2.14.

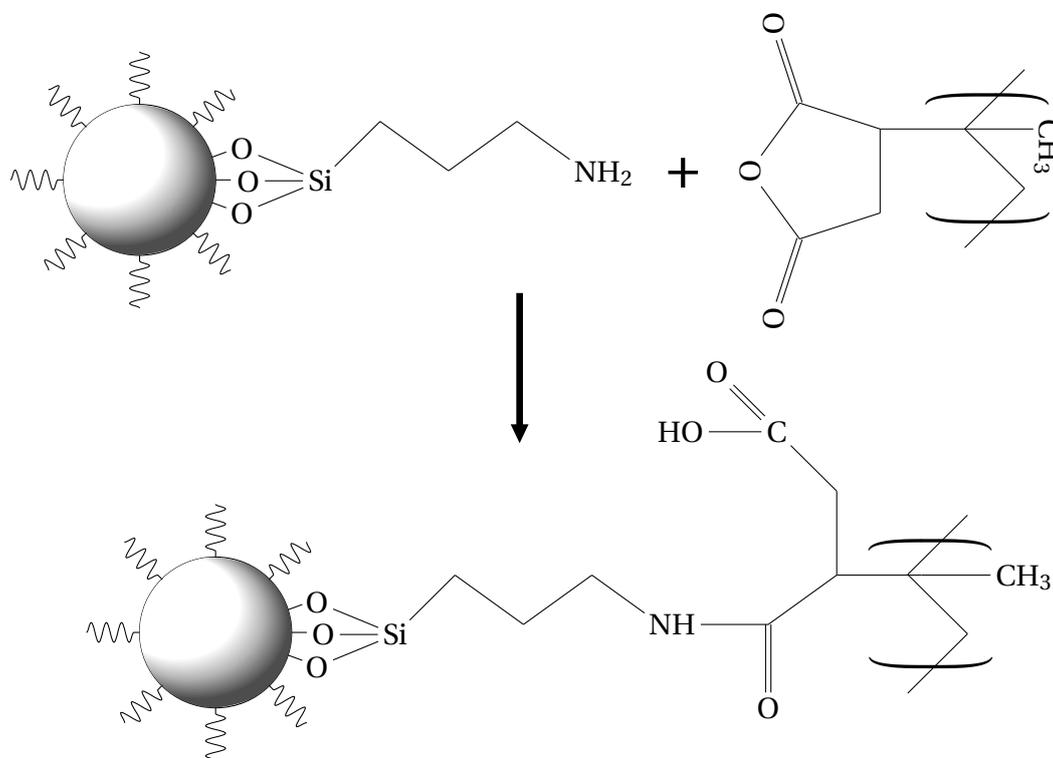


FIGURE 2.14 – Schématisation de la réaction de condensation entre les fonctions amines greffées en surface des microsphères iM30K et de la matrice AS3+PPgMA

## 2.2.2 Procédés de mise en forme des composites

Tous les échantillons étudiés sont prélevés sur des éprouvettes de traction. La fabrication de ces éprouvettes passe par deux étapes : un "compoundage" pour distribuer les microsphères de manière homogène dans la matrice polypropylène et former des granulés qui pourront ensuite être mis en forme par injection.

### 2.2.2.1 Dispersion des microsphères par compoundage

Le compoundage a été fait dans une extrudeuse à bi-vis ThermoScientific. L'extrudeuse est alimentée avec le polymère à un débit de  $1,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Le polypropylène est chauffé à  $170^\circ\text{C}$  et la vitesse de rotation des vis est de 80 tours par minute. Les microsphères sont introduites dans l'extrudeuse au milieu de la vis par un "feeder" latéral à débit variable selon le taux de charge de microsphères désiré. À la sortie de la buse, l'extrudât est plongé directement dans un bain de refroidissement de 2 mètres. Il est ensuite introduit dans un granulateur où il est coupé en petits granulés de 1 cm. Le granulateur permet également d'appliquer une vitesse d'entraînement de l'extrudât en synchronisation avec le flux de l'extrudeuse afin de contrôler le diamètre des granulés fabriqués.

Les granulés obtenus sont visibles sur la figure 2.15.

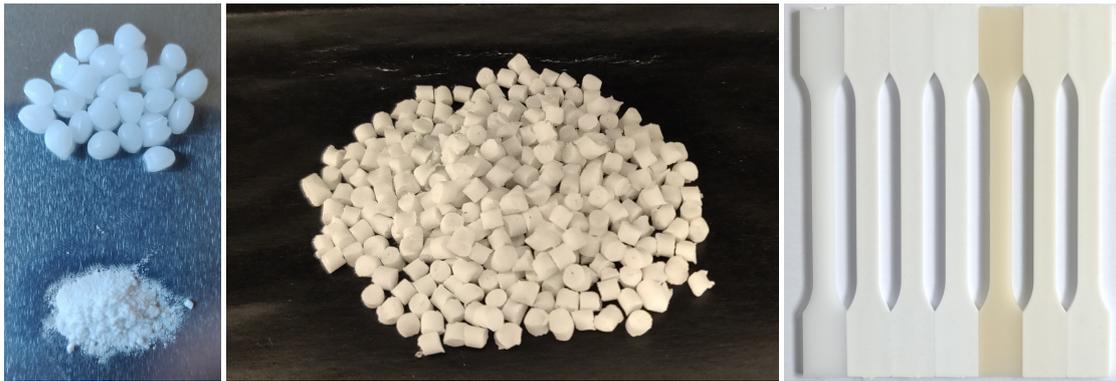


FIGURE 2.15 – Le matériau à différentes étapes du processus de fabrication (gauche) matière première (en haut : granulés de PP, en bas : microsphères iM30K), (centre) composite après extrusion sous forme de granulés et (droite) éprouvettes de traction injectées

### 2.2.2.2 Le cycle d'injection

Après 12 heures de séchage à 65°C, les granulés composites sont introduits dans une presse à injecter Billion. La matière est chauffée à 190°C, puis injectée dans un moule à 70°C. La phase de nourrissage est de 20 secondes à 200 bars. Les éprouvettes sont ensuite refroidies pendant 30 secondes dans le moule (maintenu à 70°C par un système de refroidissement hydraulique) avant d'être éjectées.

Les éprouvettes fabriquées sont des éprouvettes d'essai de traction type "dog bone 1A" (normalisées pour les tests de traction des polymères). Les dimensions de la zone utile sont de 90 mm pour la longueur, 10 mm pour la largeur et de 4 mm pour l'épaisseur. Une photo des éprouvettes est présentée sur la figure 2.15.

Après injection, les éprouvettes ont été coupées par cryo-microtomie puis observées par MEB (figure 2.16 et 2.16).

La figure 2.16 présente la surface des éprouvettes AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>. A l'échelle d'analyse utilisée sur cette figure, l'ensemble des composites fabriqués ont des surfaces très similaires. On peut voir qu'à première vue la dispersion des microsphères dans la matrice semble homogène. Cette hypothèse sera vérifiée à la section 2.3.2. Les microsphères semblent avoir très bien résisté aux procédés de mise en forme des composites, et leur taux de casse est visiblement très faible. Cette hypothèse sera également vérifiée à la section 2.3.1. Afin d'analyser l'effet des modifications de surface sur l'aspect des interphases entre les microsphères et la matrice, une observation MEB des surfaces cryo-microtomisées est proposée sur la figure 2.17.

Les images MEB des composites avec un plus fort grossissement laissent apparaître une microporosité d'une taille d'environ 1 µm dans les éprouvettes injectées. Elle se retrouve dans l'ensemble des éprouvettes de façon similaire. Les analyses effectuées ultérieurement (mesures de densité des éprouvettes AS3, tomographie) n'ont pas mis en évidence cette porosité. Elle est sûrement due (ou fortement amplifiée) par la cryogénéisation des composites. Sur l'image 2.17-b, il est visible que les composites AS3+30iM30K présentent une interface sphère/matrice relativement lisse et sans aspérités. Le traitement à la soude,

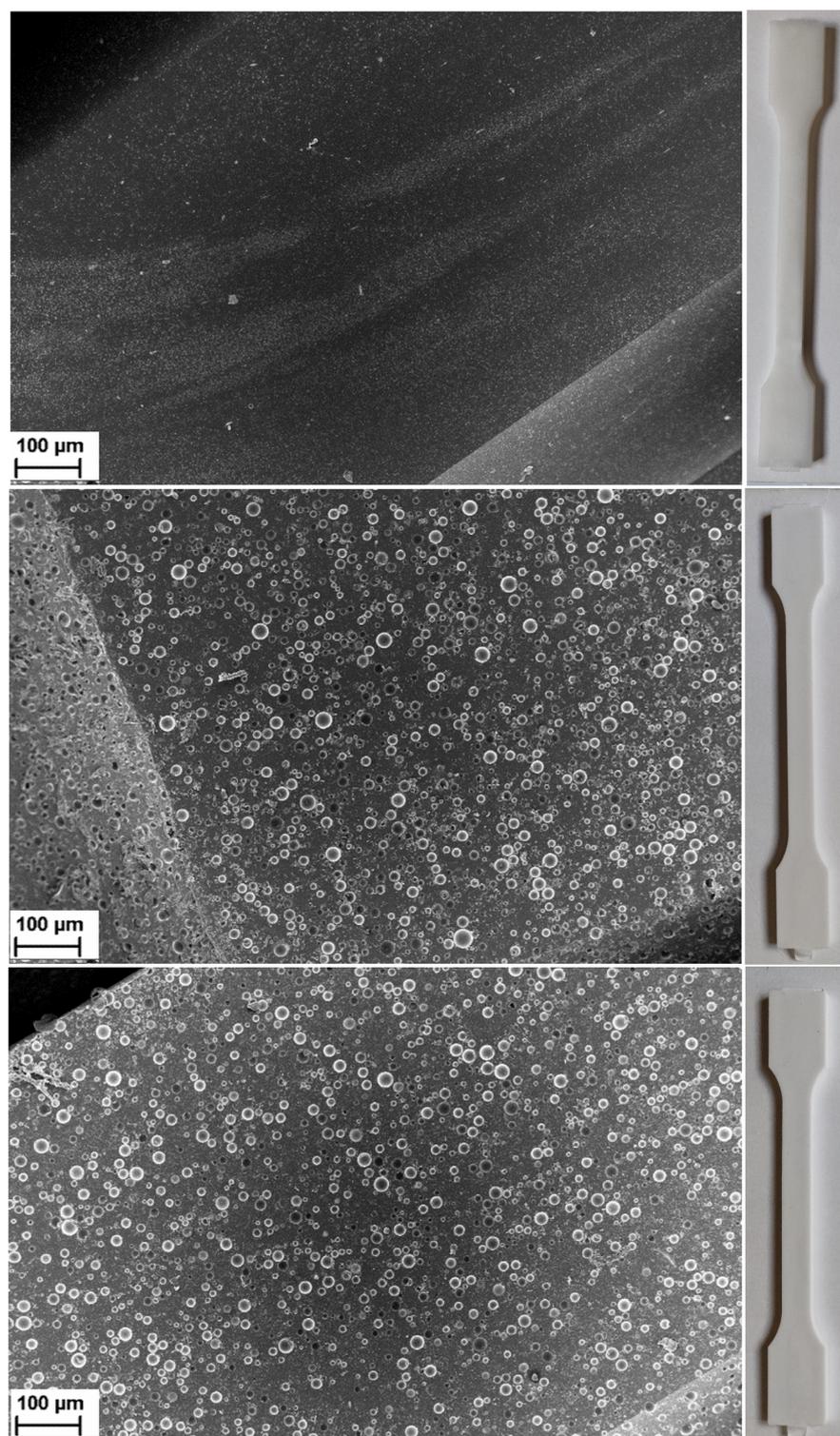


FIGURE 2.16 – Observation MEB de la surface coupée par cryo-microtomie des composites (haut) AS3, (centre) AS3+30iM30K, (bas) AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

modifie l'aspect de l'interphase en augmentant sa rugosité (image 2.17-c). Tous les autres composites conçus avec des microsphères ayant subi un traitement à la soude durant leurs étapes de modification présentent cette rugosité à l'interphase (images 2.17-d,e,h). Toutefois, les interphases des composites AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> semblent être plus marquées et plus larges (images 2.17-e). La présence d'anhydride maléique n'est pas visible sur les images MEB (image 2.17-f).

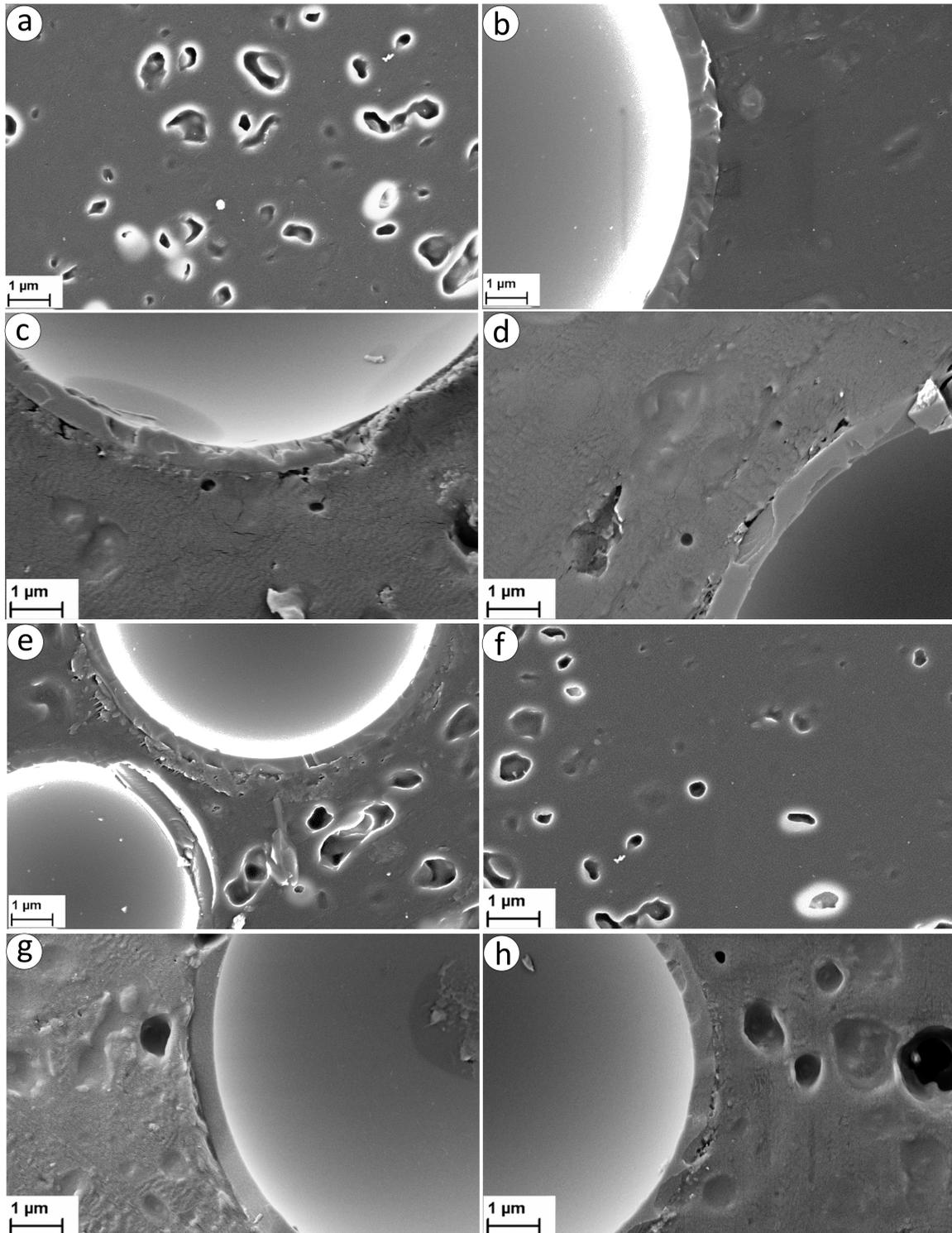


FIGURE 2.17 – Observation MEB de zones d’interphases microsphères/matrice des composites (a) AS3, (b) AS3+30iM30K, (c) AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, (d) AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, (e) AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>, (f) AS3+PPgMA, (g) AS3+PPgMA+30iM30K, et (h) AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

### 2.3 Validation des éprouvettes

Dans cette partie, les méthodes utilisées pour valider les éprouvettes issues du procédé de mise en forme vont être présentées. Les deux principaux défauts susceptibles d’être rencontrés dans les éprouvettes fabriquées par injection sont : la mauvaise répartition des

microsphères dans la matrice, ce qui peut générer des variations de taux de charge dans les éprouvettes, et la casse d'un nombre important de microsphères lors du compoundage ou de l'injection. Des défauts structuraux comme la présence de grosses porosités ou des effets d'agrégation des microsphères peuvent également apparaître dans les composites et entraîner des modifications indésirables de propriétés mécaniques. Afin de vérifier que ces défauts ne sont pas présents dans les éprouvettes fabriquées, les taux de charges réels et les taux de casse ont été mesurés et les microstructures des composites caractérisées.

### 2.3.1 Validation des taux de charge et taux de casse

Les taux de charge des composites sont fixés au moment du compoundage. Dans une installation classique, les débits massiques de polymère et de charge sont suivis au cours du procédé de fabrication par des balances qui, par un système d'asservissement, permettent de contrôler les doseurs et donc de garantir un taux de charge fixe et précis. Dans notre cas, en raison de la singulière légèreté des charges utilisées, les balances de régulation n'ont pas la précision nécessaire pour suivre la variation de masse lors de la fabrication des composites. Le débit massique des microsphères a donc été régulé par un doseur calibré manuellement avant le compoundage et les taux réels sont vérifiés après l'étape d'injection. La mesure des fractions massiques de verre dans le composite et de la densité des matériaux va nous permettre de calculer les fractions volumiques de microsphères et d'estimer leurs taux de casse.

#### 2.3.1.1 Mesure de la densité des composites et de la fraction massique de microsphères

La densité des composites  $\rho_c$  a été mesurée par pycnométrie à eau. Pour cette mesure, la pycnométrie à eau a été privilégiée à la pycnométrie à gaz car le volume des échantillons mesurés est supérieur, ce qui apporte une information statistiquement plus globale sur l'intégralité d'une éprouvette. Le principe de cette mesure est d'évaluer le volume d'un échantillon en mesurant la masse de liquide qu'il déplace lorsqu'il est immergé.

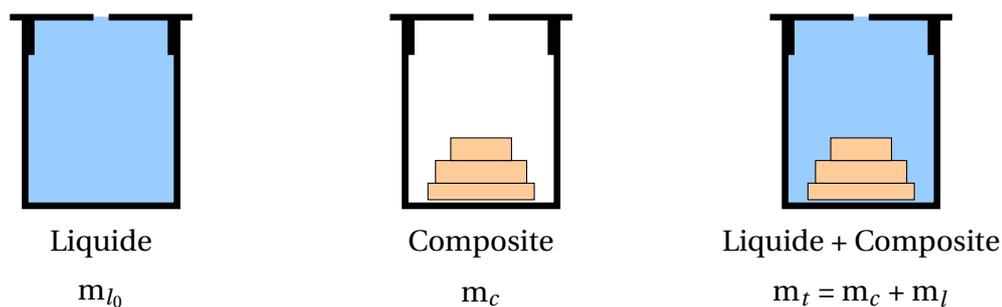


FIGURE 2.18 – Principe de mesure par pycnométrie à eau

Dans un premier temps, le pycnomètre (de 100 mL dans notre cas) est entièrement rempli d'eau et la masse totale de liquide qu'il contient ( $m_{l_0}$ ) est pesée. L'échantillon de masse  $m_c$  est introduit dans le pycnomètre et le niveau d'eau est fait à l'aide d'un couvercle troué de façon à être identique que lors de la première mesure. La masse de l'ensemble eau + composite ( $m_t$ ) est mesurée. La densité des composites ( $\rho_c$ ) est alors facilement calculable en utilisant la formule suivante :

$$\rho_c = \frac{m_c \rho_{eau}}{m_{t_0} - m_t + m_c} \quad (2.1)$$

Les résultats de ces mesures sont présentés dans le tableaux 2.4.

Afin de mesurer la masse de verre (verre des microsphères intactes et des microsphères brisées) contenue dans une éprouvette et donc connaître précisément le taux massique de verre dans chaque composite, des tests de pertes au feu ont été effectués. Pour cela une éprouvette de chaque type est pesée puis placée dans un creuset en céramique. Les éprouvettes sont ensuite pyrolysées à 600°C sous air pendant une heure. A cette température la matrice polymère est complètement dégradée alors que les charges restent intactes. Les microsphères sont ensuite récupérées et pesées. Le taux de charge massique de verre des composites  $f_V^m$  peut alors être calculé. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.4. Les microsphères récupérées sont également observées au MEB. Les images obtenues pour les composites AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> sont affichées sur la figure 2.19.

TABEAU 2.4 – Résultats des mesures de densité par pycnométrie à eau et des fractions massiques de verre des différents types de composites

Type	$\rho_c$	$f_V^m$
AS3	0,902	0,00
AS3+10iM30K	0,874	0,06
AS3+20iM30K	0,841	0,15
AS3+30iM30K	0,818	0,24
AS3+40iM30K	0,791	0,36
AS3+50iM30K	0,761	0,45
AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub>	0,826	0,21
AS3+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,831	0,20
AS3+30iM30K <sub>Poly</sub>	0,829	0,19
AS3+PPgMA	0,908	0,00
AS3+PPgMA+30iM30K	0,817	0,23
AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,829	0,19

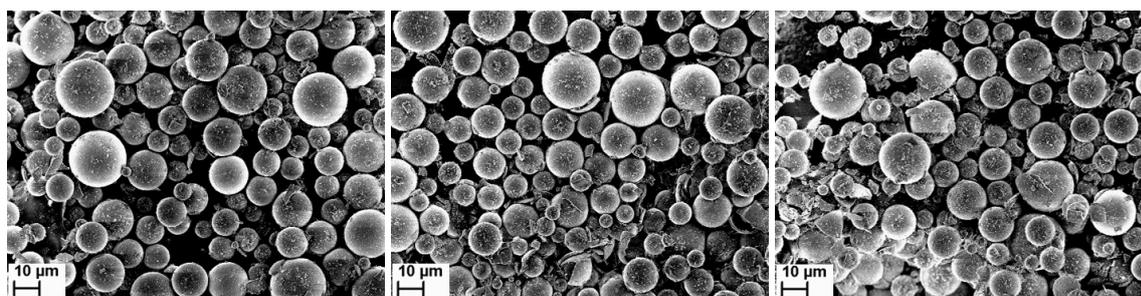


FIGURE 2.19 – Images MEB des microsphères après pyrolyse des composites (gauche) AS3+30iM30K, (centre) AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et (droite) AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

Comme on pouvait s'y attendre la densité des composites diminue lorsque le taux de charge augmente. Par exemple, on peut noter que pour un taux de charge cible de 30 %v en microsphères, un gain de densité de l'ordre de 10 % est mesuré par rapport au polymère pur.

### 2.3.1.2 Quantités d'intérêt et méthode de calcul

Les taux de verre et les densités des composites sont maintenant connus. Ces deux informations vont nous permettre de calculer les fractions volumiques de verre cassé et les fractions volumiques de microsphères non cassées et ainsi estimer le taux de casse des microsphères. Pour calculer ces grandeurs, la démarche suivante a été employée.

Le composite est considéré comme l'assemblage d'une partie polymère et d'une partie inclusion. La partie inclusion est elle-même divisée en deux parties : une partie de microsphères intactes et une partie de microsphères brisées. La figure 2.20 schématise le problème.

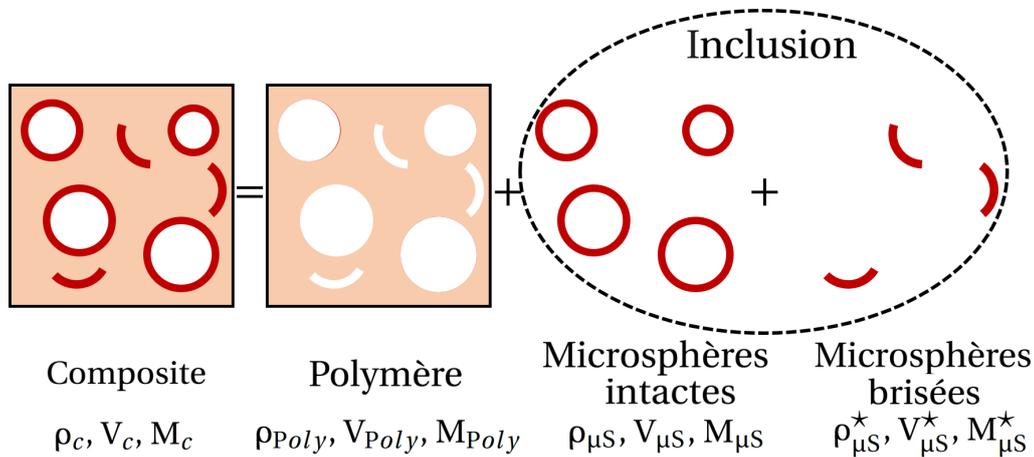


FIGURE 2.20 – Schématisation de la constitution d'un composite

Soit  $f_I$  la fraction volumique d'inclusion dans le composite et  $f_c^*$  la fraction volumique de verre cassé dans les inclusions :

$$f_I = \frac{V_{\mu S} + V_{\mu S}^*}{V_c} \quad \text{et} \quad f_c^* = \frac{V_{\mu S}^*}{V_{\mu S} + V_{\mu S}^*} \quad (2.2)$$

En notant  $\alpha$  la fraction de verre dans les microsphères non cassées, le volume de verre total  $V_v^{tot}$  dans le composite est alors :

$$V_v^{tot} = f_I (f_c^* + (1 - f_c^*) \alpha) V_c \quad (2.3)$$

La fraction massique de verre dans le composite  $f_V^m$  peut alors s'écrire :

$$f_V^m = \frac{\rho_v (f_I (f_c^* + (1 - f_c^*) \alpha))}{\rho_c} \quad (2.4)$$

Avec  $\rho_v$  la masse volumique du verre. La masse volumique du composite peut également

être écrite comme suit :

$$\rho_c = (1 - f_I) \rho_{Poly} + f_I f_c^* \rho_v + f_I (1 - f_c^*) \alpha \rho_v \quad (2.5)$$

Les équations 2.4 et 2.5 constituent un système de deux équations à deux inconnues ( $f_I$  et  $f_c^*$ ). En résolvant ce système on obtient :

$$f_I = \frac{\rho_{Poly} + (f_V^m - 1) \rho_c}{\rho_{Poly}} \quad \text{et} \quad f_c^* = \left( \frac{\rho_c f_V^m}{\rho_v f_I} - \alpha \right) \frac{1}{1 - \alpha} \quad (2.6)$$

Ces deux grandeurs maintenant déterminées, on peut en déduire la fraction volumique de verre cassé dans le composite  $f_c^*$  et la fraction volumique de microsphères non cassées dans le composite  $f_{\mu S}$  :

$$f_c^* = f_I f_c^* \quad \text{et} \quad f_{\mu S} = f_I (1 - f_c^*) \quad (2.7)$$

Le taux de casse des microsphères  $T_c$  est défini de la façon suivante :

$$T_c = \frac{f_c^*}{f_c^* + (1 - f_c^*) \alpha} \quad (2.8)$$

### 2.3.1.3 Résultats

La densité du verre composant les coquilles des microsphères  $\rho_{verre}$  est mesurée de la façon suivante : dans un premier temps, les microsphères sont fracturées à l'aide d'un pilon, et les fragments sont séparés des microsphères non endommagées par décantation. Les fragments sont ensuite analysés par pycnométrie hélium après avoir été séchés. La densité calculée est de 1,691.

La fraction de verre dans les microsphères non cassées  $\alpha$  a été estimée en calculant le rapport entre la densité des microsphères et la densité du verre, on trouve alors  $\alpha = 0,355$ ,  $\alpha = 0,330$ ,  $\alpha = 0,330$  et  $\alpha = 0,338$  pour les microsphères iM30K, iM30K<sub>NaOH</sub>, iM30K<sub>APTES</sub> et iM30K<sub>Poly</sub> respectivement. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 2.5.

On peut remarquer que le taux de casse  $T_c$  semble augmenter pour des composites plus chargés. Ceci peut s'expliquer par des contacts entre sphères plus nombreux au cours du compoundage ou de l'injection. Les composites contenant des microsphères traitées présentent des taux de casse légèrement supérieurs aux composites constitués de microsphères brutes. Les traitements, et plus particulièrement les traitements NaOH, semblent fragiliser légèrement les microsphères. Toutefois, le taux de casse des microsphères reste relativement faible (17,5 % dans le pire des cas). Les fragments de microsphères représentent au maximum 2 % du volume des composites. Ces faibles volumes de fragments de microsphères par rapport au volume total de charges sont confirmés par l'observation MEB des microsphères après pyrolyse des composites (figure 2.19).

Les fractions volumiques de microsphères dans le composite  $f_{\mu S}$  sont proches des fractions volumiques cibles. Dans la suite de l'étude, nous considérerons les valeurs  $f_{\mu S}$  comme les fractions volumiques  $f_v$  des composites.

TABLEAU 2.5 – Résultats des estimations des fractions volumiques de verre cassé dans les inclusions, des fractions volumiques de verre cassé dans les composites, des fractions volumiques de microsphères intactes dans les composites et du taux de casse des microsphères

Type	$f_c^*$	$f^*$	$f_{\mu S}$	$T_c$
AS3	-	-	-	-
AS3+10iM30K	0,000	0,000	0,090	0,000
AS3+20iM30K	0,007	0,001	0,206	0,019
AS3+30iM30K	0,029	0,009	0,302	0,077
AS3+40iM30K	0,045	0,019	0,420	0,116
AS3+50iM30K	0,035	0,019	0,517	0,094
AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub>	0,061	0,017	0,260	0,165
AS3+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,065	0,017	0,246	0,175
AS3+30iM30K <sub>Poly</sub>	0,040	0,010	0,245	0,110
AS3+PPgMA	-	-	-	-
AS3+PPgMA+30iM30K	0,019	0,006	0,297	0,052
AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,051	0,013	0,242	0,141

## 2.3.2 Caractérisation des microstructures

Dans cette partie, nous allons analyser la dispersion des microsphères dans la matrice afin de vérifier que les microsphères sont bien réparties de façon homogène dans le matériau et qu'il n'y a pas de phénomène d'agrégation des microsphères au sein du composite. Pour cela, des tomographies aux rayons X des composites ont été réalisées. Ensuite, par l'analyse des images 3D et l'utilisation de descripteurs statistiques, les microstructures des composites et la répartition spatiale des microsphères ont été caractérisées.

### 2.3.2.1 Tomographie des composites

La tomographie par absorption de rayons X est une technique non destructive qui permet, grâce à plusieurs radiographies, la reconstruction d'images d'un objet à trois dimensions.

Son principe repose dans un premier temps sur l'acquisition de radiographie 2D. La radiographie conventionnelle consiste à éclairer un objet avec un faisceau de rayons X. Ce faisceau va être en partie absorbé en fonction de l'épaisseur, de la densité et de la composition chimique des parties de l'objet traversé. Ce faisceau atteint ensuite un scintillateur qui convertit le rayonnement X en un rayonnement qui pourra être ensuite capté par un détecteur CMOS (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor) ou CCD (charge-coupled device) ce qui permettra de former une image. Les différents niveaux de gris de cette image correspondent aux différents niveaux d'absorption des rayons X.

L'objet est positionné sur un plateau tournant situé entre la source et le détecteur. Une multitude de projections peut alors être enregistrée sous différents angles (généralement de -180 à 180° ou de -90 à 90°). La qualité de la reconstruction 3D dépendra du nombre d'images 2D.

À partir de cette série de radiographies, chaque coupe est reconstruite à l'aide d'un algorithme basé sur le principe de rétroprojection filtrée (cf. figure 2.21). La description tridimensionnelle est obtenue par l'empilement de ces coupes.

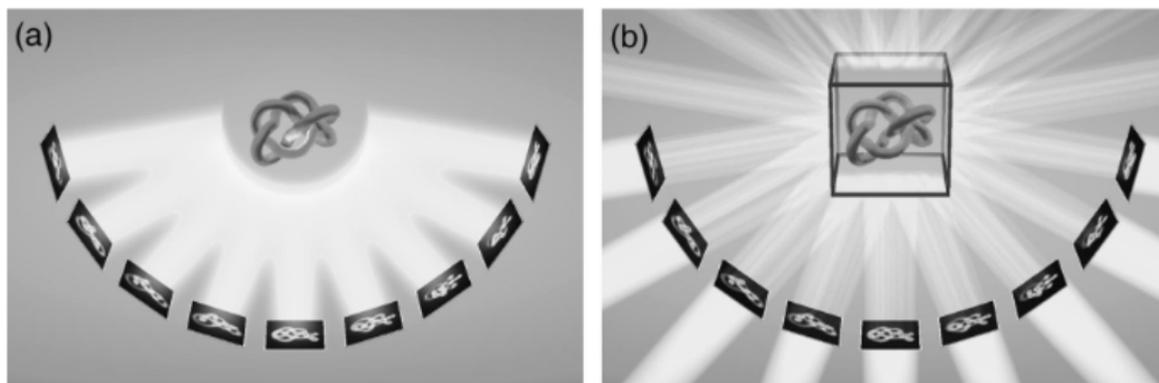


FIGURE 2.21 – L’acquisition de projections 2D et la reconstruction 3D a) série d’images de projection 2D enregistrées en pivotant l’objet, b) reconstruction 3D effectuée en additionnant toutes les coupes calculées à partir des projections 2D obtenues [18]

Les sources de rayonnement synchrotron les plus récentes ont comme particularité un contrôle très poussé de la trajectoire des électrons dans l’anneau de stockage. Cette propriété et la grande distance entre la source et l’échantillon (allant de 30 à 150 m) donnent lieu à une cohérence spatiale du faisceau particulièrement bonne. Les rayons X produits ont des propriétés très intéressantes pour la tomographie. La gamme exploitable de leur énergie est très large (de 6 à 150 keV), ce qui permet l’analyse d’une gamme de matériaux très large. Les temps de pause sont très courts (jusqu’à moins d’une milliseconde pour une radioscopie) pour un excellent rapport signal sur bruit qui fait défaut aux dispositifs classiques. Les rayons X peuvent être supposés parallèles dans ce type de dispositif, ce qui simplifie les aspects géométriques de la reconstruction, mais l’image ne peut être agrandie que par un objectif optique après que les rayons X aient été convertis en rayons lumineux [146].

La tomographie à rayons X permet donc d’accéder au cœur de la matière pour en apprécier les variations d’absorptions radiologiques induites par des différences de composition. Elle permet ainsi de localiser très finement toute hétérogénéité, singularité, vide ou inclusion présents dans un objet, ainsi que de vérifier l’assemblage et le positionnement des ensembles mécaniques complexes [212].

**Protocole expérimental :** Les expériences ont été réalisées par Maxime PELERIN (que je remercie d’avoir gentiment accepté d’analyser mes échantillons pendant ses créneaux de mesures) au Synchrotron SOLEIL sur la ligne PSICHÉ (Pression Structure Imagerie par Contraste à Haute Énergie). Le faisceau utilisé est un faisceau de rayons X parallèles avec un pic d’intensité autour de 25 keV. Les scans de tomographie sont composés de 1500 radiographies prises sur 180° de rotation. La fenêtre d’acquisition est de 2,6624x2,6624 mm<sup>2</sup>. Après reconstruction, les images ont une résolution de 2048x2048x2048 pixel<sup>3</sup> ce qui fait une taille de pixel de 1,3 µm. Le logiciel de reconstruction utilisé est PyHST2. L’algorithme de Paganin [174] est utilisé lors de la reconstruction pour bénéficier du contraste de phases. Cette technique permet d’utiliser la diffraction de Fresnel des rayons X ce qui donne lieu typiquement à des franges d’interférences aux interfaces entre deux régions de matériaux différents. Ceci permet d’augmenter les contrastes entre les différentes phases sur les images reconstruites.

**Les éprouvettes analysées :** Malheureusement, l'ensemble des composites étudiés n'ont pas pu être analysés par tomographie. Les matériaux observés sont l'AS3, l'AS3+30iM30K et l'AS3+30iM30K<sub>poly</sub> à l'état non déformé. La géométrie des échantillons observés est un parallélépipède d'environ 2x2x6 mm<sup>3</sup> directement découpé au centre d'une éprouvette de traction injectée.

**Les images obtenues :** Après reconstruction les images obtenues sont des images de 2048<sup>3</sup> voxels de niveaux de gris au format 32 bit real, ce qui représente plus de 34 Go. Ces images sont directement converties au format 8 bit uint (entier non signé) afin de pouvoir être manipulées plus aisément. Les images sont ensuite visualisées à l'aide du logiciel ImageJ et les vues en coupe complètes au centre des échantillons sont extraites (figure 2.22). Pour plus de détails, des vues en zoom sur le plan xy sont également proposées sur la figure 2.23.

Les images présentées en haut de la figure 2.22 montrent les vues en coupe de l'échantillon de composite AS3. Le matériau est relativement homogène malgré la présence de quelques impuretés (sûrement métalliques dues à des pollutions dans l'extrudeuse) visibles par les petites tâches blanches et des petites porosités de quelques µm visibles en tâches plus sombres (sûrement causées par une présence résiduelle très faible de microsphères iM30K dans les outils de transformation du composite). Ces petites impuretés sont davantage visibles sur la vue en zoom présentée sur l'image de gauche de la figure 2.23. Les images au centre et en bas de la figure 2.22 présentent les vues en coupe des éprouvettes des composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>poly</sub>. Sur ces images, les microsphères de verre sont clairement visibles et, à première vue, les microsphères semblent relativement bien réparties dans le volume de l'échantillon. Les vues en zoom de ces matériaux présentées au centre et à gauche de la figure 2.23 révèlent également la présence en faible quantité des petites taches blanches dues aux pollutions évoquées précédemment. On peut noter la bonne qualité des images et le fort contraste entre le vide des microsphères et la matrice polymère, ce qui nous permet de distinguer les microsphères une à une. Cependant la résolution reste encore un peu faible pour distinguer clairement la coquille des microsphères, même si celle-ci se devine à certains endroits grâce aux zones plus claires qui entourent les vides.

### 2.3.2.2 Descripteurs statistiques de microstructures

Bien que la simple observation visuelle des images peut nous apporter, dans un premier temps, quelques informations qualitatives (distribution spatiale des sphères, distribution en taille, ...), il est possible de caractériser plus précisément les microstructures pour pouvoir en extraire des données quantitatives et/ou pouvoir comparer deux microstructures entre elles. Il a également été montré que l'arrangement spatial des charges dans un polymère et les effets d'agrégat peuvent modifier considérablement les propriétés mécaniques du composite [237], d'où l'importance de vérifier que ces phénomènes ne sont pas présents dans les matériaux que nous étudions et que les charges sont réparties de façon la plus homogène possible. Il existe différents descripteurs permettant de caractériser des

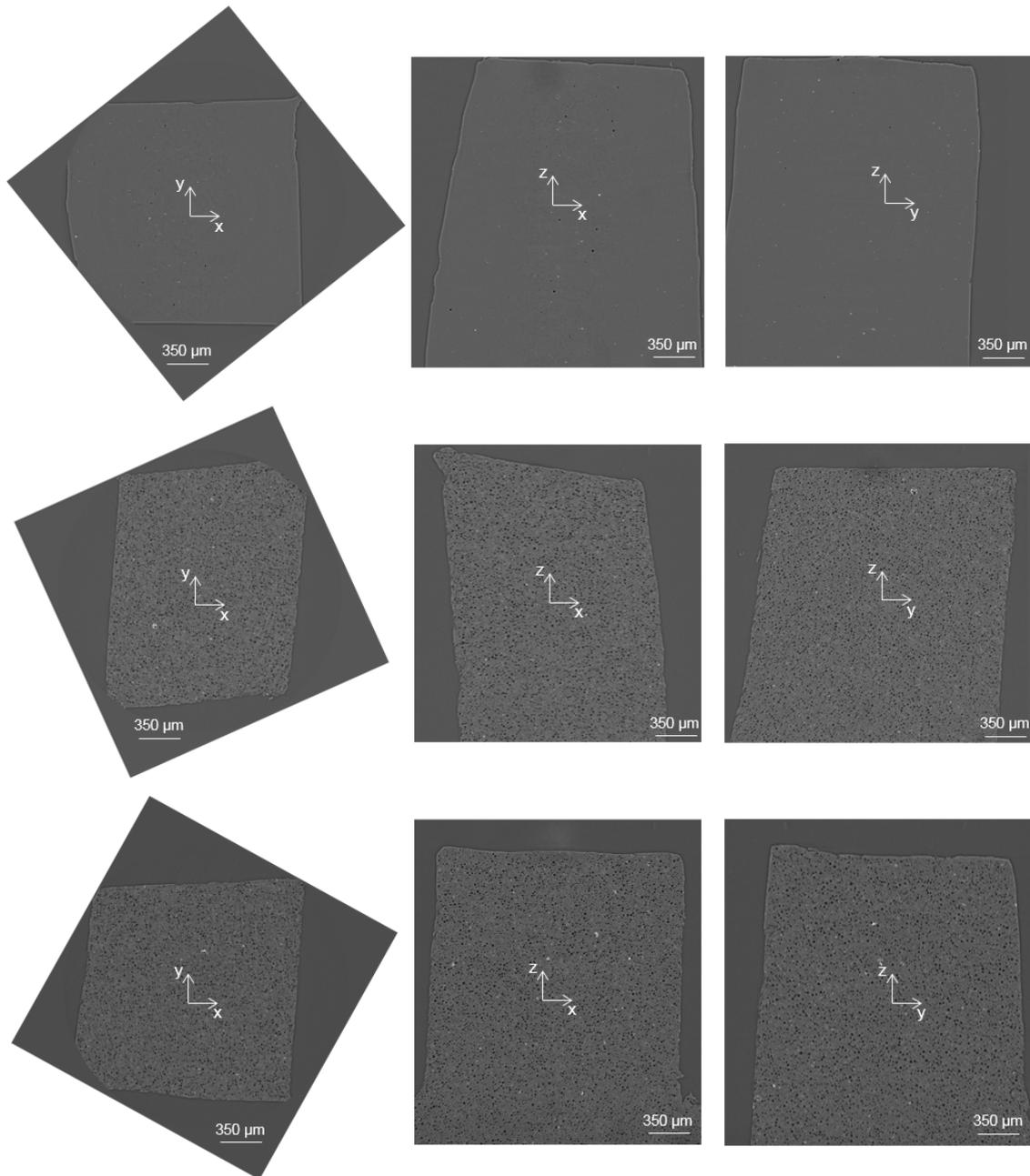


FIGURE 2.22 – Vue en coupes des images tomographiques des échantillons de composites (haut) AS3, (centre) AS3+30iM30K et (bas) AS3+30iM30K<sub>poly</sub> dans les plans (gauche)  $yx$ , (centre)  $xz$  et (droite)  $yz$ .

distributions de points (en 2D) ou de sphères (en 3D). Ces descripteurs statistiques sont donc particulièrement bien adaptés aux composites d'étude, d'autant plus que les microstructures ne présentent pas d'anisotropie évidente, des descripteurs isotropes pourront donc être utilisés. Melro et al. [158] et Chateau [40] présentent une bonne synthèse de ces descripteurs, dont les définitions sont rappelées ci-après.

**Les descripteurs du premier ordre :** Ces descripteurs nous apportent des informations sur l'arrangement local de la microstructure et s'intéressent uniquement à des grandeurs statistiques entre les microsphères et leurs proches voisines. Ces descripteurs s'appuient sur le diagramme de Voronoï (ou de Dirichlet). En effet, ce découpage de l'espace est très souvent utilisé pour définir la notion de voisins et très pratique pour identifier le plus

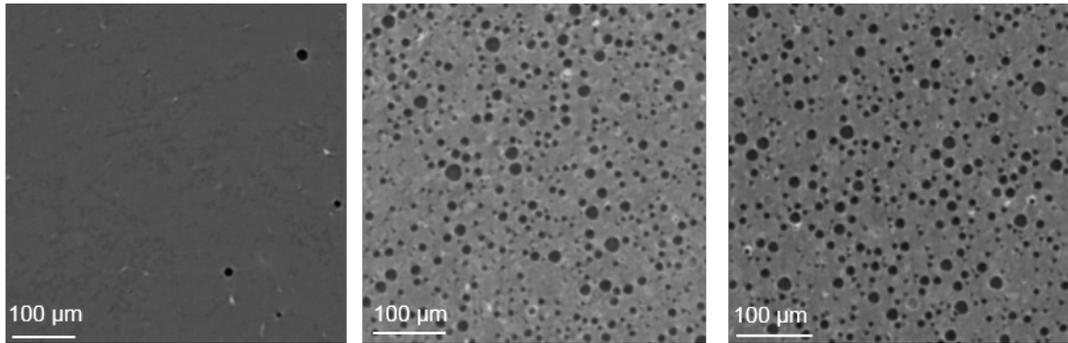


FIGURE 2.23 – Vues zoomées des images tomographiques des échantillons de composites (gauche) AS3, (centre) AS3+30iM30K et (droite) AS3+30iM30K<sub>poly</sub>

proche.

La diagramme de Voronoï est un pavage du plan ou de l'espace en cellules polygonales à partir d'un ensemble discret de points appelés « germes » (dans notre étude les germes sont les centres des microsphères). Chaque cellule enferme un seul germe, et comprend chaque point de l'espace qui se situe plus proche de ce germe que d'un autre. En pratique, pour un ensemble de germes, le diagramme de Voronoï se construit en déterminant les intersections des plans médians de chaque couple de germes (figure 2.24). Il est alors possible de définir la notion de voisin comme ceci : deux points sont voisins, si leurs cellules de Voronoï ont une frontière commune.

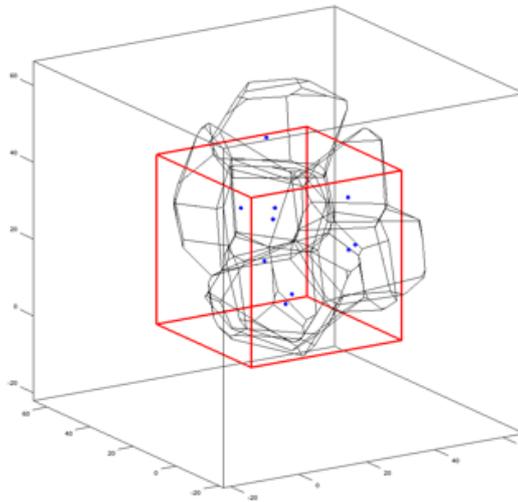


FIGURE 2.24 – Cellules de Voronoï 3D construit à partir de 10 germes (points bleus)

A partir de ces cellules un ensemble de descripteurs statistiques de la dispersion spatiale de ces points peut être évalué. Un résumé non exhaustif est proposé dans le tableau 2.6.

**Les descripteurs du second ordre :** Contrairement aux descripteurs du premier ordre, ces descripteurs permettent d'analyser une distribution de points (i.e. centre des microsphères) en fonction de la distance. Ils sont particulièrement utilisés pour mettre en évidence des phénomènes d'agrégation dans une microstructure [30]. Les deux descripteurs les plus utilisés sont la fonction K de Ripley et la fonction de distribution radiale.

TABLEAU 2.6 – Descripteurs du premier ordre de la dispersion spatiale de microsphères

Descripteurs	Définitions	Utilité
Volume des cellules de Voronoï	Distribution des volumes des cellules de Voronoï	Une distribution régulière (microstructure organisée) de points est caractérisée par un écart type nul puisque toutes les cellules de Voronoï sont identiques
Distance aux voisins	Distribution des moyennes des distances séparant chaque germe de ses germes voisins.	Comme pour le volume des cellules de Voronoï, l'écart type des distances aux voisins est nul pour une distribution régulière
Distance aux voisins entre sphères	Distribution des moyennes des distances séparant chaque microsphère de ses microsphères voisines (prise en compte du diamètre variable des microsphères).	Permet de quantifier l'espace entre les coquilles des microsphères
Distances au plus proche voisin	Distribution de la distance séparant un germe de son plus proche voisin	Permet de caractériser les interactions entre microsphères à faible distance
Distances au plus proche voisin entre sphères	Distribution de la distance séparant une microsphère de sa plus proche voisine (prise en compte du diamètre variable des microsphères)	Permet de caractériser les interactions entre microsphères à faible distance et d'observer d'éventuels phénomènes de chevauchement des microsphères (dans ce cas la distance est négative)

La fonction  $K(r)$  est définie comme le nombre moyen de points contenus dans une sphère de rayon  $r$  centrée sur un point de la distribution, divisé par la densité de points de la zone analysée (nombre de points par unité de volume). En pratique il est possible de la calculer avec l'estimation de Ripley (équation (2.9), inspiré de [40] puis étendu en 3D) qui permet de corriger les effets de bord.

$$K(r) = \frac{V}{N^2} \sum_{k=1}^N \frac{I_k(r)}{w_k} \quad (2.9)$$

Avec :

- $V$  le volume total de la zone analysée;
- $N$  le nombre total de points situés dans  $V$ ;
- $I_k(r)$  le nombre de points contenus dans la sphère centrée sur le point  $k$  et de rayon  $r$  (le point  $k$  étant exclu, point bleu figure 2.25);
- $w_k$  la proportion de la surface de la sphère incluse dans le volume d'étude  $V$  (figure 2.25);
- on prend  $0 \leq r \leq 0.3\sqrt[3]{V}$

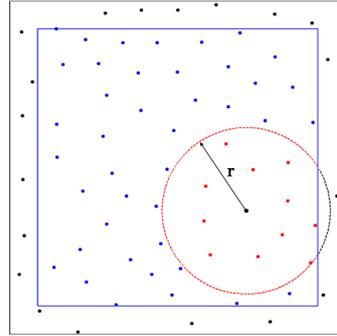


FIGURE 2.25 – Illustration de l'estimation de la fonction  $K(r)$  en 2D (avec  $I_k(r) = 11$  en rouge,  $w_k$  est la proportion de la partie rouge du cercle par rapport à la circonférence totale) [40]

Si l'on calcule la fonction  $K(r)$  pour une distribution de Poisson (distribution de points complètement aléatoire, les coordonnées des points sont indépendantes les unes des autres et suivent la loi de Poisson), on obtient l'équation 2.10. Il est alors possible de comparer la microstructure étudiée à ce type de distribution. Si la microstructure présente des amas alors sa fonction  $K(r)$  présentera des oscillations autour de la fonction  $K(r)$  d'une distribution de Poisson.

$$K(r) = \frac{4}{3}\pi r^3, \quad r > 0 \quad (2.10)$$

Un second descripteur de microstructures existe, il s'agit de la fonction de distribution radiale  $g(r)$ . Cette fonction est le rapport entre la probabilité de trouver un point à la distance  $r$  d'un point de référence et cette même probabilité si la distribution était totalement aléatoire. Le nombre moyen de points contenus dans la couronne solide (i.e. volume compris entre deux sphères concentriques) de rayon interne  $r$  et d'épaisseur  $dr$ , centrée sur un point choisi aléatoirement dans une distribution aléatoire, est  $4\lambda\pi r^2 dr$ . La fonction de distribution radiale peut donc être définie par l'équation 2.11.

$$g(r) = \frac{1}{4\lambda\pi r^2 dr} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i(r) \quad (2.11)$$

Avec :

- $N$  le nombre total de points considérés;
- $\lambda$  le nombre de point par unité de volume;
- $n_i(r)$  le nombre de points contenus dans l'anneau de rayon  $r$ , d'épaisseur  $dr$  et centré sur le point  $i$

On peut montrer que  $g(r)$  et  $K(r)$  sont liées par la relation 2.12 [187].

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \frac{dK(r)}{dr} \quad (2.12)$$

Les fonctions  $g(r)$  et  $K(r)$  sont liées mais permettent de visualiser des informations différentes. La fonction  $g(r)$  donne des informations sur l'évolution de la densité de points en fonction de leur distance par rapport à un point quelconque de la distribution. La fonction vaut 1 si la microstructure suit une loi de Poisson, elle prendra des valeurs supérieures pour des rayons qui seront sur-représentés par rapport à une distribution totalement aléatoire et inférieure pour les rayons sous représentés.

De la même façon que la fonction  $K$ ,  $g$  permet d'identifier la présence d'amas de sphère dans le composite.

### 2.3.2.3 Traitements des images tomographiques

Afin de pouvoir appliquer les descripteurs vus à la section précédente sur les microstructures des composites fabriqués, il est nécessaire de connaître la position des centres des microsphères ainsi que leur diamètre respectif. Pour cela, un traitement des images 3D a été mis en place afin d'extraire les informations utiles des images tomographiques. Ce traitement d'images a été effectué à l'aide du logiciel GNU Octave (logiciel libre de calcul numérique comparable à MATLAB). Dans cette partie, nous allons détailler les différentes étapes effectuées dans ce traitement.

Dans un premier temps, une zone d'analyse est extraite de l'image tomographique. Cette zone est choisie pour qu'elle soit entièrement comprise à l'intérieur de l'échantillon à analyser et que sa taille soit suffisamment grande pour que le nombre de microsphères qu'elle contient soit suffisant pour pouvoir ensuite effectuer les analyses statistiques cohérentes, mais reste suffisamment petite pour que le temps de traitement ne soit pas trop long. La taille des zones analysées sera de  $400^3$  voxels<sup>3</sup> (i.e.  $520^3 \mu\text{m}^3$ ). Une vue en coupe au centre de cette zone est affichée sur la figure 2.26-A.

L'image est légèrement lissée à l'aide d'un filtre gaussien afin d'éliminer le bruit sur l'image. Cette fonction n'étant pas directement présente en 3D dans Octave, elle a été programmée en calculant le produit de convolution (fonction *convn* avec option *same* pour conserver la taille de l'image) entre l'image 3D et une matrice gaussienne de taille  $3^3$  et d'écart type 0.5. La nouvelle image obtenue est présentée sur la figure 2.26-B.

L'image est ensuite binarisée par seuillage. Afin de choisir la valeur seuil, deux options sont généralement disponibles : faire un choix basé sur l'image (typiquement sur les distributions de niveaux de gris dans l'image, comme par exemple la méthode d'Otsu [172]), ou à partir d'une mesure physique [9]. Pour ce travail, la première approche a été choisie. L'histogramme des niveaux de gris des images (figure 2.27), contient deux pics, un centré en 55 correspondant aux voxels plus foncés (vide des microsphères) et un autre en 122 correspondant aux voxels gris (matrice polymère). Malheureusement ces deux pics ne sont pas parfaitement distincts, une valeur centrale de 80 est donc choisie pour le seuillage. L'image binaire résultant de cette étape est présentée sur la figure 2.26-C.

Une fois l'image binaire obtenue, l'étape suivante consiste à identifier sur l'image et à regrouper chaque voxel appartenant à chaque microsphère et attribuer un label unique aux différents groupes identifiés (i.e. labeliser l'image). Pour cela, la fonction *bwlabeln* est utilisée (avec une connectivité de 26). L'image présentée sur la figure 2.26-D est alors obtenue. Chaque couleur correspond à un label (i.e. à une microsphères).

Une étape de dilatation est ensuite appliquée à l'image labellisée afin de prendre en compte l'épaisseur des coquilles qui ont été supprimées lors de la binarisation. La dilatation est une transformation qui consiste à remplacer la valeur de chaque voxel par la valeur maxi-

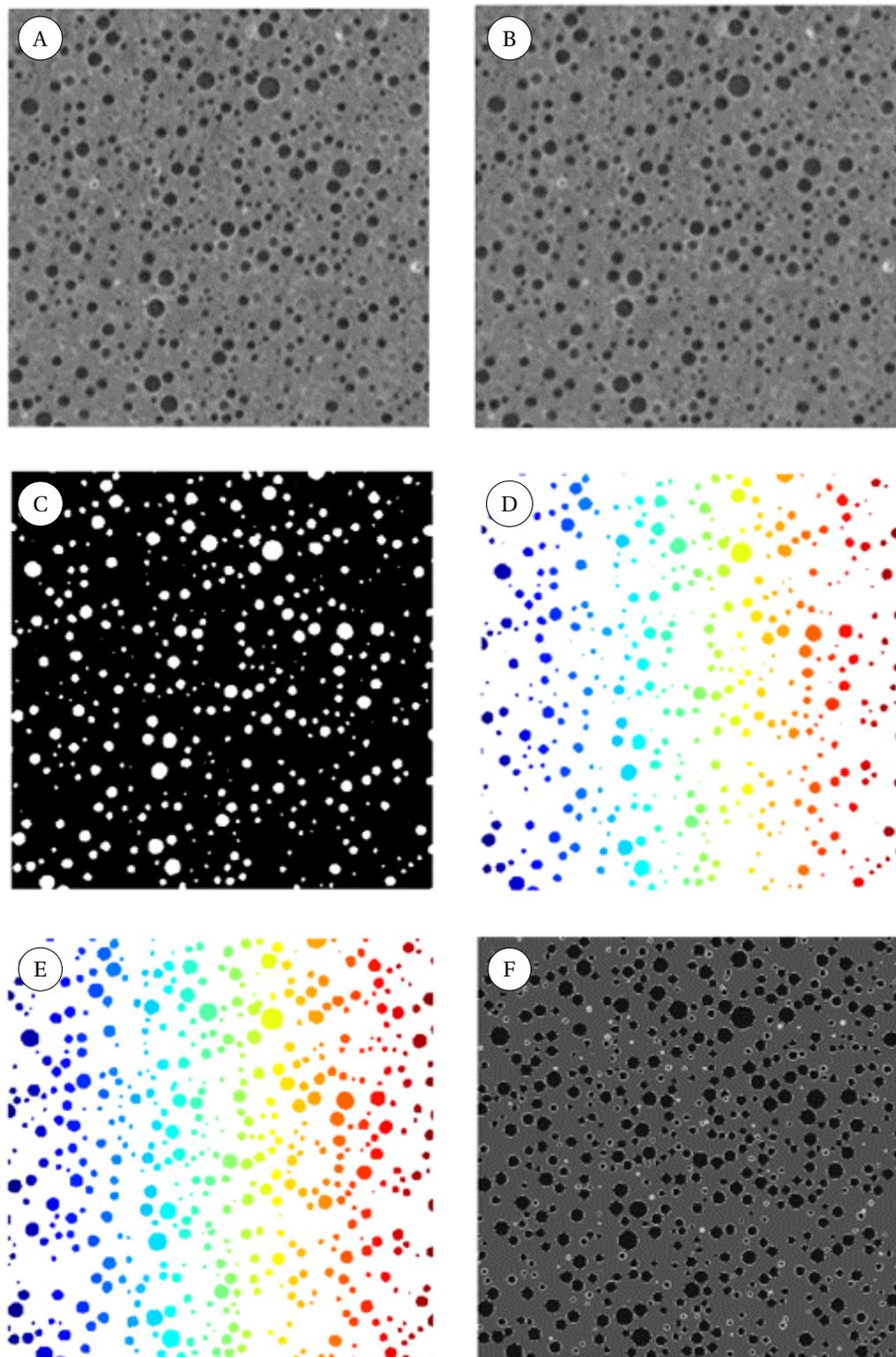


FIGURE 2.26 – Vue en coupe au centre de la zone d’analyse de l’image tomographique du composite AS3+30iM30K, (A) image initiale, (B) image après le lissage Gaussien, (C) image binarisée, (D) image labellisée, (E) image labellisée dilatée et (F) image reconstruite.

male du voisinage de ce voxel. La notion de voisinage étant définie par un élément structurant de taille et de forme à définir. De la même façon, on peut définir l’érosion en prenant la valeur minimale des voxels voisins (figure 2.28). Dans notre cas l’élément struc-

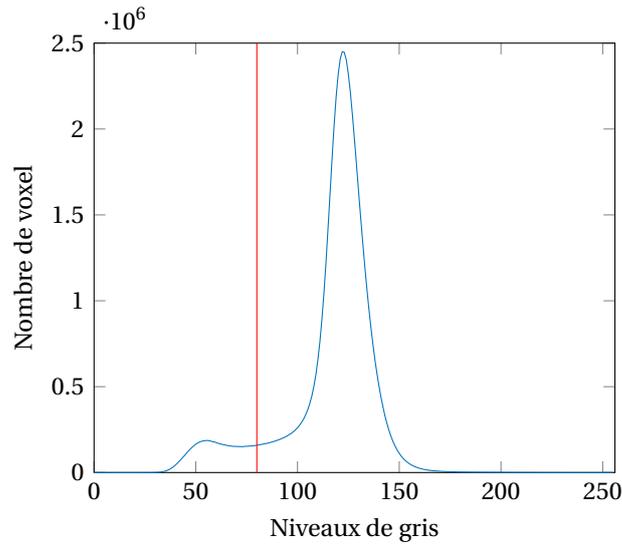


FIGURE 2.27 – Distribution des niveaux de gris dans la zone d’analyse de l’image tomographique du composite AS3+30iM30K (valeur du seuil 80)

turant est une forme cubique de  $3^3$  et la dilatation se fait directement dans Octave en utilisant la fonction *imdilate*. Concrètement cette étape rajoute une épaisseur de 1 voxel autour de chaque microsphère. Ce choix de 1 voxel a été fait car c’est l’option qui a obtenu le meilleur résultat lors de la validation (c.f. tableau 2.7). Les résultats sont observables sur la figure 2.26-E.

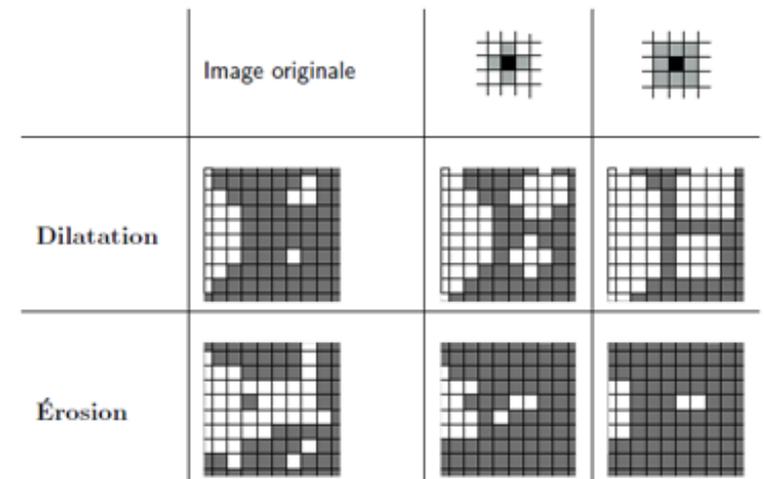


FIGURE 2.28 – Dilatation et érosion d’une image binaire avec deux éléments structurants différents [74].

Une fois chaque microsphère identifiée, la position de leur centre est mesurée en calculant le barycentre des voxels appartenant au groupe de voxels ayant le label de la microsphère correspondante. Leurs diamètres sont déduits en mesurant le volume du groupe de voxels (i.e. nombre de voxels dans le groupe). Une fois ces informations mesurées, une image est reconstruite pour vérifier visuellement que la position et les diamètres mesurés ne sont pas trop éloignés de ceux des microstructures réelles. Cette image est reconstruite

de la façon suivante : i) une image entièrement grise est générée (représentant la matrice) ii) les voxels dont les centres sont compris dans les sphères de centre et de diamètres précédemment identifiés sont colorés en noir (représentant le vide des microsphères), iii) une couronne blanche (représentant la coquille de verre) est ensuite ajoutée à l'intérieur des vides. L'épaisseur de cette couronne est calculée en fonction du diamètre de la microsphère à l'aide de l'équation calculée sur la figure 1.17. L'image obtenue est présentée sur la figure 2.26-F.

En plus de l'image reconstruite, nous avons à notre disposition deux grandeurs quantitatives pour vérifier que les traitements des images tomographiques permettent d'extraire des informations cohérentes avec les caractérisations précédemment effectuées. En effet, pour valider le traitement des images, nous pouvons vérifier que les taux de charge calculés à partir des images correspondent bien au taux de charge réels des composites. Nous pouvons également mesurer par analyse d'image la granulométrie des microsphères et la comparer avec les caractérisations déjà effectuées (c.f. figure 1.16). Ces données de validation sont présentées dans le tableau 2.7.

TABLEAU 2.7 – Données extraites des tomographies permettant de valider les traitement d'images

	AS3+30iM30K	AS3+30iM30K <sub>poly</sub>
Nombre de microsphères dans la zone d'analyse	28512	27599
Fraction volumique	0.332	0.286
Granulométrie		

Les fractions volumiques mesurées à partir des images tomographiques sont de 0,332 et 0,286 pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> respectivement. Les valeurs mesurées précédemment par perte au feu sont de 0,302 et 0,245. Pour les deux matériaux, les fractions volumiques mesurées à partir des images tomographiques sont proches de

celles mesurées par perte au feu. Les granulométries des microsphères issues du traitement d'images sont bien représentatives d'une distribution en log normale et se superposent relativement bien avec la granulométrie des microsphères brutes mesurées par granulométrie laser. Ces comparaisons nous permettent donc de valider le traitement d'images mis en place et de supposer que les informations extraites des tomographies sont cohérentes avec le reste des caractérisations effectuées sur les matériaux.

#### 2.3.2.4 Distribution spatiale des microsphères

Pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, la position des centres et les diamètres des microsphères dans un volume de  $520^3 \mu\text{m}^3$  est désormais accessible grâce aux traitements des images tomographiques. Ces volumes analysés contiennent 28512 et 27599 microsphères. Ces nombres importants de microsphères permettent de réaliser une étude statistique pertinente de la distribution spatiale des microsphères grâce aux outils présentés à la section 2.3.2.2. Chaque centre de microsphères présent dans la zone d'analyse est considéré comme un germe du diagramme de Voronoï. Pour limiter les effets de bord (cellules de Voronoï avec un volume infini en bordure), la zone d'analyse est légèrement étendue en dupliquant par symétrie les microsphères proches des frontières. Les microsphères générées artificiellement ne seront pas prises en compte dans l'analyse statistique, mais elles permettront de "fermer" le pavage de Voronoï dans la zone d'analyse. Les résultats obtenus pour les descripteurs du premier ordre sont présentés sur la figure 2.29.

Pour l'ensemble des descripteurs du premier ordre, on peut remarquer que les densités de probabilité pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> suivent la même tendance et sont proches les unes des autres. Ceci montre que le greffage des chaînes polymères en surface des microsphères n'a pas d'effet sur la répartition des microsphères dans le composite. Dans les composites, une distance moyenne de  $11,7 \mu\text{m}$  sépare la coquille d'une microsphère avec celle de ses voisines, et une distance moyenne de  $5,8 \mu\text{m}$  sépare la coquille d'une microsphère avec celle de sa plus proche voisine.

On observe que les distances au plus proche voisin entre sphères sont toujours positives, ce qui montre que le chevauchement entre les microsphères n'est pas possible (puisque les coquilles sont rigides). La distance minimale entre deux centres de microsphères est de  $5 \mu\text{m}$ , ce qui correspond à deux fois le rayon minimal mesuré.

Enfin, les descripteurs du second ordre,  $K(r)$  et  $g(r)$ , sont présentés sur la figure 2.30. Les résultats sont comparés aux courbes théoriques d'une distribution de points complètement aléatoires (distribution de Poisson).

Aucune différence marquante n'est observée entre les fonctions  $K(r)$ , elles sont très proches de la fonction d'une distribution totalement aléatoire. Les fonctions  $g(r)$  convergent vers 1, valeur de la fonction pour une distribution complètement aléatoire. Elles exhibent une distance entre centres d'environ  $16 \mu\text{m}$  qui apparaît plus fréquemment, cette valeur correspond au diamètre moyen des microsphères. Ces deux descripteurs du second ordre montrent que les microstructures ne présentent pas d'organisation à des échelles comprises entre 20 et  $150 \mu\text{m}$ , on peut donc en déduire qu'il n'y a pas agrégation des micro-

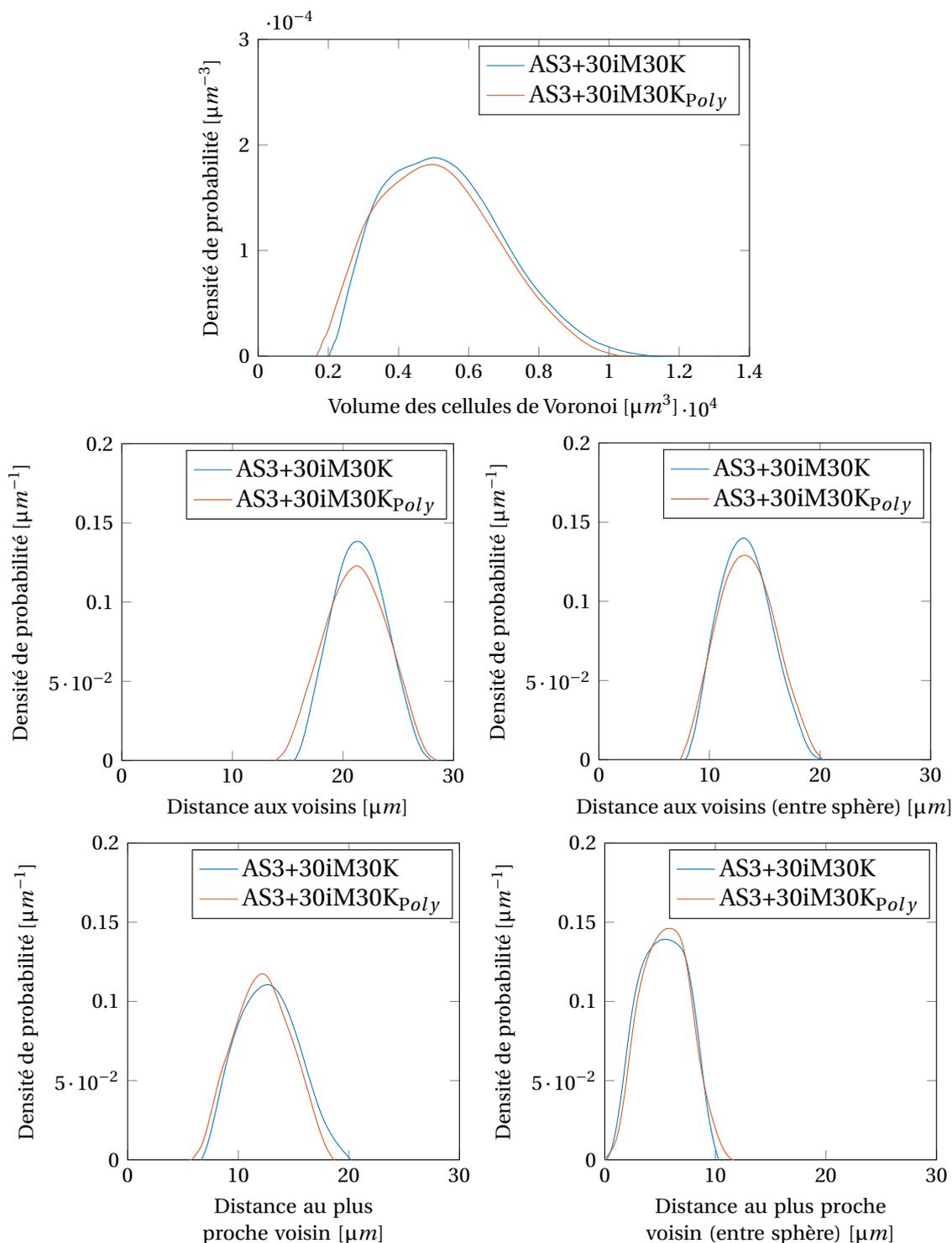


FIGURE 2.29 – Densités de probabilités des descripteurs statistiques du premier ordre pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

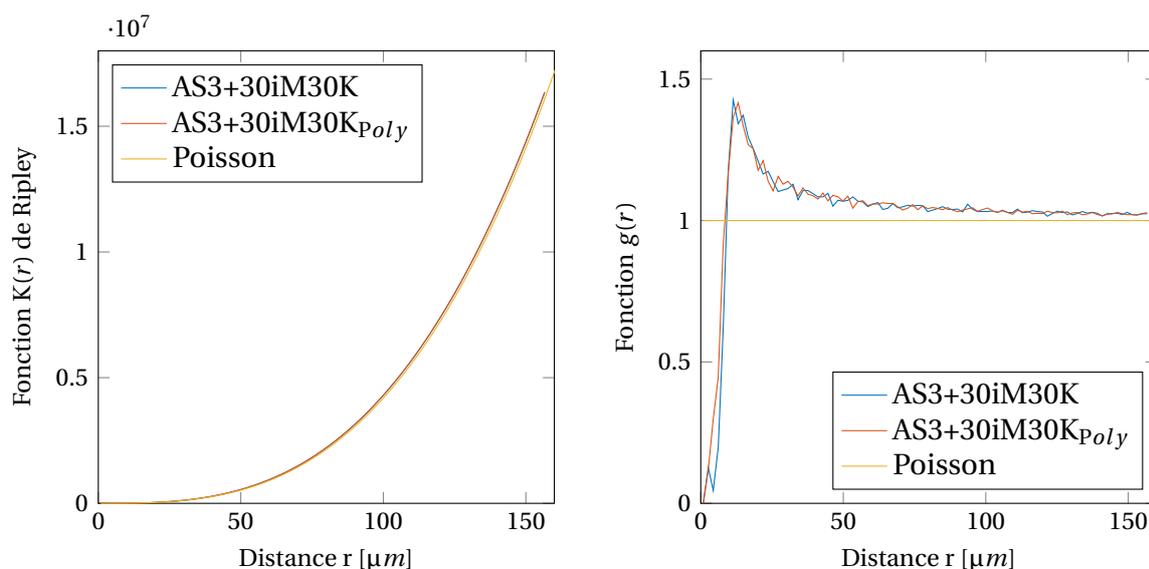


FIGURE 2.30 – Descripteurs statistiques du second ordre pour les composites AS3+30iM30K et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

sphères dans les composites étudiés.

Enfin, l'ensemble de ces descripteurs sera utilisé au chapitre 4, afin de valider un modèle de générateur de microstructures virtuelles.

## 2.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes modifications de surface effectuées sur les microsphères. Ces modifications aboutissent soit à l'augmentation de la rugosité de la coquille des microsphères (AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>), soit au greffage de chaînes polymères sur la surface des microsphères (AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>) ou à la fonctionnalisation des surfaces avec des fonctions amines (AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>).

Ces microsphères modifiées ont permis la fabrication de différents types de composites présentant des interfaces charges/matrice de différentes natures. Les microsphères avec une rugosité augmentée vont permettre de renforcer les interfaces mécaniques, les microsphères modifiées par des chaînes polymères vont permettre la création d'une interface d'enchevêtrement moléculaire tandis que les microsphères fonctionnalisées sont utilisées pour fabriquer des composites présentant des liaisons covalentes au niveau de l'interface en ajoutant de l'anhydride maléique dans la matrice.

Les microsphères sont dispersées dans la matrice par extrusion/compoundage puis les composites sont mis en forme par injection moulage. Afin de vérifier que ce procédé de fabrication engendre des composites dont la microstructure est la plus homogène possible, sans présence d'amas de microsphères, deux types de matériaux ont été analysés par tomographie. Après traitement des images générées, des descripteurs statistiques ont été appliqués aux microstructures des composites. Cette étude nous a permis de vérifier que la modification des microsphères avec les chaînes polymères n'a pas d'effet sur la microstructure du composite. Elle nous a également permis de montrer que la dispersion

des microsphères dans les composites étudiés est très proche d'une dispersion complètement aléatoire, sans aucune organisation et sans phénomène d'agrégation (distribution de Poisson). Cette analyse statistique permettra de valider au chapitre 4 un modèle de générateur de microstructures virtuelles.



# Chapitre 3

## Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

### Sommaire

---

<b>3.1 Effets des charges sur la matrice</b> . . . . .	<b>76</b>
3.1.1 Caractérisations cristallographiques . . . . .	76
3.1.1.1 Taux de cristallinité . . . . .	76
3.1.1.2 Type de cristallinité . . . . .	80
3.1.2 Caractérisation de la cristallisation interfaciale . . . . .	83
3.1.2.1 Morphologie cristalline des interphases . . . . .	83
3.1.2.2 Caractérisation par micro-raman de l'interphase . . . . .	85
<b>3.2 Caractérisations mécaniques</b> . . . . .	<b>89</b>
3.2.1 Comportement en traction des composites . . . . .	89
3.2.1.1 Protocole expérimental . . . . .	89
3.2.1.2 Influence du taux de charge . . . . .	90
3.2.1.3 Influence de l'interface . . . . .	93
<b>3.3 Conclusion</b> . . . . .	<b>98</b>

---

Les modifications de surfaces des microsphères et les procédés de mise en œuvre des éprouvettes ont été mis en place et validés. Il reste maintenant à caractériser ces éprouvettes pour en tirer des informations sur les composites fabriqués. Dans cette étude, nous avons choisi, dans un premier temps, de nous intéresser à l'effet des charges sur la matrice et les éventuelles modifications qu'elles peuvent apporter sur la cristallinité du polymère. Pour cela, deux échelles d'analyses ont été explorées : le taux et le type de cristallinité globale des différentes éprouvettes ont été mesurés par DSC et DRX et une étude plus locale a été menée pour tenter d'estimer les modifications au niveau des interphases microsphères/matrice.

Dans un second temps, les propriétés mécaniques en traction uniaxiale des composites ont été caractérisées et l'apport des différentes modifications de surface des microsphères a été évalué. Les résultats des tests mécaniques effectués sur la matrice AS3 seule nous ont apporté les informations nécessaires qui ont permis la mise en donnée du comportement élastique du polymère dans les modèles mis en place au chapitre 4. Les propriétés élastiques macroscopiques mises en lumière sur les composites seront également utilisées au chapitre 4 comme point de comparaison entre des résultats numériques et des résultats expérimentaux et permettront de valider les outils de simulation mis en place.

## 3.1 Effets des charges sur la matrice

Le but de cette section est d'identifier les modifications cristallines de la matrice polymère induites par l'ajout de microsphères dans les composites. Dans un premier temps, cette modification cristalline sera caractérisée de façon macroscopique en mesurant les taux de cristallinité des différents composites par DSC et en analysant les modifications des types de structures cristallines présentes dans les matrices par DRX.

Dans un second temps, des analyses plus locales seront faites pour tenter de localiser ces modifications et savoir, au moins de façon qualitative, si ces modifications cristallines interviennent de façon homogène dans la matrice, ou si elles se localisent uniquement au voisinage des interphases microsphères/matrice.

### 3.1.1 Caractérisations cristallographiques

#### 3.1.1.1 Taux de cristallinité

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage (DSC) peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Le taux de cristallinité des polymères peut être déduit des mesures obtenues par DSC en divisant l'enthalpie de fusion mesurée par l'enthalpie de fusion théorique  $\Delta H^0$  d'un cristal parfait. Dans la suite on prendra  $\Delta H^0 = 207 \text{ J.g}^{-1}$  (enthalpie de fusion de la phase cristalline monoclinique du PP [45]).

Lors du refroidissement de la pièce dans le moule, un gradient de température apparaît dans l'épaisseur de la pièce. La surface est plus froide que le centre. Cette différence de température induit des vitesses de cristallisation différentes ce qui affecte la structure cristalline. Les sphérolites de surface seront très petites, tandis que celles du centre sont plus grandes. Dans certaines conditions d'injection, les différences sont si marquées que nous parlons de structure cœur-peau (figure 3.1).

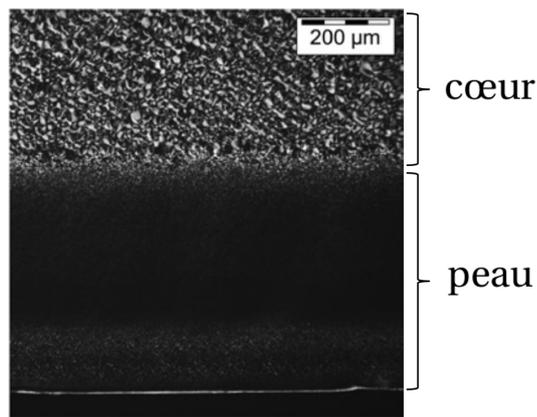


FIGURE 3.1 – Effet cœur-peau d'une éprouvette de PP injectée [207]

Pour ne pas prendre en compte cet effet cœur-peau dans les mesures DSC, les échantillons ont été prélevés au cœur des éprouvettes injectées et les surfaces extérieures ont été retirées. Les échantillons sont ensuite placés dans un creuset en alumine. L'équipement utilisé pour ces mesures est un Labsys Evo (Setaram) et les échantillons sont soumis à une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  de 30 à  $200^{\circ}\text{C}$ . Cette rampe de température a été choisie car elle semble un bon compromis entre une vitesse trop grande qui pourrait induire un décalage de pics au moment de la mesure et une vitesse trop faible qui pourrait provoquer un équilibre métastable dans le matériau et ainsi lui permettre de recristalliser [176]. Ces précautions nous permettent de mesurer les taux de cristallinité apparents des polymères de la matrice qui se sont formées dans les conditions de pression et de température d'injection. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 3.2.

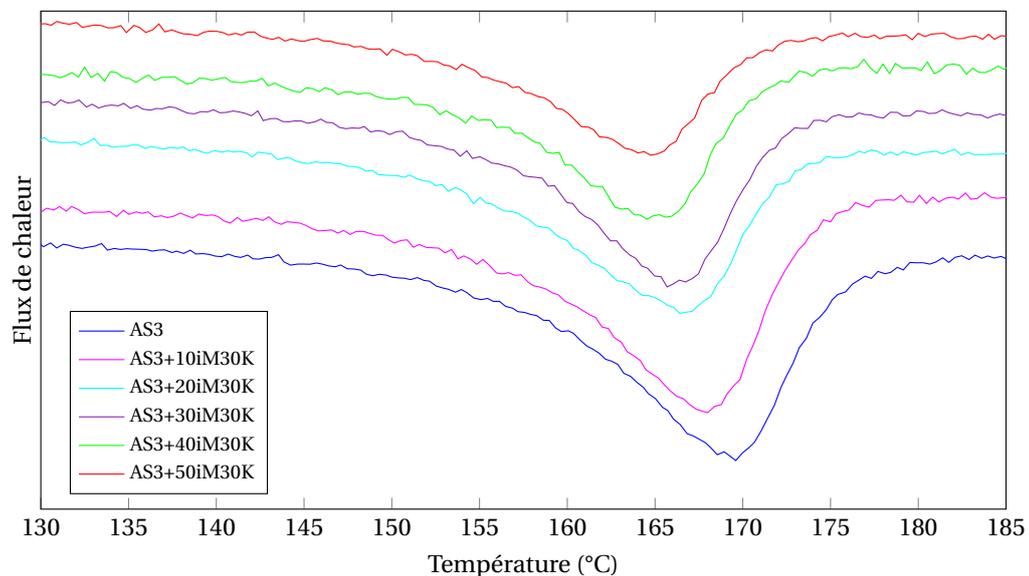


FIGURE 3.2 – Effet du taux de charge sur courbes DSC des composites AS3+xiM30K

Comme attendu, lors de la montée en température, la matrice polymère présente une fusion endothermique de la phase cristalline. L'enthalpie de fusion est calculée en mesurant les aires des pics et est ensuite rapportée à la masse de polymère présent dans les

échantillons. Les résultats sont rapportés dans le tableau 3.1.

TABLEAU 3.1 – Enthalpie de fusion, taux de cristallinité et température de fusion des composites AS3+xiM30K pour des fractions volumiques de 0 à 50 %

Type	Enthalpie de fusion de la matrice (J.g <sup>-1</sup> )	Taux de cristallinité	Température de fusion (°C)
AS3	70,98	0,34	169,5
AS3+10iM30K	73,21	0,35	168,1
AS3+20iM30K	73,27	0,35	166,7
AS3+30iM30K	76,89	0,37	165,7
AS3+40iM30K	83,03	0,40	165,3
AS3+50iM30K	85,56	0,41	164,6

Le taux de cristallinité de la matrice augmente lorsque le taux de microsphères augmente dans le composite. Pour la matrice vierge, un taux de cristallinité de 34 % est mesuré alors que pour l'AS3 chargée à 50 % volumique de microsphères, ce taux passe à 41 %. L'augmentation de cristallinité d'un polymère chargé a déjà été rapporté dans la littérature à plusieurs reprises [84, 108]. Ce phénomène s'explique par l'augmentation du nombre de centres de nucléation dans le polymère, ce qui induit une augmentation du taux de cristallinité, i.e. les microsphères jouent le rôle d'agent de nucléation.

L'ajout de charges dans la matrice polymère a également un effet sur les températures de fusion. Le polymère AS3 non chargé a une température de fusion de 169,5 °C et lorsqu'il est à 50%v cette température passe à 164,5°C. Cette diminution de température de fusion a également été observée dans l'art antérieur [84, 108]. Cette diminution peut s'expliquer par la conjugaison de deux phénomènes. Premièrement, les microsphères peuvent modifier les structures cristallines du polymère et laisser apparaître d'autres formes ayant une température de fusion plus basse (cette hypothèse sera vérifiée dans la section 3.1.1.2). Deuxièmement, il est possible de relier la température de fusion d'un polymère semi cristallin avec l'épaisseur moyenne de ses lamelles cristallines, via l'équation de Gibbs-Thomson [45, 138] :

$$T_f = T_f^0 \left( 1 - \frac{2 \sigma_e}{\Delta H^0 L \rho_{crist}} \right) \quad (3.1)$$

Avec  $T_f$  la température de fusion mesurée,  $T_f^0$  la température de fusion à l'équilibre pour une lamelle d'épaisseur infinie,  $\sigma_e$  l'énergie de surface de la surface basale des lamelles cristallines,  $L$  l'épaisseur des lamelles et  $\rho_{crist}$  la masse volumique de la phase cristalline. L'application de cette formule avec les constantes d'un PP (c.f. [176]) donne pour une température de fusion de 169,5°C (i.e. celle mesurée pour l'AS3) une épaisseur de lamelle cristalline de 11,2 nm.

La diminution de température de fusion du polymère avec l'ajout de microsphères pourrait donc être due à une diminution de l'épaisseur des lamelles cristallines et/ou à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline avec une température de fusion plus basse. Cependant, il est difficile de découpler les deux phénomènes et d'évaluer de manière quantitative l'évolution de l'épaisseur de ces lamelles (connaissance inexacte des taux des différentes structures cristallines, constante de l'équation de Gibbs-Thomson inconnue dans

le cas du PP modifié AS3).

L'effet des modifications de surface des microsphères a également été mesuré. Les courbes DSC sont présentées sur la figure 3.3 et les enthalpies de fusion, taux de cristallinité et température de fusion correspondants sont résumés dans le tableau 3.2.

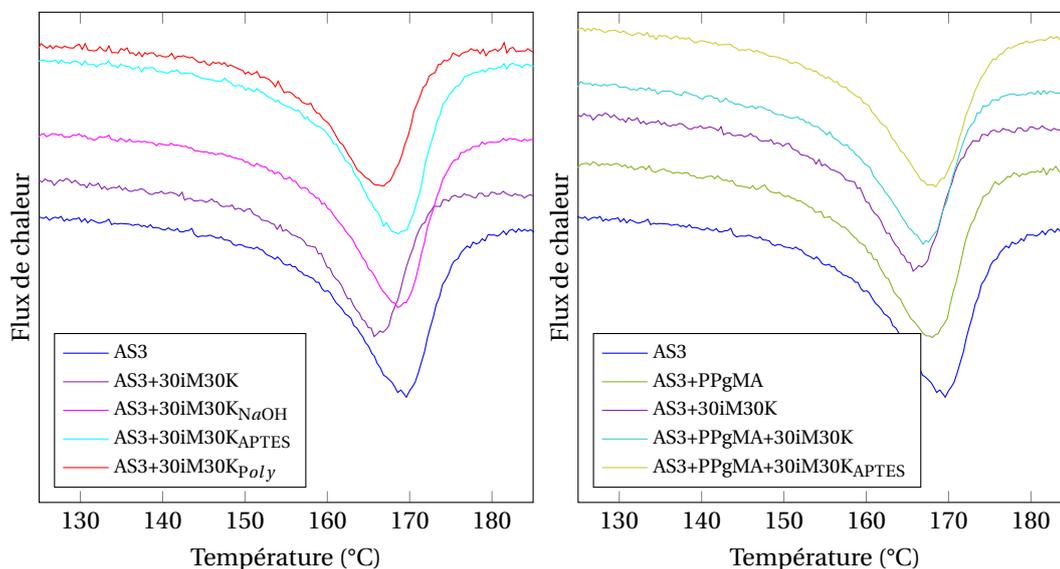


FIGURE 3.3 – Effet de la modification de surface des microsphères sur les courbes DSC des composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

TABEAU 3.2 – Enthalpie de fusion, taux de cristallinité et température de fusion des composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

Type	Enthalpie de fusion de la matrice (J.g <sup>-1</sup> )	Taux de cristallinité	Température de fusion (°C)
AS3	70,98	0,34	169,5
AS3+30iM30K	76,89	0,37	165,7
AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub>	77,76	0,38	168,5
AS3+30iM30K <sub>APTES</sub>	78,23	0,38	168,1
AS3+30iM30K <sub>Poly</sub>	84,57	0,41	166,2
AS3+PPgMA	76,47	0,37	168,4
AS3+PPgMA+30iM30K	71,82	0,35	167,0
AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub>	74,84	0,36	168,1

En comparaison avec les résultats obtenus sur le composite AS3+30iM30K, les analyses montrent que le traitement NaOH des microsphères semble provoquer une légère augmentation du taux de cristallinité de la matrice polymère par rapport à des microsphères non traitées. Le traitement NaOH a également un impact sur la température de fusion de la matrice, puisqu'à taux de charge égal, cette température passe de 165,7 à 168,5°C

lorsque les microsphères sont traitées. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation du pouvoir de nucléation des microsphères due à l'augmentation de leur rugosité de surface. Les faibles différences des résultats obtenus sur les composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub> et AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> semblent indiquer que la fonctionnalisation des microsphères avec l'APTES n'a pas d'effets marqués sur la cristallinité de la matrice AS3.

Le greffage des chaînes polymères en surface des microsphères augmente de 8 % (de 0,38 à 0,41) le taux de cristallinité du composite AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> par rapport au composite AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>. Les chaînes polymères renforcent le pouvoir de nucléation des microsphères. Il est intéressant de remarquer que la température de fusion perd 2,3°C. La présence des chaînes polymères sur la surface des microsphères a donc également un impact sur la morphologie cristalline de la matrice.

L'ajout de PPgMA dans la matrice provoque l'augmentation du taux de cristallinité de 3 % et diminue la température de fusion de 1,1°C. Contrairement aux composites avec une matrice AS3 seule, l'ajout de 30 %v de microsphères non modifiées dans la matrice AS3+PPgMA provoque une diminution de la cristallinité de 2 %. Cependant, la diminution de la température de fusion provoquée par l'ajout des microsphères est tout de même observée. En présence d'anhydride maléique, les microsphères perdent donc le rôle d'agent de nucléation. Ceci est peut-être dû à une nucléation plus hétérogène en présence d'anhydride maléique [104].

Le composite AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub> présente un taux de cristallinité plus élevé que le composite AS3+PPgMA+30iM30K. La température de fusion a également été augmentée de 1,1°C. La création de liaisons covalentes entre la charge et la matrice renforce donc l'effet de nucléation des microsphères et permet d'obtenir une structure cristalline présentant des lamelles plus épaisses.

La figure 3.4 propose un résumé des taux de cristallinité et des températures de fusion en fonction du taux de charge des différents composites.

### 3.1.1.2 Type de cristallinité

Dans la section précédente, nous avons vu que l'ajout de microsphères dans la matrice AS3 et leurs modifications de surface changent le taux de cristallinité et la température de fusion du polymère. Nous allons voir à présent, par le biais d'analyses de diffraction des rayons X (DRX) que l'utilisation des microsphères provoque également un changement de forme de la structure cristalline de la matrice.

Les mesures de DRX aux grands angles des différents composites ont été effectuées sur un diffractomètre BRÜKER D8 Advance. Le faisceau de rayons X est émis par une électrode de cuivre avec une longueur d'onde de 1,542 Å. Les données ont été collectées pour des angles  $2\theta$  de 5 à 60°. Les spectres obtenus sont affichés dans la figure 3.5.

Le spectre de l'échantillon AS3 présente des pics marqués pour des angles de 9 et 28° nettement moins marqués sur les spectres des matériaux composites. Ces deux pics sont attribués à une pollution des éprouvettes par du graphite oxydé. On ne tiendra donc pas compte de ces pics dans l'interprétation des spectres. Un agrandissement des spectres sur la zone d'intérêt du polypropylène est proposé sur la figure 3.6

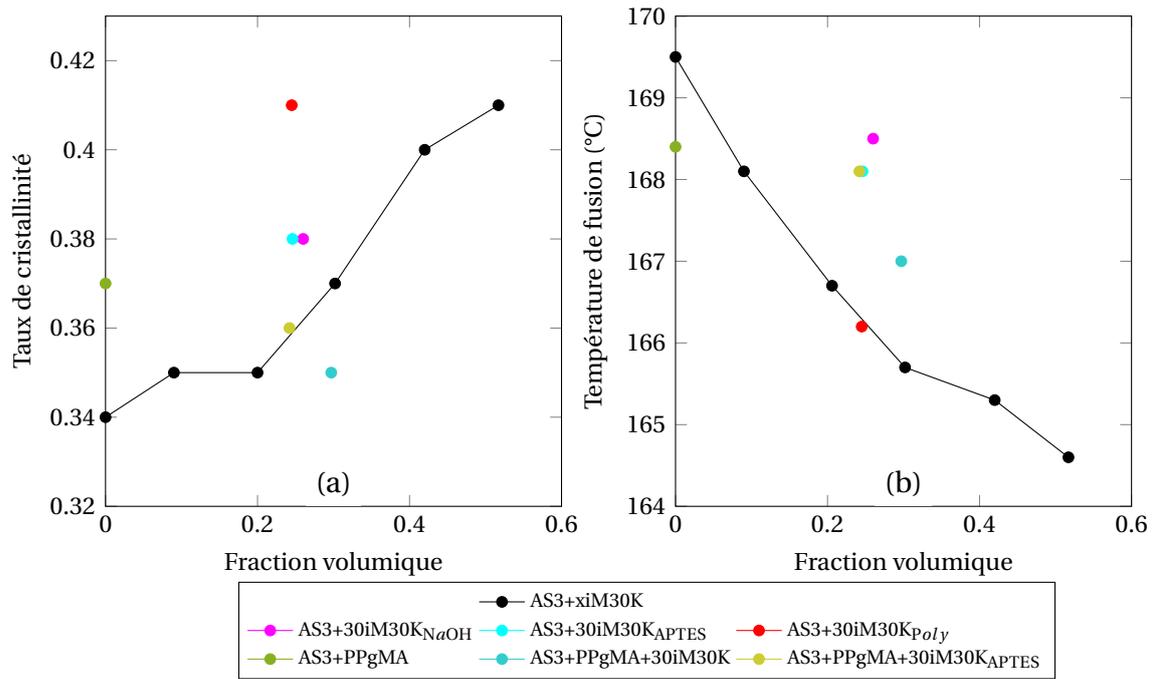


FIGURE 3.4 – (a) Taux de cristallinité et (b) température de fusion des différents composites en fonction du taux de charge

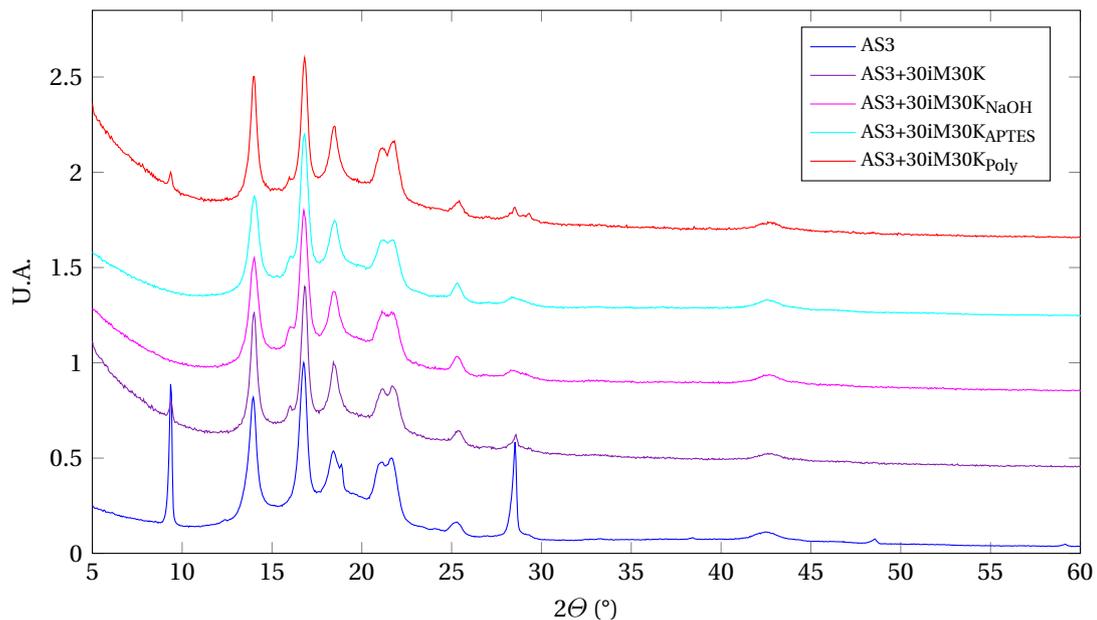


FIGURE 3.5 – Spectres DRX des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

La position des raies de diffraction du polymère AS3 est caractéristique d'une maille monoclinique (phase cristalline  $\alpha$ ) du polypropylène [77]. L'ajout de microsphères (modifiées ou non) provoque l'apparition d'une nouvelle raie située à un angle de  $2\theta=16^\circ$ . Les microsphères seules ont également été analysées par DRX. Les spectres obtenus ne sont pas affichés car il n'en ressort aucune information, seule une raie très large et peu intense est

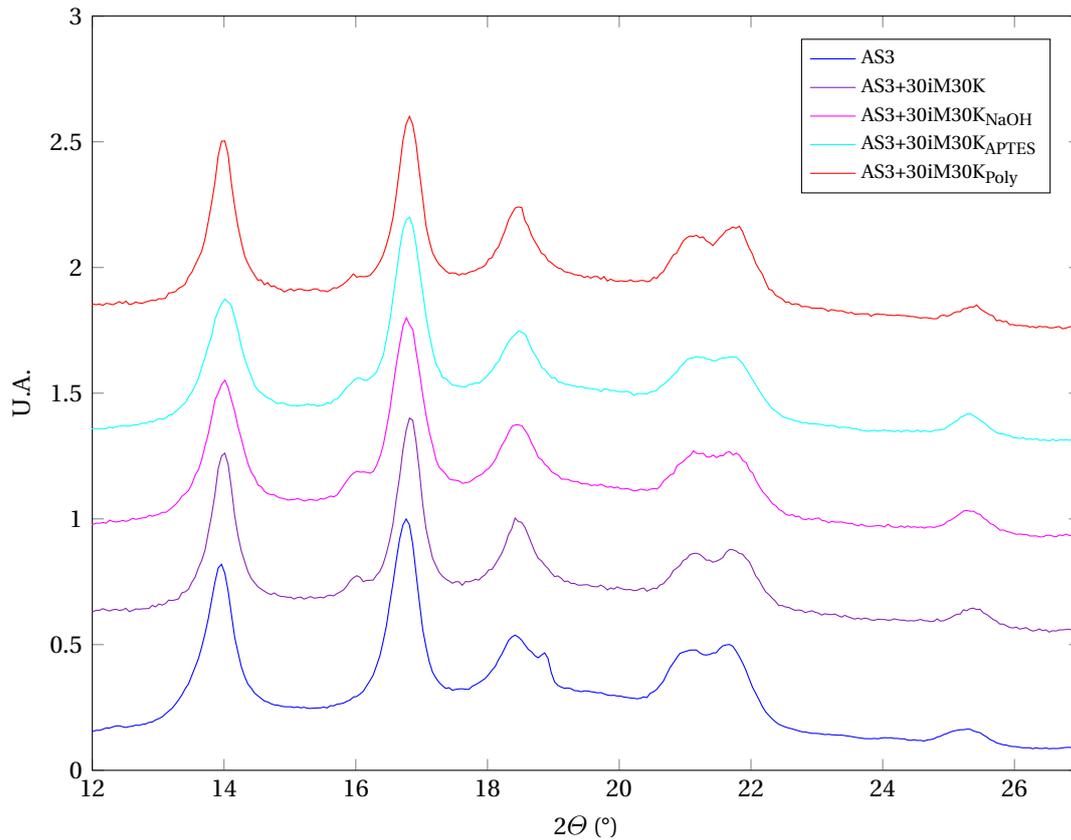


FIGURE 3.6 – Agrandissement des spectres DRX des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

visible, caractéristique d'un matériau complètement amorphe. Ce nouveau pic est donc lié à l'apparition d'une nouvelle phase cristalline lorsque la matrice AS3 est chargée en microsphères. Ce pic correspond à la diffraction du plan (300) de la maille hexagonale de la phase cristalline  $\beta$  du PP [220, 12, 227].

La présence de charges dans du PP peut limiter la mobilité des chaînes polymères. Une réduction de cette mobilité de chaînes par des obstacles cinétiques entraîne la formation d'imperfections dans les structures cristallines, notamment une cristallinité  $\beta$  [245] et baisse la température de fusion [120].

Des mesures DRX ont également été effectuées sur les composites aux matrices modifiées PPgMA. Les spectres sont présentés sur la figure 3.7.

De façon similaire aux autres mesures effectuées, l'échantillon non chargé (i.e. AS3+PPgMA) ne présente pas de pic pour  $2\theta=16^\circ$ . On peut donc supposer que la phase cristalline  $\beta$  n'est pas présente dans cet échantillon. Lorsque la matrice est chargée avec des microsphères iM30K ou 30iM30K<sub>APTES</sub>, cette phase cristalline est de nouveau visible sur les spectres DRX. La présence ou non de l'agent de couplage PPgMA ne joue donc pas un rôle prédominant dans ce phénomène.

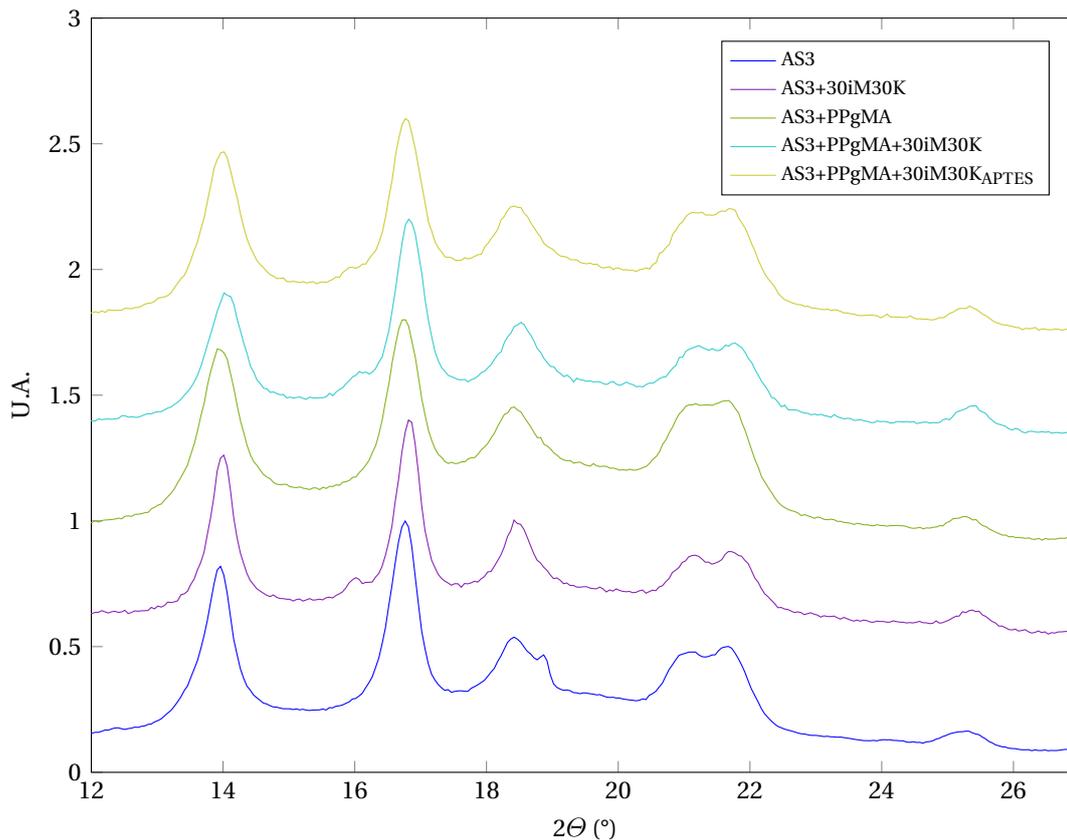


FIGURE 3.7 – Spectres DRX des composites AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTÉS</sub>

### 3.1.2 Caractérisation de la cristallisation interfaciale

Nous avons vu dans la section précédente que l'ajout de microsphères dans la matrice AS3 modifie d'un point de vue macroscopique le taux et la forme de la cristallinité du polymère. Zhang et al. [239] ont constaté que le taux de phase  $\beta$  d'un composite PP/CaCO<sub>3</sub> augmente lorsque le taux de modification de surface de charges CaCO<sub>3</sub> augmente. Ils en déduisent que les cristaux de phase  $\beta$  sont probablement formés à proximité de l'interface des particules de CaCO<sub>3</sub>. En d'autres termes, que les particules de CaCO<sub>3</sub> peuvent être "encapsulées" par la phase  $\beta$ , mais sans vraiment pouvoir l'observer. Dans cette section nous allons tenter de vérifier si ce phénomène se produit également dans les composites étudiés. Pour cela, les structures cristallines formées aux interphases ont dans un premier temps été observées au MEB après avoir été révélées par attaque acide. Ensuite, des analyses par micro-Raman ont été effectuées dans une zone de l'interphase et dans une zone de la matrice éloignée des microsphères. La comparaison des spectres obtenus montrera des variations de cristallinité en fonction de la distance à la microsphère.

#### 3.1.2.1 Morphologie cristalline des interphases

La nature chimique de la phase amorphe et de la phase cristalline du polymère étant identique, l'observation directe au MEB ne permet pas de les différencier, les structures cristallines sont donc invisibles. Afin d'y parvenir, les échantillons doivent au préalable être plongés dans une solution qui attaque préférentiellement les zones amorphes et qui laisse intactes les parties cristallines [170]. Pour cela, après avoir été cryo-fracturé, les

échantillons des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub> sont plongés 10 h dans une solution de 0,7 g de permanganate de potassium KM<sub>n</sub>O<sub>4</sub>, 50 mL d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pur à 98 % et 50 mL d'acide phosphorique H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pur à 99%. Après métallisation au platine, les échantillons ont été analysés au MEB. Les images obtenues sont présentées sur la figure 3.8.

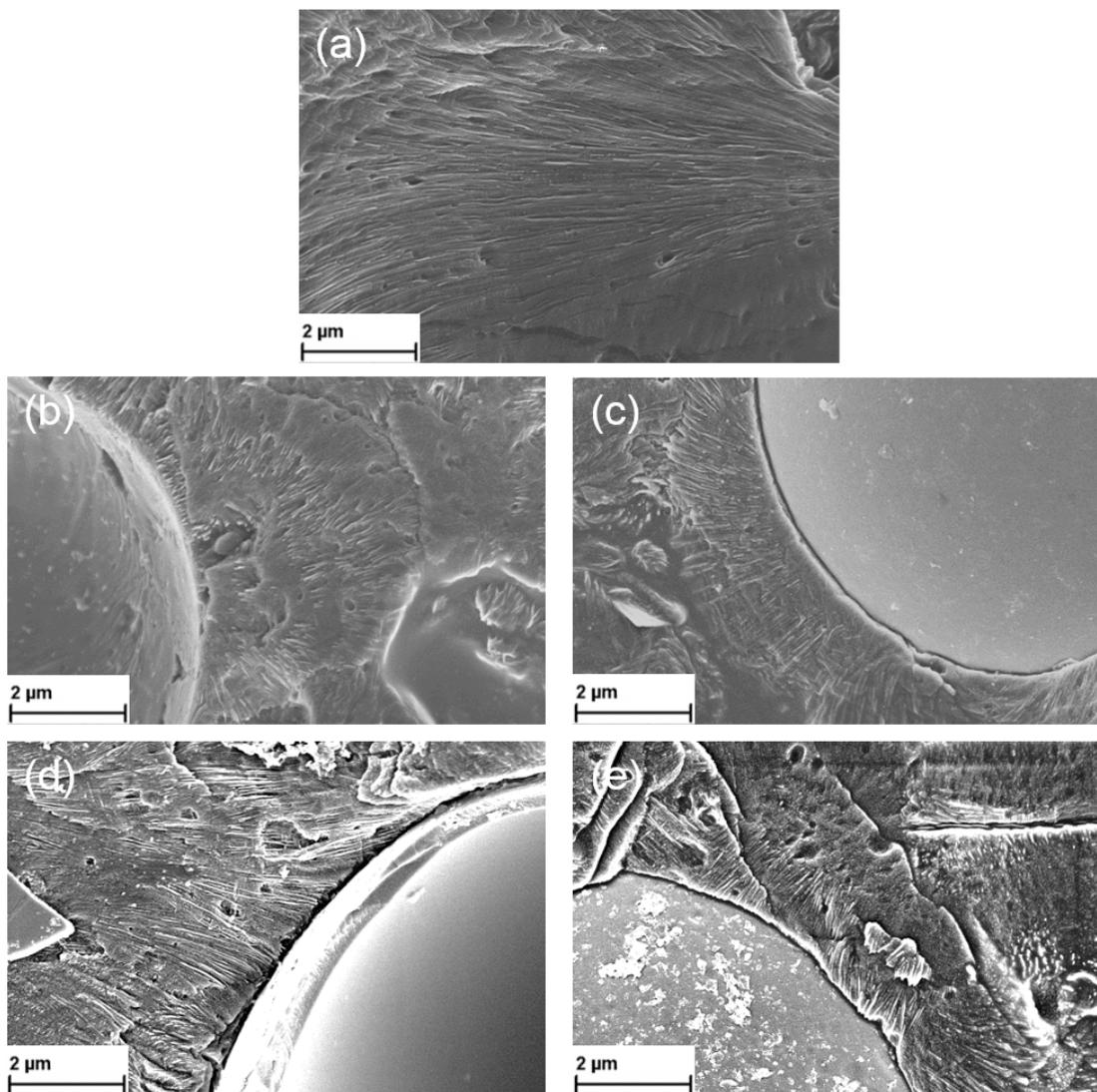


FIGURE 3.8 – Image MEB des structures cristallines révélées après attaque acide des composites (a) AS3, (b) AS3+30iM30K, (c) AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, (d) AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, et (e) AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

Les images MEB de l'échantillon AS3 après attaque acide révèle une structure cristalline sphérolitique. L'ajout des microsphères dans la matrice semble diminuer la taille des lamelles cristallines proches des microsphères. Proches des microsphères, les structures sphérolitiques semblent disparaître, les lamelles cristallines s'orientent préférentiellement de façon transverse à l'interface. Cette constatation semble mettre en lumière un phénomène de transcristallinité dans les interphases microsphères/polymère.

Comme mesuré par DSC, la présence des chaînes polymères sur la surface des composites dans l'échantillon AS3+30iM30K<sub>poly</sub> semble augmenter la densité des phases cristallines notamment en allongeant les lamelles cristallines. L'augmentation estimée par DSC

de l'épaisseur des lamelles cristallines dans les composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub> et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub> semble également être confirmée par l'analyse des images MEB. Cependant la part de phase cristalline semble moins importante à proximité de l'interphase des composites AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>, ce qui peut expliquer la diminution de cristallinité mesurée par DSC.

### 3.1.2.2 Caractérisation par micro-raman de l'interphase

Afin de confirmer les observations MEB réalisées précédemment, des analyses micro-raman ont été effectuées. Cette technique consiste à envoyer une lumière monochromatique sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée. Les informations obtenues par la mesure et l'analyse du décalage en fréquence (dit effet Raman) correspondent à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu permettent de remonter à certaines propriétés du milieu. La technique de micro-raman permet d'analyser une zone d'environ 1  $\mu\text{m}^2$ . Les analyses ont été réalisées avec un micro-raman Renishaw inVia équipé d'un laser d'une longueur d'onde de 785 nm et une puissance de 0,5 mW. Le but de ces mesures est d'observer des modifications physico-chimiques de l'interface microsphères/matrice. Pour cela, après avoir préparé la surface des échantillons par cryomicrotomie, deux zones ont été analysées : une zone proche de l'interface sphère/matrice que nous appellerons "zone interphase" et une zone éloignée de toute microsphère que nous appellerons "zone matrice" (c.f. figure 3.9). Les matériaux AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> ont été analysés de cette façon et les spectres complets obtenus sont présentés sur la figure 3.10.

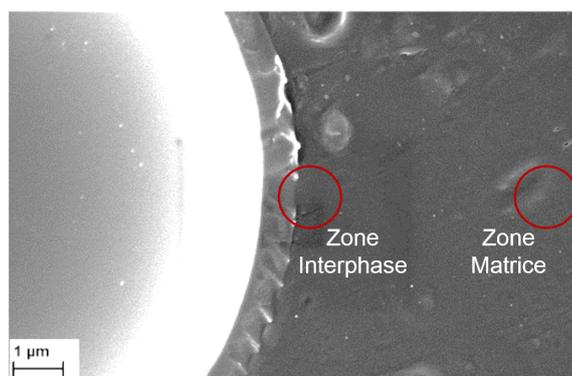


FIGURE 3.9 – Zones analysées par micro-raman

A première vue, il n'y a pas de différences marquées entre les spectres. Seule une déformation très large est observée entre 1000 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  sur les spectres obtenus dans les zones interphases. Cette déformation est due à la réponse du verre présent dans cette zone.

Nielsen et Al. [167] ont comparé des spectres raman de polypropylène isotactique à l'état fondu (i.e. amorphe) et à l'état cristallisé. Ils associent les pics qui disparaissent complètement lors de la fusion comme ceux qui peuvent être assignés à la phase cristalline. Les pics qui ne disparaissent pas sont ceux qui peuvent être attribués aux fréquences de résonance des groupes chimiques de la chaîne polymère. Une large bande asymétrique est observée à l'état fondu à environ 830  $\text{cm}^{-1}$  et se divise en deux bandes à 808 et 840  $\text{cm}^{-1}$  lors de la cristallisation. L'analyse de la région spectrale 808-840  $\text{cm}^{-1}$  peut alors apporter des informations sur les phases cristallines.

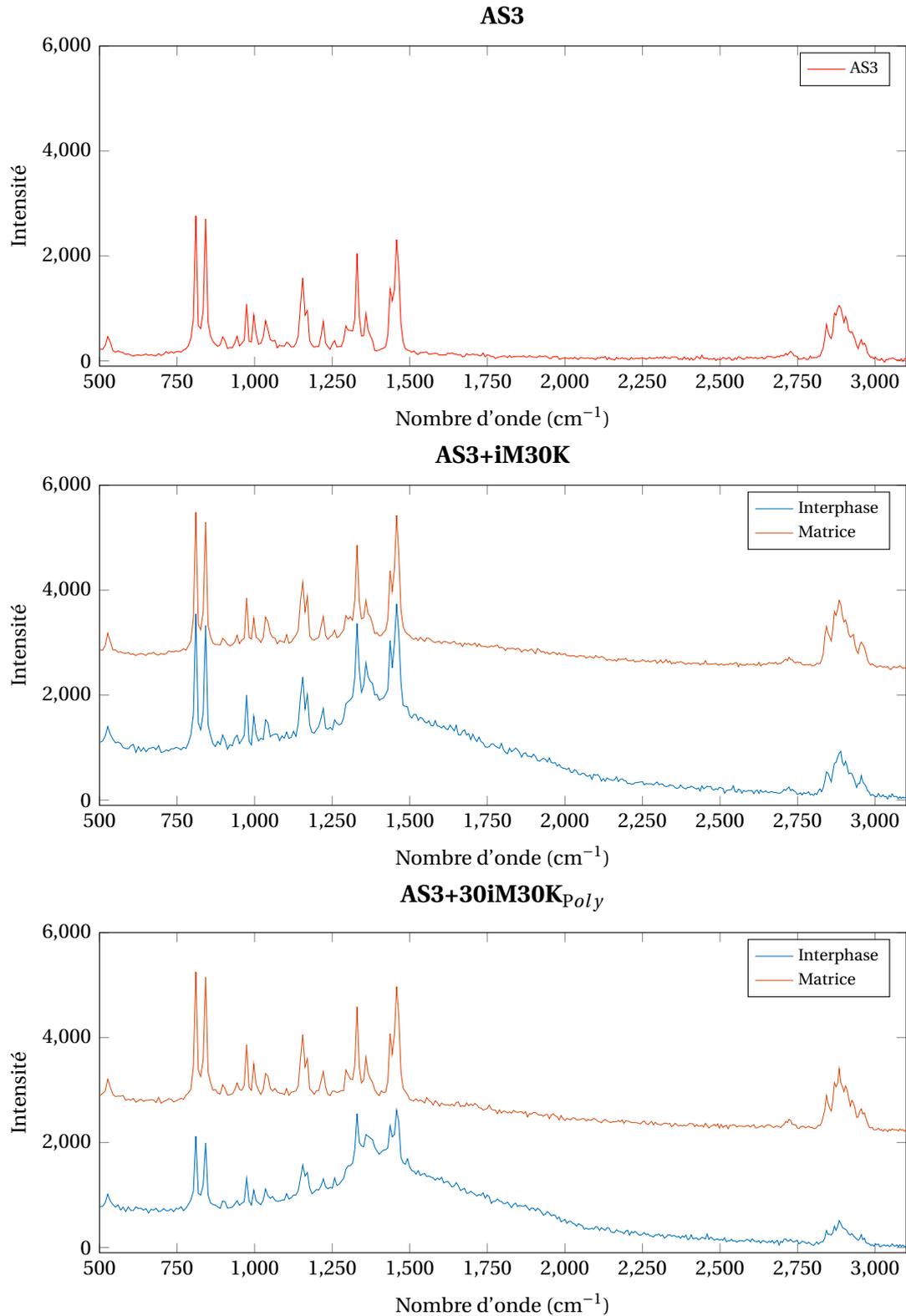


FIGURE 3.10 – Spectres complets des zones interphases et des zones matrices obtenus sur les composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>poly</sub>

Afin de mesurer de façon semi-quantitative des différences de cristallinité entre les zones matrice et les zones interphases, une déconvolution de forme Lorentzien a été appliquée

aux spectres raman dans la zone spectrale  $785\text{-}865\text{ cm}^{-1}$ . Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.11.

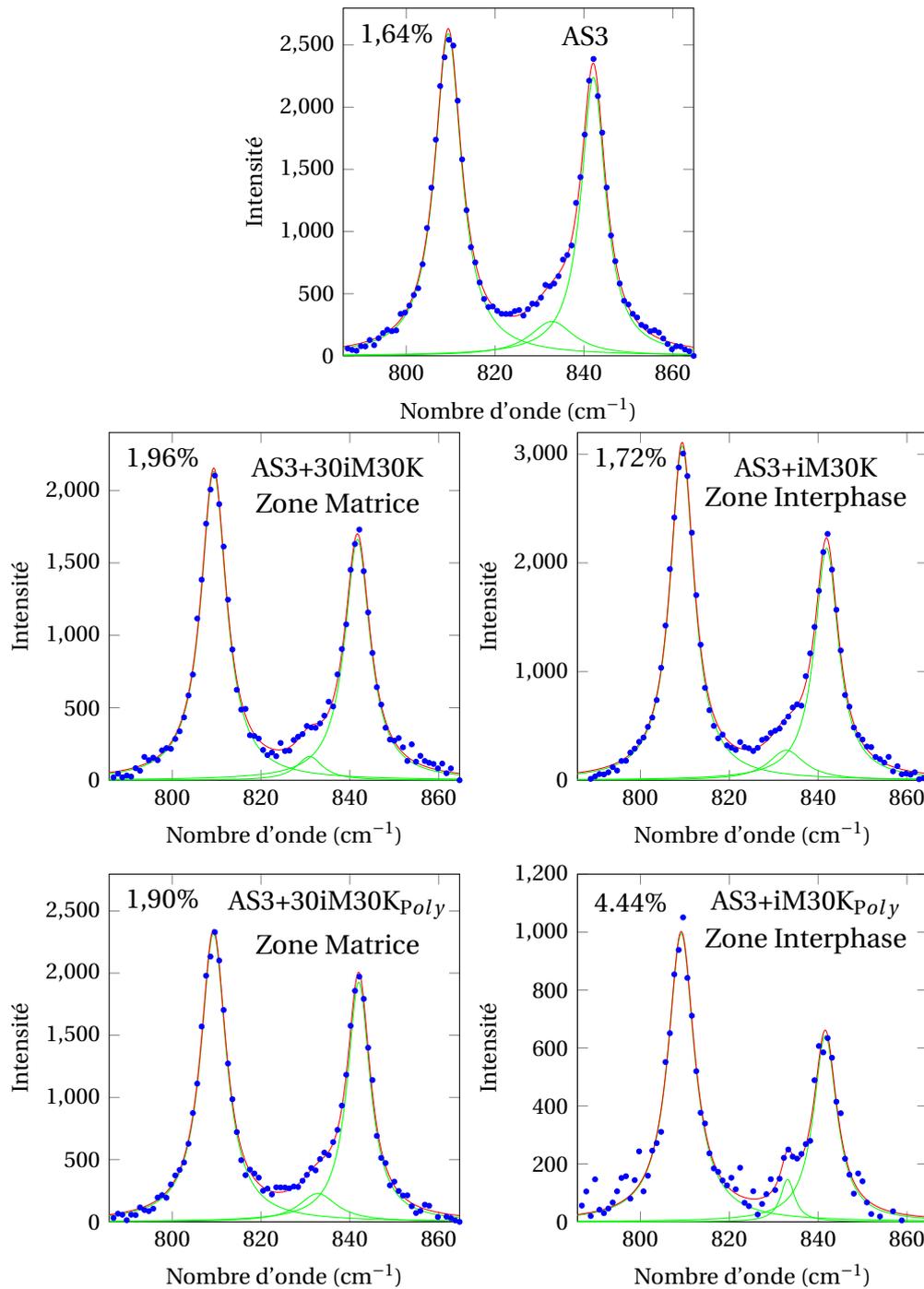


FIGURE 3.11 – Déconvolution (Lorentzien) dans la zone spectrale  $785\text{-}865\text{ cm}^{-1}$  des spectres raman des composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> dans les zones interphase et dans les zones matrice (en bleu : mesures, en rouge : fit calculé, en vert : composantes du fit, en haut à gauche : pourcentage d'erreur moyen en position)

Les déconvolutions des spectres raman des composites AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> dans les zones matrice sont très proches de celles obtenues avec le spectre de la matrice AS3 pur. Ceci semble indiquer que dans les zones éloignées des microsphères la cristal-

lisation du polymère est relativement semblable dans les trois cas. Dans les mesures effectuées dans la zone d'interface dans le composite AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, la déconvolution laisse apparaître un pic relativement important autour de 830 cm<sup>-1</sup>. Si les affirmations de Nielsen et al. [167] sont exactes, ceci semblerait démontrer l'apparition d'une conformation non hélicoïdale de chaînes polymères (plus précisément de liaisons (CH<sub>2</sub>) dans un état amorphe avec des défauts de tacticité dans la chaîne hélicoïdale) proche des interfaces microsphères/matrice. La présence de ce pic peut donc être due aux liaisons (CH<sub>2</sub>) des chaînes polymères greffées à la surface des microsphères.

Le taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) d'un polypropylène peut être calculé à partir des spectres raman de la façon suivante [167, 36] :

$$\chi_c = \frac{I_{808}}{I_{808} + I_{830} + I_{840}} \quad (3.2)$$

Avec  $I_{808}$ ,  $I_{830}$  et  $I_{840}$  l'intensité des bandes à 808, 830 et 840 cm<sup>-1</sup> respectivement. La position des bandes mesurées, leur intensité et le taux de cristallinité résultant sont présentés dans le tableau 3.3.

TABLEAU 3.3 – Positions et intensités des bandes raman et taux de cristallinité calculés des composites AS3, AS3+30iM30K, et AS3+30iM30K<sub>poly</sub> dans les zones interphase et dans les zones matrice

	Position	Intensité	$\chi_c$
AS3	809.4	2591	0.51
	832.8	276	
	842.1	2239	
AS3+iM30K (Matrice)	809.4	2132	0.54
	830.9	164	
	841.7	1662	
AS3+iM30K (Interphase)	809.4	3077	0.56
	832.8	275	
	841.9	2136	
AS3+30iM30K <sub>poly</sub> (Matrice)	809.3	2322	0.52
	832.8	228	
	842.0	1926	
AS3+30iM30K <sub>poly</sub> (Interphase)	809.2	995	0.55
	833.1	157	
	841.6	643	

Les taux de cristallinité mesurés par raman sont légèrement supérieurs aux taux mesurés par DSC. Cette différence a été mise en lumière à plusieurs reprises dans l'art antérieur [167, 36, 133]. Cependant, pour les deux composites AS3+iM30K et AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, les zones interphases présentent des taux de cristallinité plus élevés que les zones matrice. Cela ne permet pas de confirmer l'hypothèse de Zhang et al. [239] qui pensent que les charges seraient "encapsulées" par une phase cristalline  $\beta$ , mais les analyses effectuées semblent montrer que l'augmentation de la cristallinité avec l'ajout des microsphères se localise dans les interphases. Ceci pourrait s'expliquer par l'apparition d'une transcristallinité.

L'ensemble des caractérisations cristallographiques effectuées sur les composites ont permis de mettre en lumière les points suivants :

- l'ajout de microsphères dans la matrice AS3 a tendance à augmenter le taux de cristallinité du polymère, diminuer sa température de fusion et faire apparaître une phase cristalline  $\beta$ .
- l'augmentation de la rugosité des microsphères augmente légèrement le taux de cristallinité et la température de fusion de la matrice et, dans la matrice AS3 seule, le traitement APTES n'a pas d'effet significatif sur ces grandeurs.
- la présence des chaînes polymères sur la surface des microsphères augmente fortement la cristallinité de la matrice mais ne modifie pas sa température de fusion.
- les études locales semblent montrer que les modifications de cristallinité de la matrice polymère induites par les microsphères se localisent principalement proche des microsphères.

Même si les modifications de cristallinité de matrice doivent avoir un impact sur les propriétés mécaniques des composites, ces modifications semblent trop faibles pour jouer un rôle majeur sur la mécanique des composites. Dans la suite de l'étude, nous considérerons que les propriétés mécaniques de la matrice sont homogènes et égales entre tous les composites.

## 3.2 Caractérisations mécaniques

Afin de mesurer l'effet de la fraction volumique et des modifications de surface des microsphères sur les propriétés mécaniques des composites, des tests de traction uniaxiale ont été effectués. Les résultats seront présentés dans cette section. Ces résultats permettront également la mise en donnée et la validation des modèles de simulation mis en place dans le chapitre 4.

### 3.2.1 Comportement en traction des composites

#### 3.2.1.1 Protocole expérimental

L'effet de la fraction volumique et des modifications de surface des microsphères sur les propriétés mécaniques des composites est déterminé à l'aide de tests de traction. Deux équipements différents ont été utilisés pour réaliser ces tests. Les premiers essais réalisés sont ceux sur les composites contenant différents taux de charge de microsphères non modifiées (section 3.2.1.2). Ils ont été réalisés sur une machine d'essai Instron 55R4507 équipée d'une cellule de mesure de force de 10 kN. La déformation a été mesurée par un système vidéo Provisys avec une longueur de référence de 90 mm. Le taux de déformation est fixé à  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

Les autres campagnes de mesures ont été faites sur une machine de traction 3R Syntax équipée d'une cellule de force de 10 kN. Les déformations ont été suivies par un extensomètre Epsilon d'une longueur de référence de 50mm. Le taux de déformation est également fixé à  $2.10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Des essais préliminaires ont été réalisés pour démontrer que les deux équipements fournissent des résultats équivalents. Tous les tests ont été réalisés à température ambiante.

Les courbes contrainte-déformation sont présentées sous forme nominale, définies par :

- la contrainte nominale  $\sigma_n = \frac{F}{S_0}$  où F est la force de traction et  $S_0$  la section initiale de l'éprouvette.
- la déformation nominale  $\varepsilon_n = \frac{\Delta l}{l_0}$  où  $\Delta l = l - l_0$  est l'allongement relatif et  $l_0$  la longueur initiale du système de suivi de déformation.

Les grandeurs observées sont :

- la contrainte maximale atteinte lors des tests  $\sigma_{ultim}$
- la déformation à la rupture  $\varepsilon_{rupt}$
- le module de Young du composite E, calculé entre les déformations 0 et 0,05% :

$$E = \frac{\sigma_{\varepsilon=0,05} - \sigma_{\varepsilon=0,00}}{5,0 \cdot 10^{-4}} \quad (3.3)$$

### 3.2.1.2 Influence du taux de charge

Dans un premier temps, afin de tester l'influence du taux de charge sur les propriétés mécaniques des composites, les éprouvettes avec six fractions volumiques différentes (de 0 à 0,5) ont été testées. Les microsphères utilisées pour ces composites sont les microsphères non modifiées. Dans cette section, les essais ont été reproduits trois fois. Des exemples de courbes contraintes/déformation obtenues pour chaque type de composite sont présentés sur le graphique 3.12 et les propriétés physiques mesurées sont répertoriées dans le tableau 3.4.

TABLEAU 3.4 – Propriétés physiques mesurées des composites avec différentes fractions volumiques de microsphères

Type	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	E (MPa)	$\sigma_{ultim}$ (MPa)	$\varepsilon_{rupt}$ (%)
AS3	0,902	1100±23	16,0±0,2	12,6±7,4
AS3+10iM30K	0,874	1230±60	13,2±0,1	11,0±5,7
AS3+20iM30K	0,841	1430±91	10,2±0,0 <sub>x</sub>	9,8±4,8
AS3+30iM30K	0,818	1610±74	8,7±0,0 <sub>x</sub>	6,6±1,1
AS3+40iM30K	0,791	1730±144	7,2±0,0 <sub>x</sub>	0,6±0,0 <sub>x</sub>
AS3+50iM30K	0,761	1900±59	6,7±0,2	0,4±0,0 <sub>x</sub>

Comme prévu, l'ajout de microsphères augmente le module de Young du composite en passant de 1100 MPa pour la matrice brute à 1900 MPa pour le composite chargé à 50 %vol. Cependant, la contrainte maximale admissible par le composite est largement dégradée pour des taux élevés de microsphères en passant de 16,0 MPa pour le polymère brut à moins de 7 MPa pour le composite le plus chargé. Même si les valeurs des déformations à la rupture enregistrées sont plus dispersées, la tendance globale est clairement identifiable : elle est drastiquement réduite. De tels résultats ont déjà été référencés dans la littérature, et ces pertes de propriétés mécaniques sont attribuées à une décohésion des microsphères et de la matrice [131, 132].

On notera que les élongations à la rupture mesurées pour le polymère AS3 sont relativement singulières pour un polypropylène. Les légères modifications apportées par le fabricant changent de façon remarquable les propriétés du polymère. Ces valeurs seront

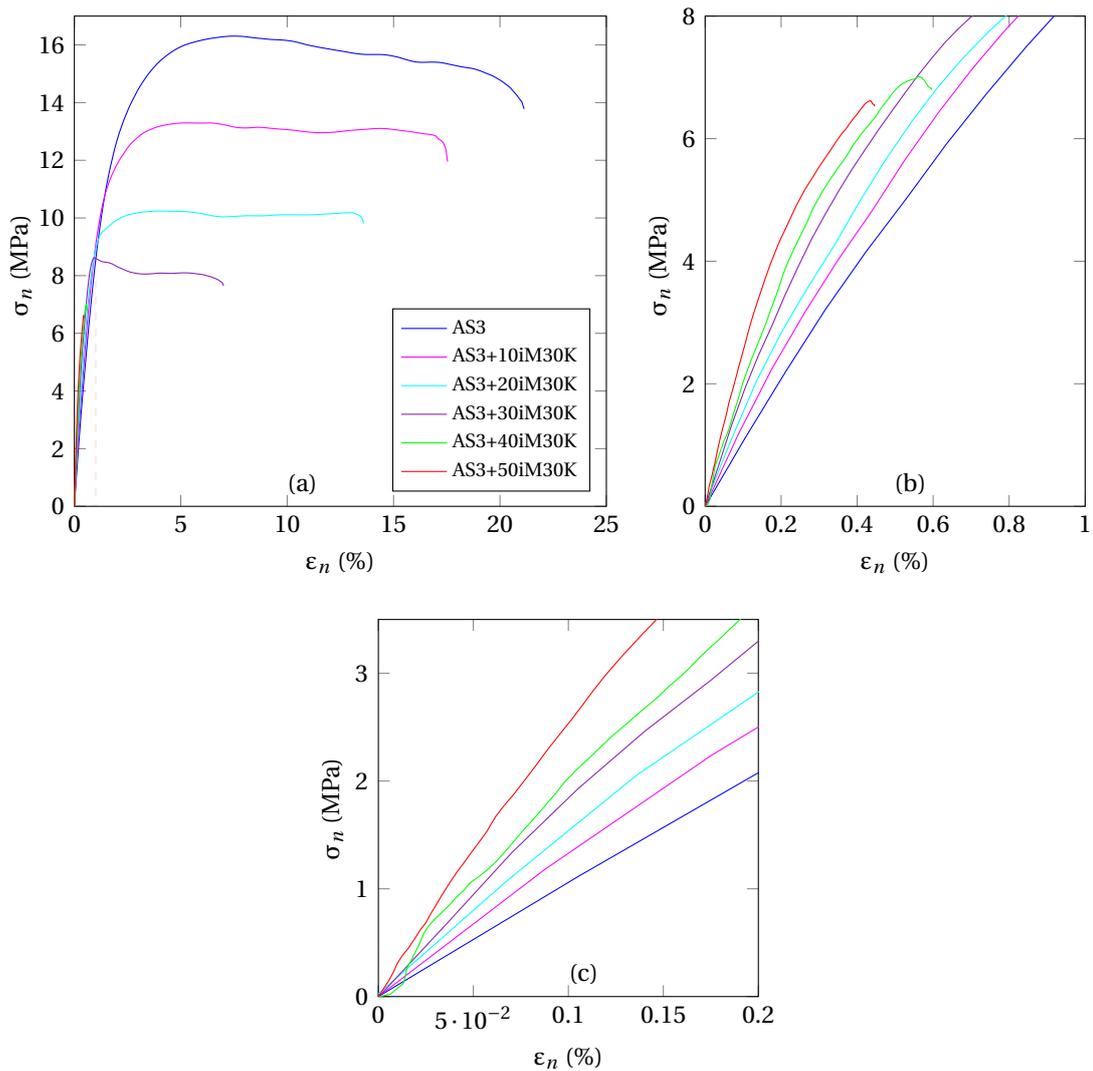


FIGURE 3.12 – Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites avec différentes fractions volumiques de microsphères (0, 10, 20, 30, 40, 50 %vol) (a) courbe globale, (b) zoom sur la partie élastique et (c) zoom sur la zone de calcul du module de Young (0-0.05%)

conservées comme valeurs de référence.

Dans l'optique d'analyser à la fois les propriétés mécaniques et les propriétés de légèreté du matériau, la notion de module spécifique (noté  $E_{Spé}$ ) peut être introduite. Il s'agit du rapport entre le module de Young et de la masse volumique d'un matériau. De la même façon, nous définissons la contrainte maximale spécifique (noté  $\sigma_{ultim, Spé}$ ) comme le rapport entre la contrainte maximale et la masse volumique d'un matériau. L'évolution de ces deux propriétés en fonction du taux de charge des composites est étudiée dans la figure 3.13.

L'évolution du module spécifique en fonction de la fraction volumique du composite montre une croissance quasi-linéaire de 1220 pour le polymère seul à 2497  $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  pour un taux de charge de 50 %vol. En revanche, une décroissance non linéaire de la contrainte maximale spécifique en fonction du taux de charge est enregistrée. Cette décroissance semble atteindre une "asymptote" proche de 9  $\text{MPa}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ .

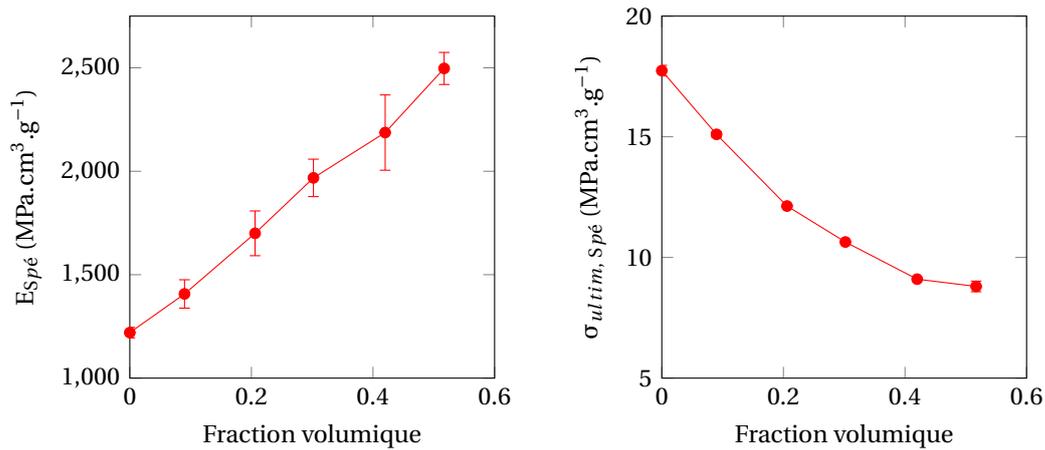


FIGURE 3.13 – Modules spécifiques et contraintes maximales spécifiques des différents composites en fonction du taux de charge

Afin d'étudier le mécanisme de rupture des composites et déterminer si les interfaces sont cohésives jusqu'à la rupture de l'éprouvette, les faciès de rupture des éprouvettes ont été analysés par MEB. Les images obtenues pour les composites AS3 et AS3+30iM30K sont présentées sur la figure 3.14.

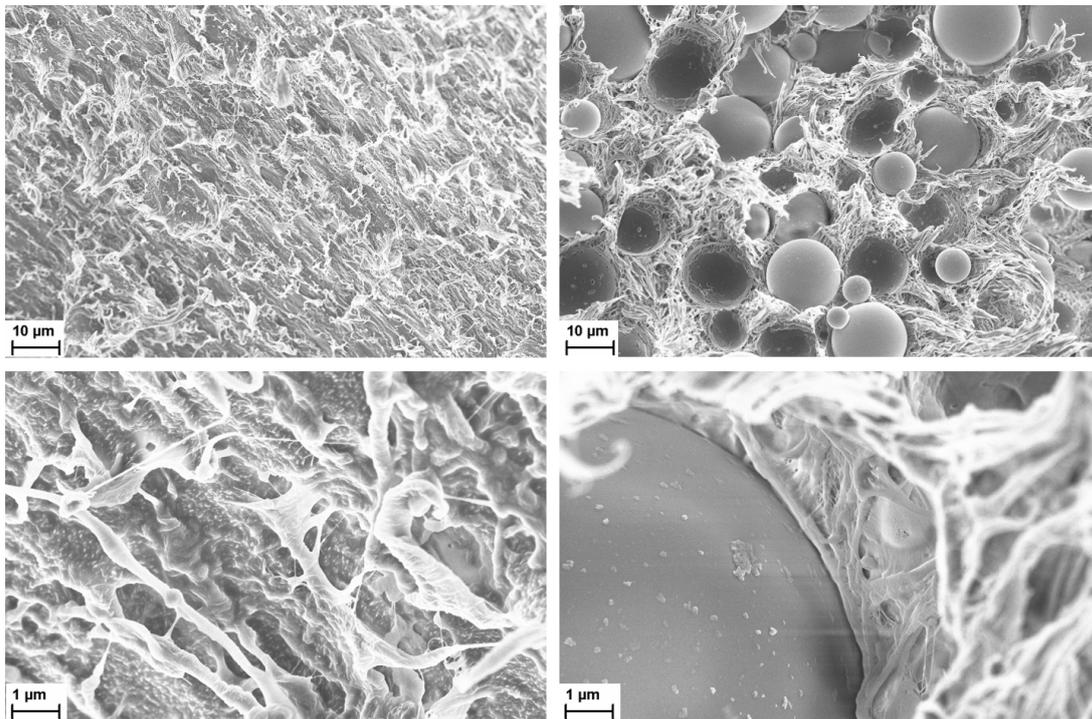


FIGURE 3.14 – Images MEB des faciès de ruptures des composites (gauche) AS3 et (droite) AS3+30iM30K

L'observation des faciès de rupture du polymère AS3 seul montre une rupture ductile caractérisée par l'apparition d'un nombre important de fibrilles orientées transversalement à la surface de rupture. Lorsque le polymère est chargé en microsphères, le même type de rupture est observé dans les zones constituées uniquement de matrice. Cependant, au

niveau des interfaces, la surface des microsphères ne présente aucune trace de polymère et semble parfaitement intacte. Cette observation laisse présumer une rupture fragile de l'interface microsphère/matrice et semble donc confirmer le rôle important de la décohésion de la microsphère dans le mécanisme de rupture du composite.

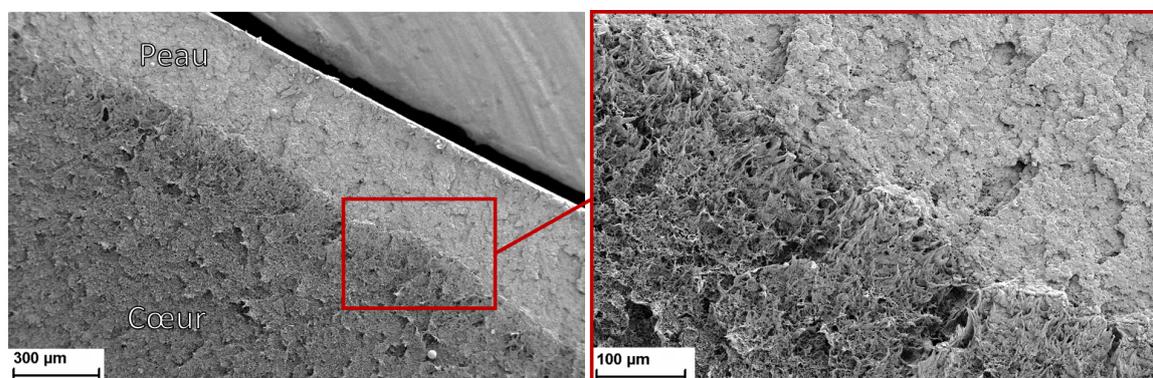


FIGURE 3.15 – Images MEB du faciès de rupture du polymère AS3 proche de la surface de l'échantillon. Observation de l'effet cœur/peau avec rupture fragile de la peau et rupture ductile du cœur.

L'observation des faciès de rupture du polymère AS3 proche des surfaces extérieures de l'éprouvette révèle nettement un effet cœur/peau marqué sur une épaisseur d'environ 300 µm (figure 3.15). La rupture du cœur est une rupture ductile tandis que la rupture de la peau semble plus fragile. Nous noterons que ce phénomène a été observé uniquement sur les éprouvettes non chargées. La présence des microsphères semble inhiber complètement cet effet cœur/peau.

### 3.2.1.3 Influence de l'interface

L'effet du taux de charge sur les propriétés en traction du composite étant identifié, l'influence de l'interface et des différents types de modification de surface des microsphères est maintenant étudiée sur des composites chargés à 30 %v. Les figures 3.16 et 3.18 présentent les courbes contrainte/déformation des composites constitués de matrice AS3 et de matrice AS3+PPgMA respectivement. Les tableaux 3.5 et 3.6 regroupent les propriétés physiques mesurées sur cinq essais de traction des composites constitués de matrice AS3 et de matrice AS3+PPgMA respectivement.

TABLEAU 3.5 – Propriétés physiques mesurées des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+-30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

Type	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	E (MPa)	$\sigma_{ultim}$ (MPa)	$\epsilon_{rupt}$ (%)
AS3	0,902	1100±23	16,0±0,2	12,6±7,4
AS3+30iM30K	0,818	1610±74	8,7±0,0 <sub>x</sub>	6,6±1,1
AS3+30iM30K <sub>NaOH</sub>	0,826	1481±08	10,4±0,1	3,2±0,8
AS3+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,831	1405±30	10,2±0,0 <sub>x</sub>	3,39±0,2
AS3+30iM30K <sub>Poly</sub>	0,829	1542±19	14,1±0,0 <sub>x</sub>	1,7±0,0 <sub>x</sub>

Les modifications de surface des microsphères n'ont pas d'effet marqué sur les propriétés élastiques des composites. Cependant les pré-traitements des microsphères jouent un

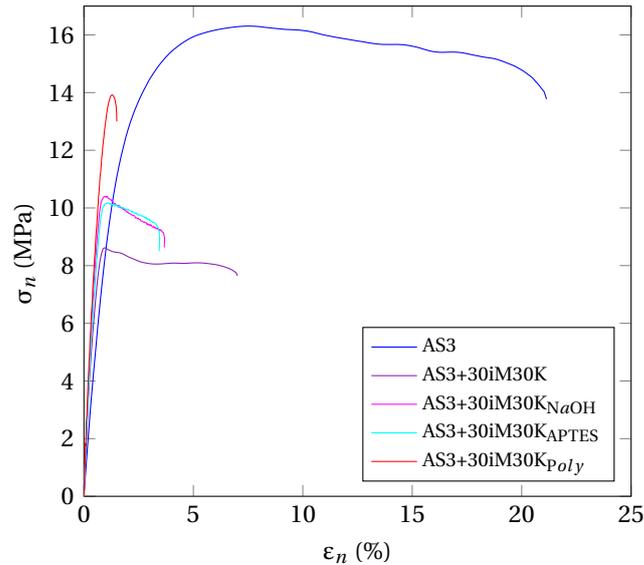


FIGURE 3.16 – Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub>, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

rôle important sur les contraintes maximales admissibles et sur les élongations à rupture des composites résultants. En effet, pour des taux de charge comparables, les composites fabriqués avec les microsphères iM30K<sub>NaOH</sub> présentent une contrainte maximale admissible de 10,4 MPa et élongation à la rupture moyenne de 3,2 % alors que les composites AS3+30iM30K ont une contrainte maximale admissible de 8,7 MPa et une élongation à la rupture de 6,6 %. L'augmentation de la rugosité de surface des microsphères permet donc d'augmenter les contraintes maximales d'environ 20 % mais réduit l'élongation à la rupture de plus de 50 %.

Les résultats obtenus sur les composites AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> sont très proches des ceux obtenus sur les composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>. La fonctionnalisation de surface des microsphères par l'APTES n'a donc aucun effet notable sur les propriétés mécaniques des composites si la matrice n'est pas elle aussi modifiée. (Pour rappel, le traitement à l'APTES se fait après l'activation à la soude. Les microsphères iM30K<sub>APTES</sub> ont donc une rugosité de surface comparable à celle des microsphères iM30K<sub>NaOH</sub>.)

Le greffage des chaînes polymères en surface des microsphères permet d'augmenter considérablement la contrainte maximale admissible du composite et atteindre une valeur moyenne de 14,1, soit un gain de plus de 60 % par rapport aux microsphères non modifiées. Cependant, l'élongation à la rupture est également fortement réduite (plus de 70 %).

Les images MEB des faciès de rupture des composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> sont présentées sur la figure 3.17. Les surfaces de rupture des composites AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub> et AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> ne présentent pas beaucoup de différence avec celles observées sur le composite AS3+30iM30K. La matrice rompt de façon ductile et les interfaces entre les microsphères et la matrice semblent être le lieu de propagation de fissures (les microsphères semblent être déchaussées de la matrice). Cependant, les rugosités créées sur les microsphères après le traitement à la soude sont encore visibles sur la plupart des microsphères. Le composite AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> présente des faciès de rupture légèrement différents. En effet, les microsphères semblent mieux ancrées dans la

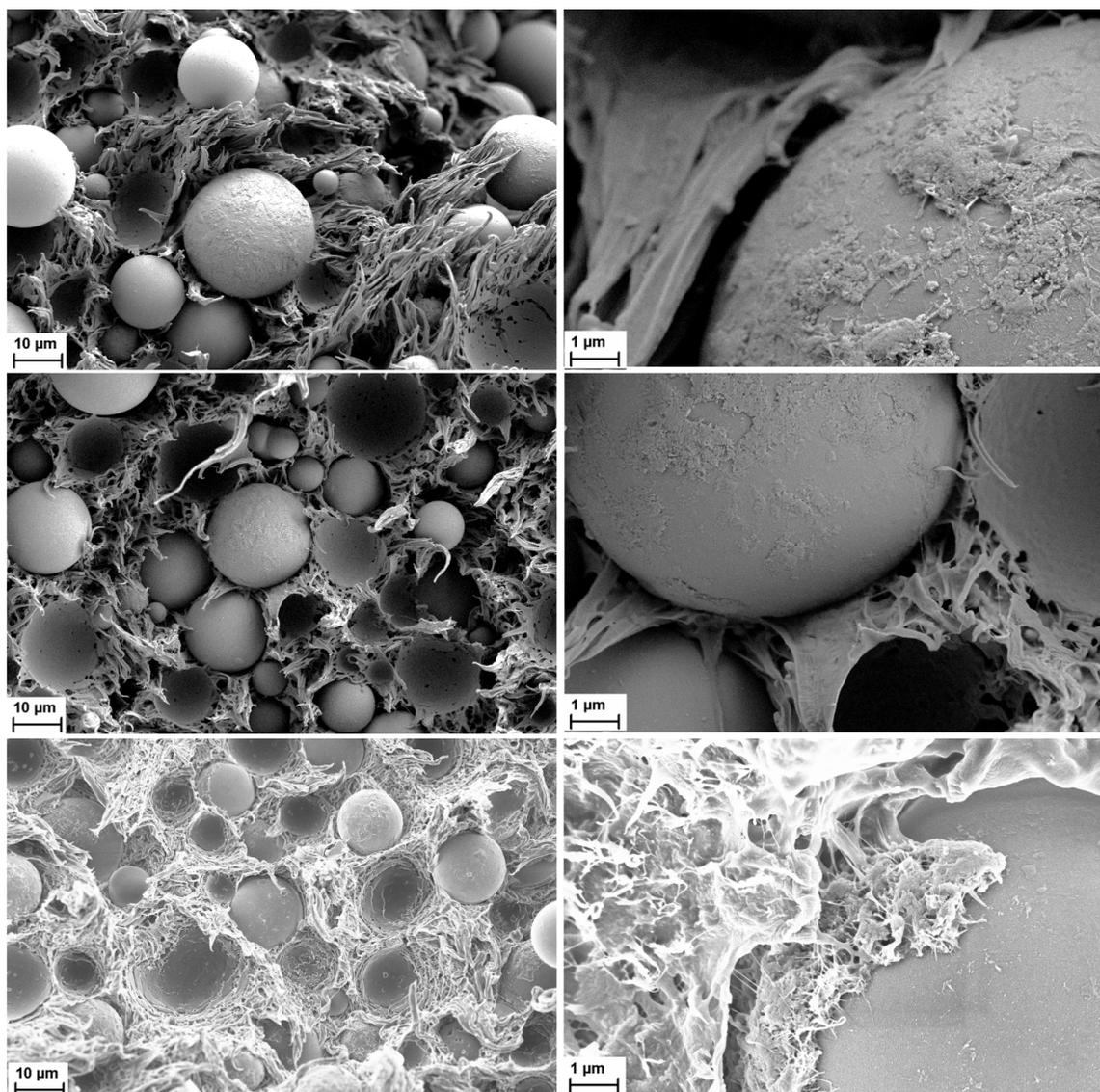


FIGURE 3.17 – Images MEB des faciès de ruptures des composites (haut) AS3+30iM30K<sub>NaOH</sub>, (centre) AS3+30iM30K<sub>APTES</sub> et (bas) AS3+30iM30K<sub>Poly</sub>

matrice après la rupture du composite. Certaines microsphères découvertes par la fissuration de l'éprouvette présentent des résidus de polymère collés sur la surface. Ceci est la trace d'une rupture non complète de l'interface et semble donc démontrer une interface verre/polymère plus résistante.

TABEAU 3.6 – Propriétés physiques mesurées des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K, AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

Type	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	E (MPa)	$\sigma_{ultim}$ (MPa)	$\epsilon_{rupt}$ (%)
AS3	0,902	1100±23	16,0±0,2	12,6±7,4
AS3+30iM30K	0,818	1610±74	8,7±0,0 <sub>x</sub>	6,6±1,1
AS3+PPgMA	0,908	1072±42	15,8±0,3	11,8±6,5
AS3+PPgMA+30iM30K	0,817	1432±56	10,2±0,1	5,2±0,7
AS3+PPgMA+30iM30K <sub>APTES</sub>	0,829	1621±33	16,8±0,3	1,6±0,1

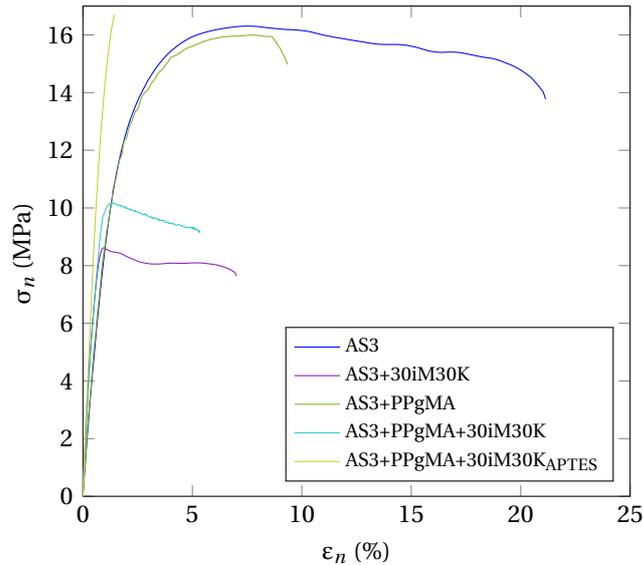


FIGURE 3.18 – Comportement mécanique en traction uniaxiale des composites AS3, AS3+30iM30K, AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K, AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

Les composites constitués d'une matrice modifiée avec du PPgMA ont également été testés. Dans un premier temps l'effet du PPgMA sur les propriétés mécaniques de polymère seul a été mesuré. Il en résulte une légère diminution de l'élongation à la rupture en passant de 12,6 % de moyenne pour l'AS3 seul à 11,8 % lorsque 10 % de PPgMA est ajouté à cette matrice. Les autres propriétés ne sont que très peu modifiées.

La comparaison des résultats obtenus sur les composites AS3+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K, permet de mettre en lumière l'effet du PPgMA utilisé seul comme agent de couplage. Un gain d'environ 20 % de la contrainte maximale est enregistré avec l'utilisation de PPgMA comme compatibilisant mais l'élongation à la rupture est encore une fois légèrement diminuée.

Le composite AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub> est le composite pour lequel la plus haute contrainte maximale admissible a été mesurée : 16,8 MPa. Ceci représente un gain supérieur à 90 % par rapport au composite AS3+30iM30K et dépasse la valeur mesurée pour le polymère seul. Cette augmentation considérable semble bien refléter la création de liaisons fortes entre le polymère et la charge. Cependant, une fois encore, l'élongation à la rupture de ce composite est fortement réduite. De façon analogue au composite AS3+30iM30K<sub>poly</sub>, les courbes ne présentent aucun plateau "plastique", et le comportement macroscopique de ces deux composites est complètement fragile.

La figure 3.19 présente les faciès de rupture des composites AS3+PPgMA, AS3+PPgMA+30iM30K et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>. La surface de rupture du composite AS3+PPgMA est relativement similaire à la celle du polymère AS3. Cependant, on peut remarquer que les fibrilles formées par la déformation du polymère semblent moins longues et moins orientées que celles observées sur le polymère seul. L'analyse du faciès de rupture du composite AS3+PPgMA+30iM30K montre des microsphères bien ancrées dans le polymère après la rupture de celui-ci. Les interfaces microsphères/matrice semblent ne pas trop être endommagées après la fissuration de l'éprouvette. Le faciès de rupture du composite AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub> montre des microsphères fortement ancrées dans le

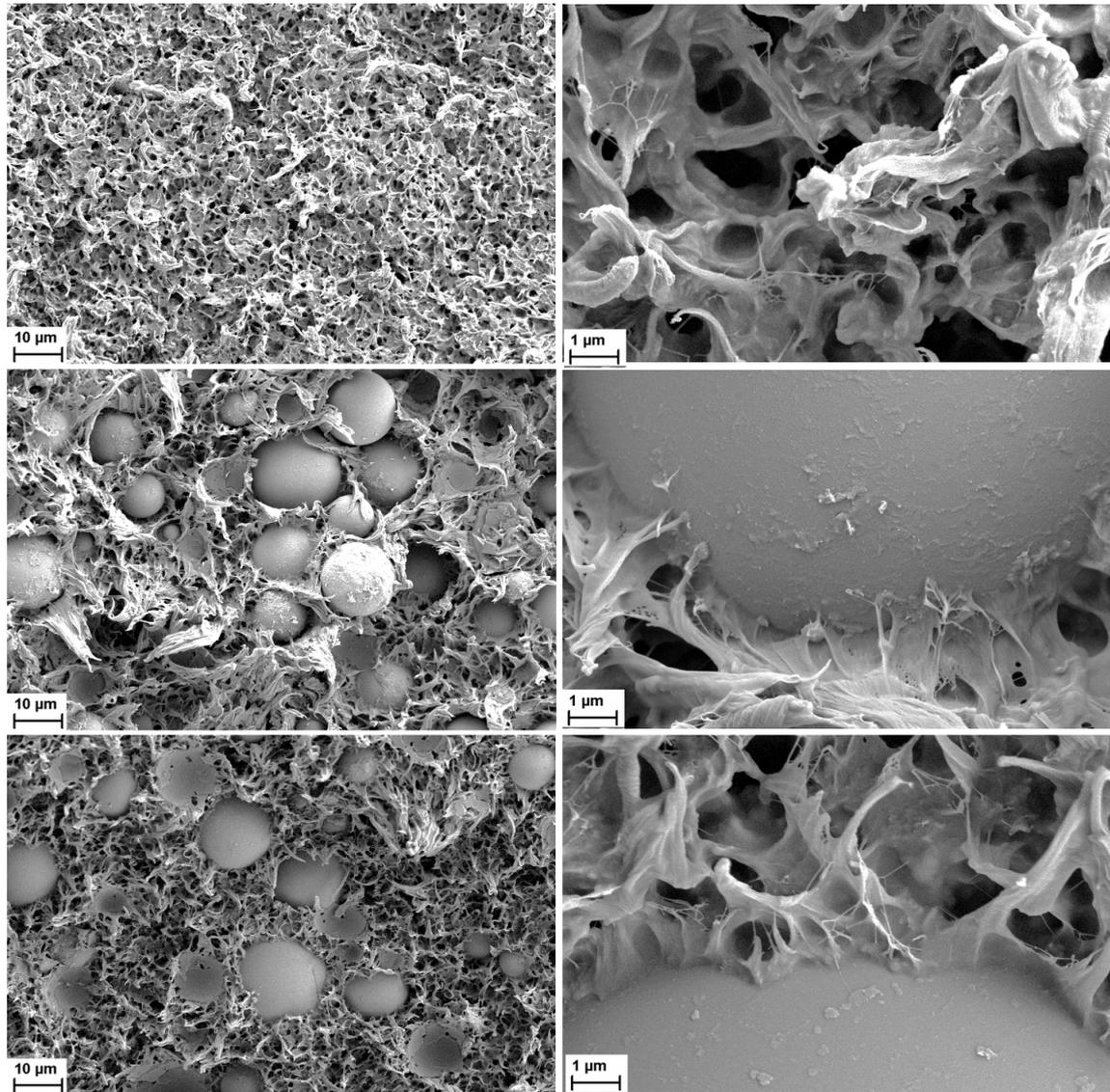


FIGURE 3.19 – Images MEB des faciès de ruptures des composites (haut) AS3+PPgMA, (centre) AS3+PPgMA+30iM30K et (bas) AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>

polymère. Sur les autres éprouvettes, le polymère semblait s'être rompu proche des équateurs des microsphères, tandis que pour cet échantillon, le front de rupture semble s'être propagé de façon indépendante de la présence des microsphères. L'image MEB de l'interface montre une interface cohésive entre la microsphère et la matrice même après la rupture du polymère, la matrice adhère encore parfaitement à la microsphère. On peut constater que même si le comportement macroscopique est "fragile", la rupture locale de la matrice AS3 demeure ductile.

Afin de résumer l'ensemble de ces résultats, les modules de Young et les contraintes maximales admissibles de l'ensemble des composites testés sont rapportés en fonction de la fraction volumique sur la figure 3.20.

La figure 3.20-a montre l'évolution croissante quasi linéaire du module de Young en fonction du taux de charge et le faible impact des modifications de surface sur cette constante élastique. La figure 3.20-b montre l'évolution décroissante de la contrainte maximale admissible. L'effet des greffages est clairement visible sur cette figure. A taux de charge constant

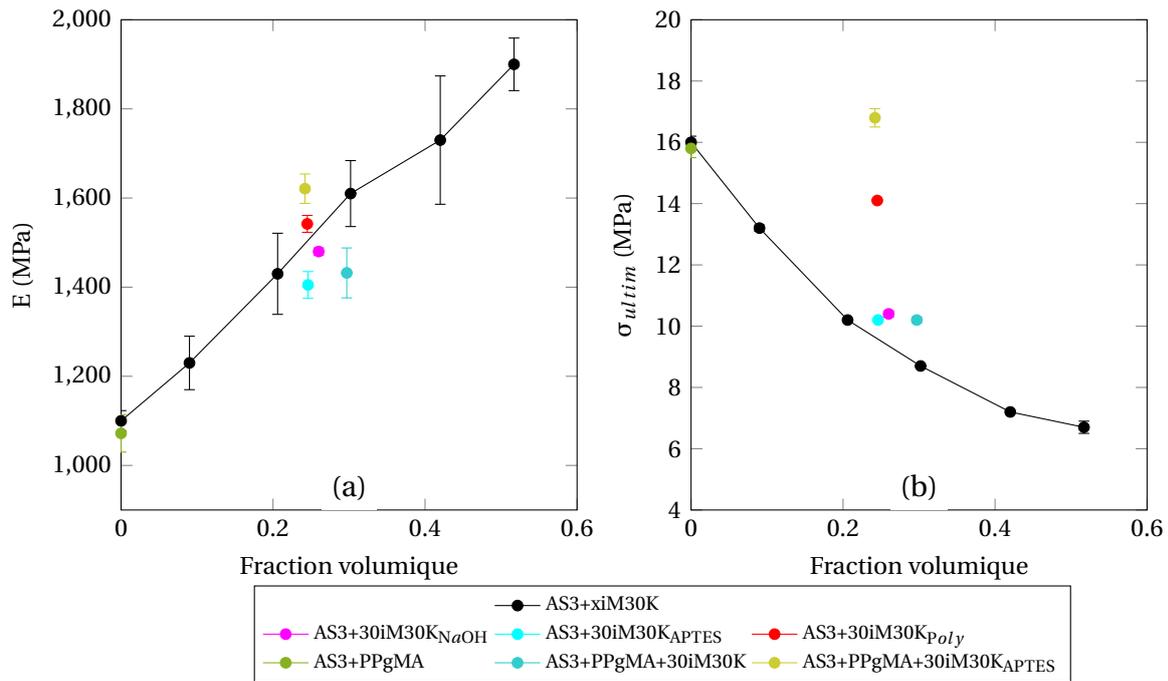


FIGURE 3.20 – (a) Modules de Young et (b) contraintes maximales des différents composites en fonction du taux de charge

(30 %v) le composite qui atteint la valeur maximale est le AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>. Pour une matrice non modifiée, la modification de surface des charges la plus efficace est le greffage des chaînes polymères. Le traitement des microsphères à la soude et l'utilisation seule de PPgMA comme agent de couplage ont des effets relativement similaires sur la contrainte maximale admissible.

### 3.3 Conclusion

Les analyses DSC ont montré que les taux de cristallinité augmentent et les températures de fusion de la matrice polymère diminuent avec l'ajout de microsphères. A fractions volumiques égales, les différentes modifications de surface des microsphères ont tendance à augmenter le taux de cristallinité et les températures de fusion de la matrice AS3. Les mesures DRX ont permis de mettre en lumière l'apparition d'une forme cristalline  $\beta$  lorsque le polymère AS3 est chargé en microsphère (modifiées ou non). Les analyses MEB des structures cristallines des interphases microsphères/matrice et les études comparatives raman de différentes zones des composites révèlent des taux de cristallinité plus élevés près des microsphères que dans les zones de la matrice éloignées des microsphères et une orientation cristalline transverse aux surfaces des microsphères. Ceci pourrait traduire l'existence d'un phénomène de transcristallinité dans les composites.

Le comportement mécanique des différents composites a ensuite été caractérisé par traction uni-axiale. Les résultats obtenus ont permis de confirmer l'effet de renfort mécanique des microsphères sur le comportement élastique. En effet, l'ajout de 30 % volumique de microsphères dans la matrice polymère permet d'augmenter le module de Young de plus de 45 % par rapport au polymère pur. Cependant, sans modification de surface, les contraintes maximales atteintes par les composites sont diminuées et les élongations

à rupture sont fortement réduites. Les mesures effectuées sur les composites chargés en microsphères modifiées ont permis de montrer que l'augmentation de rugosité de la surface des microsphères permet d'améliorer légèrement cette diminution de contrainte maximale admissible. Mais les composites qui ont apporté les meilleurs résultats sont les composites AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>. En effet, à taux de charge égale, la présence des chaînes polymères en surface des microsphères a permis d'améliorer la contrainte maximale admissible de plus de 60 % par rapport aux composites avec microsphères sans modification de surface, et la formation de liaisons covalentes entre la charge et la matrice a permis d'atteindre une contrainte maximale proche de celle mesurée sur le polymère pur et de quasiment doubler cette grandeur par rapport aux composites AS3+30iM30K. Cependant, les différents greffages effectués ne permettent pas d'améliorer l'élongation à la rupture des composites. Ce constat s'explique qualitativement en comparant la matrice monolithique et le composite pour un même niveau de déformation. La déformation des sphères étant faible, la déformation de la matrice dans le composite est plus élevée que dans la matrice monolithique ( $\bar{\epsilon}_{PP\text{mono}} = f_v \bar{\epsilon}_{\text{sphère}} + (1 - f_v) \bar{\epsilon}_{PP\text{compo}}$  avec  $\bar{\epsilon}_{\text{sphère}} \approx 0$ ). Ainsi, la matrice dans le composite est dans un état plus proche de la rupture que dans la matrice monolithique. Cette explication n'est valable que pour une interface forte.

Les mesures des modules élastiques de la matrice et des différents composites nous seront également utiles dans le chapitre suivant pour la mise en données et la validation des modèles de simulation mis en place au chapitre suivant.

L'analyse des faciès de rupture des composites a permis de mettre en lumière le lien entre la décohésion des microsphères et les propriétés mécaniques macroscopiques des composites. En effet, contrairement aux composites avec les microsphères non modifiées, les deux matériaux qui ont atteint les contraintes les plus élevées (i.e. AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>), présentent sur la surface de rupture des microsphères qui semblent encore bien ancrées dans la matrice polymère. Les interfaces microsphères/matrices jouent donc un rôle essentiel dans les mécanismes de rupture des composites, mais pour mieux comprendre ces phénomènes, des données supplémentaires seraient nécessaires. La répartition des contraintes dans les interfaces microsphères/matrice pourrait notamment nous apporter des informations importantes pour comprendre plus précisément pourquoi lorsque les taux de charges augmentent, dans le matériau AS3+xiM30K à l'interface faible, les contraintes maximales admissibles des composites diminuent. Malheureusement ce type de données ne nous est pas accessible expérimentalement. Pour cela, le modèle numérique mis en place dans le chapitre suivant, va nous permettre de répondre plus précisément à ces questions.

Même si des études avaient déjà montré l'efficacité de la formation de liaisons covalentes pour renforcer la limite élastique de mousses syntactiques thermoplastiques [126, 121], cette étude a permis de mettre au point un nouveau traitement de surface des microsphères, relativement simple à mettre en place et peu coûteux, capable d'améliorer significativement la limite élastique des composites fortement chargés sans modifier la matrice initiale. Aucune référence n'a été trouvée dans la littérature traitant de la comparaison de différentes modifications chimiques de microsphères de verre creuses et de leurs effets sur les propriétés mécaniques des composites à matrice thermoplastique.



# Chapitre 4

## Simulation numérique du comportement mécanique

### Sommaire

---

<b>4.1 Introduction</b>	<b>102</b>
4.1.1 L'homogénéisation mécanique	103
4.1.1.1 Principes de l'homogénéisation	103
4.1.1.2 Techniques analytiques de détermination du comportement élastique linéaire effectif	105
4.1.1.3 Simulation des mousses syntactiques	106
4.1.2 Génération d'une microstructure virtuelle	107
4.1.2.1 Procédés de génération de microstructures aléatoires	107
4.1.2.2 Approche proposée	108
4.1.2.3 Validation des microstructures générées	109
4.1.2.4 Propriétés locales des microstructures	110
<b>4.2 Simulations FFT</b>	<b>112</b>
4.2.1 Méthodes	112
4.2.1.1 Algorithmes FFT et Amitex	113
4.2.1.2 Voxels composites	113
4.2.1.3 Lois d'homogénéisation des voxels composites	114
4.2.2 Optimisation des voxels composites	116
4.2.2.1 Optimisation sur la réponse macroscopique	116
4.2.2.2 Optimisation sur l'évaluation des contraintes normales aux interfaces	121
4.2.2.3 Convergence du solveur FFT	122
<b>4.3 Applications</b>	<b>124</b>
4.3.1 Microstructures périodiques	124
4.3.1.1 Étude de la microstructure cubique	124
4.3.1.2 Comparaison de microstructures périodiques	125
4.3.2 Microstructures aléatoires	127
4.3.2.1 Réponse macroscopique	127
4.3.2.2 Evaluation des contraintes normales aux interfaces	128
<b>4.4 Conclusion</b>	<b>130</b>

---

Ce chapitre porte sur la modélisation du comportement élastique du composite. Une approche par homogénéisation numérique par FFT (Fast Fourier Transform) est proposée. Cette méthode doit nous permettre d'évaluer à la fois les propriétés macroscopiques d'un matériau homogène équivalent en fonction des données microscopiques des composites hétérogènes étudiés (i.e. homogénéisation mécanique) mais aussi la distribution des contraintes locales. Actuellement, aucune étude n'a été menée à l'aide des méthodes FFT sur ce type de matériau et leur aptitude à simuler mécaniquement le comportement de mousses syntactiques demeure une question ouverte. En effet, la faible épaisseur de la coquille des microsphères et le contraste mécanique infini (entre le gaz des microsphères et le verre de la coquille) sont des difficultés importantes pour ce type de simulation. Un des buts de cette étude est de démontrer la capacité des solvers FFT à effectuer de tels calculs, notamment en utilisant et optimisant la méthode de voxels composites. L'utilisation de cette méthode a également rendu possible l'évaluation délicate des contraintes normales à l'interface microsphère/matrice.

Afin de valider les calculs, l'outil de simulation mis en place sera appliqué aux composites AS3+iM30K et nous comparerons les résultats numériques aux résultats expérimentaux obtenus dans le chapitre 3. Les simulations effectuées vont également nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires inaccessibles expérimentalement, telles que les contraintes normales à l'interface microsphère/matrice, qui rendront plus compréhensible le rôle de ces interfaces sur les mécanismes d'endommagement des composites.

Dans ce chapitre, après avoir introduit les concepts de l'homogénéisation mécanique et s'être intéressé à différentes études numériques portant sur les mousses syntactiques, nous verrons quelle stratégie a été mise en place dans notre étude. Dans un premier temps, nous présenterons le générateur de microstructure qui a été développé pour modéliser les composites étudiés. Puis, nous verrons les principes des simulations par FFT. Nous appliquerons ensuite ces outils à des microstructures périodiques et aléatoires représentatives des composites étudiés. Ces travaux ont donné lieu à une publication dans IJSS [39].

## 4.1 Introduction

Afin d'estimer le comportement de matériaux hétérogènes et d'améliorer le caractère prédictif des lois de comportement, l'homogénéisation mécanique consiste à remplacer un milieu hétérogène par un milieu homogène équivalent. Dans cette section, nous allons présenter les principes de l'homogénéisation et nous verrons différentes techniques de détermination du comportement effectif. Cette section n'a pas pour but de faire une présentation exhaustive, mais présentera les principes de base de ce champ de la mécanique, pour plus de détails, le lecteur pourra consulter les références suivantes [24, 238]. Nous verrons ensuite différentes études numériques effectuées sur des mousses syntactiques. Dans un second temps, nous introduirons les différentes étapes mises en place pour générer les microstructures virtuelles représentatives des composites étudiés.

## 4.1.1 L'homogénéisation mécanique

### 4.1.1.1 Principes de l'homogénéisation

L'homogénéisation mécanique consiste à trouver des relations entre une échelle "micro" (i.e. hétérogène) et une échelle "macro" (i.e. homogène) d'un matériau composite. Cette démarche se divise généralement en trois étapes [238] : la représentation, la localisation et l'homogénéisation.

**La représentation :** Cette étape consiste à décrire le matériau à l'échelle microscopique, c'est à dire identifier les différentes phases, leurs propriétés et leurs répartitions. Une fois ces informations identifiées, il faut définir le volume élémentaire à considérer pour que celui-ci soit statistiquement représentatif du milieu vu dans sa globalité. La taille de ce volume doit être supérieure aux dimensions caractéristiques des hétérogénéités afin qu'il contienne suffisamment d'informations pour être statistiquement représentatif du milieu hétérogène et inférieur aux dimensions caractéristiques de l'échelle macroscopique (i.e. celle de la structure à analyser) pour le volume soit un point matériel (i.e. que la géométrie de la structure à analyser n'intervienne pas dans les résultats de l'homogénéisation).

Dans le cas de milieux périodiques, le volume élémentaire représentatif est simplement une cellule de base de l'arrangement périodique. Pour les milieux aléatoires, ce volume doit être déterminé par une étude statistique.

**La localisation :** Cette étape consiste à appliquer au volume élémentaire un chargement macroscopique (i.e. global) et à déterminer les champs microscopiques (i.e. locaux) résultants. Il est alors nécessaire d'imposer des conditions limites sur toute la frontière du volume. Différents types de conditions aux limites peuvent être utilisées. Parmi celles-ci, on peut citer les conditions aux limites en déformation homogène (KUBC<sup>1</sup>), en contrainte homogène (SUBC<sup>2</sup>) ou les conditions périodiques (PBC<sup>3</sup>). Ces trois types de conditions aux limites permettent de vérifier la condition de Hill présentée ultérieurement (équation 4.7).

L'opérateur  $\langle \cdot \rangle_V$  désigne la moyenne volumique sur le volume élémentaire :

$$\langle A \rangle_V = \frac{1}{V} \int_V A dV \quad (4.1)$$

Pour les contraintes homogènes SUBC, il y a égalité entre la moyenne des contraintes microscopiques  $\langle \sigma(x) \rangle_V$  et la contrainte moyenne macroscopique imposée  $\bar{\sigma}$ . En utilisant le théorème de Gauss et l'équation d'équilibre, on montre [21] :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma(x) \cdot n = \bar{\sigma} \cdot n \quad \text{sur } \partial V \\ \text{div}(\sigma(x)) = 0 \quad \text{dans } V \end{array} \right\} \Rightarrow \langle \sigma(x) \rangle_V = \bar{\sigma} \quad (4.2)$$

avec  $V$  le volume élémentaire et  $\partial V$  sa frontière et  $n$  la normale extérieure du domaine.

On obtient un résultat analogue en déformation homogène (KUBC) en imposant une déformation moyenne  $\bar{\epsilon}$  et en utilisant la compatibilité des déformations :

- 
1. Kinematically Uniform Boundary Conditions
  2. Statically Uniform Boundary Conditions
  3. Periodic Boundary Conditions

$$\left. \begin{aligned} u(x) &= \bar{\varepsilon} \cdot x \quad \text{sur } \partial V \\ \varepsilon(x) &= \frac{1}{2}(\text{grad}(u(x)) + \text{grad}(u(x))^T) \end{aligned} \right\} \Rightarrow \langle \varepsilon(x) \rangle_V = \bar{\varepsilon} \quad (4.3)$$

Dans le cas des conditions périodiques (CLP), un déplacement  $u(x)$  est imposé sur les bords du volume tel que :

$$u(x) = \bar{\varepsilon} \cdot x + u'(x) \quad \text{sur } \partial V \quad (4.4)$$

où  $u'(x)$  est un champ de déplacement périodique (i.e. il prend les mêmes valeurs en deux points homologues de  $\partial V$ ). Un vecteur contrainte  $\sigma(x) \cdot x$  anti-périodique est également imposé sur  $\partial V$ . On peut alors vérifier que  $\bar{\varepsilon} = \langle \varepsilon(x) \rangle_V$ .

En théorie, pour un volume élémentaire suffisamment grand, le comportement macroscopique ne dépend pas des conditions limites utilisées. Pour des volumes élémentaires plus petits que le volume élémentaire représentatif, il est démontré en élasticité que les conditions KUBC et SUBC fournissent un encadrement du comportement apparent [59] : KUBC fournit une borne supérieure et SUBC une borne inférieure.

**L'homogénéisation :** L'étape d'homogénéisation consiste à calculer un tenseur d'élasticité apparent (noté  $\mathbb{C}^{app}$ ) du volume élémentaire. Pour cela deux approches sont possibles : l'approche mécanique et l'approche énergétique.

L'approche mécanique définit  $\mathbb{C}^{app}$  comme le tenseur reliant directement la contrainte macroscopique  $\bar{\sigma}$  à la déformation macroscopique  $\bar{\varepsilon}$  :

$$\bar{\sigma} = \mathbb{C}_{méca}^{app} : \bar{\varepsilon} \quad (4.5)$$

L'approche énergétique définit  $\mathbb{C}^{app}$  comme le tenseur reliant la moyenne de l'énergie de déformation microscopique à l'énergie de déformation macroscopique :

$$\left\langle \frac{1}{2} \varepsilon(x) : \mathbb{C}(x) : \varepsilon(x) \right\rangle_V = \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} : \mathbb{C}_{énérg}^{app} : \bar{\varepsilon} \quad (4.6)$$

avec  $\mathbb{C}(x)$  le tenseur des rigidités défini en tout point du volume élémentaire.

Pour que la notion d'homogénéisation ait un sens, ces deux approches doivent être strictement équivalentes. Pour cela, une condition supplémentaire doit être introduite. Cette condition impose l'égalité entre la moyenne du travail microscopique et le travail macroscopique (condition de Hill) :

$$\frac{1}{2} \langle \varepsilon(x) : \sigma(x) \rangle_V = \frac{1}{2} \bar{\varepsilon} : \bar{\sigma} \quad (4.7)$$

Pour que cette condition de Hill soit respectée, il est essentiel d'appliquer des conditions aux limites appropriées. Les trois conditions aux limites présentées précédemment permettent de respecter la condition de Hill.

**Tenseurs de localisation et expression du tenseur d'élasticité apparent :** Les tenseurs de localisation sont des tenseurs d'ordre 4 qui relient les champs microscopiques aux champs macroscopiques. Le tenseur de localisation des déformations, noté  $\mathbb{A}(x)$ , et le tenseur de localisation des contraintes, noté  $\mathbb{B}(x)$ , sont définis de la façon suivante :

$$\varepsilon(x) = \mathbb{A}(x) : \bar{\varepsilon} \quad \text{et} \quad \sigma(x) = \mathbb{B}(x) : \bar{\sigma} \quad (4.8)$$

Grâce à l'introduction de ces tenseurs et si les chargements du volume élémentaire respectent les conditions de Hill, il est possible d'obtenir les relations suivantes [238] :

$$\mathbb{C}^{app} = \langle \mathbb{C}(x) : \mathbb{A}(x) \rangle_V \quad \text{et} \quad \mathbb{S}^{app} = \langle \mathbb{S}(x) : \mathbb{B}(x) \rangle_V \quad (4.9)$$

avec  $\mathbb{S}(x) = \mathbb{C}(x)^{-1}$  le tenseur de souplesse de la loi de comportement local. La simple connaissance de ces tenseurs de localisation permet donc de remonter au comportement apparent du volume élémentaire. La démarche d'homogénéisation mécanique peut être résumée par la figure 4.1.

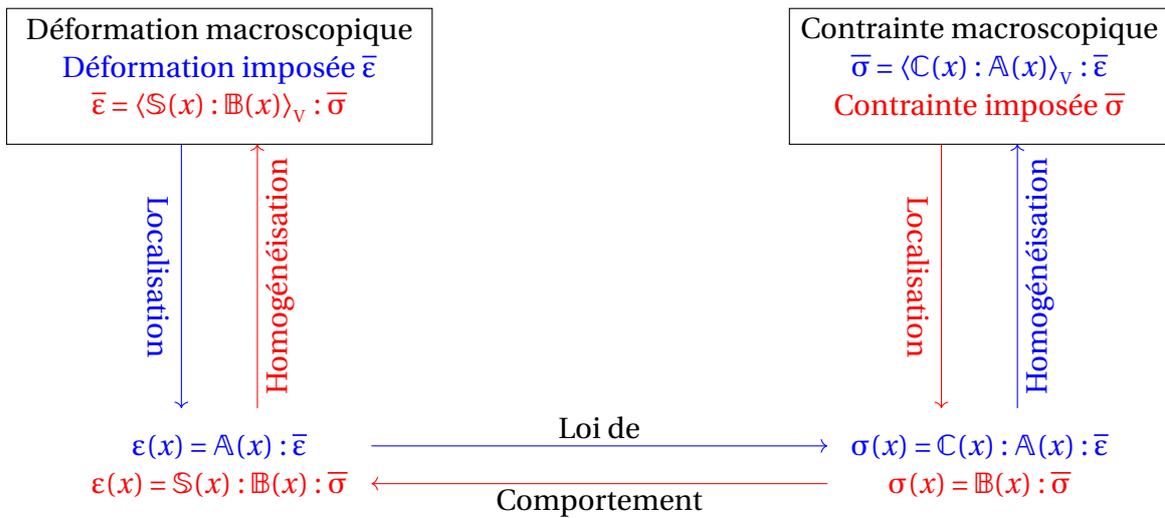


FIGURE 4.1 – Schéma illustrant la méthode de changement d'échelles en mécanique lorsque l'on impose la déformation macroscopique (trajet bleu) ou la contrainte macroscopique (trajet rouge) [59].

Dans le cas d'une évaluation numérique de  $\mathbb{C}^{app}$ , le comportement effectif pourra être obtenu par une moyenne de  $\mathbb{C}^{app}$  sur des volumes de taille suffisante.

#### 4.1.1.2 Techniques analytiques de détermination du comportement élastique linéaire effectif

En élasticité linéaire, pour certaines microstructures simples, il est possible de calculer analytiquement une expression des tenseurs de localisation. Par exemple, Eshelby a résolu le problème de l'équilibre mécanique d'une inclusion de forme ellipsoïdale, plongée dans une matrice infinie possédant les mêmes propriétés mécaniques que la matrice et soumise à une déformation libre. A partir de ses résultats, il a pu étendre ce modèle au problème de l'hétérogénéité en considérant cette fois-ci une inclusion sans déformation libre, plongée dans une matrice infinie de rigidité différente, qui est soumise à une déformation homogène sur son contour [76].

A partir de ce problème de l'hétérogénéité, différents modèles de changement d'échelles ont été dérivés. On peut ainsi citer les schémas des "distributions diluées", "auto-cohérent", "Ponte Castaneda et Willis (PCW)" ou, encore, "l'estimation de Mori et Tanaka" [59, 105].

Parmi les schémas auto-cohérents, on s'intéresse plus particulièrement au modèle "(n+1) phases" [95]. Ce modèle établit une solution semi-analytique du problème d'une sphère à n couches concentriques plongées dans un milieu infini (phase n+1) où chacune des phases possède un comportement isotrope. Cette solution est alors utilisée pour estimer le comportement effectif d'un composite constitué d'inclusions à (n-1) couches dispersées dans une matrice, en considérant le milieu infini comme le milieu homogène équivalent recherché et où la n<sup>ième</sup> représente la matrice [59]. Son principe est illustré par la figure 4.2.

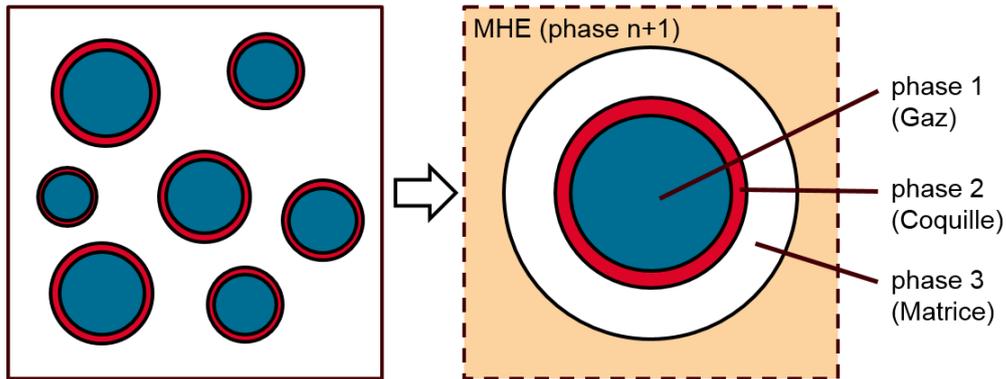


FIGURE 4.2 – Illustration du principe du modèle auto-cohérent (n+1) phases, avec n=3 (MHE : milieu homogène équivalent)

Ce modèle d'homogénéisation analytique semble être le mieux adapté à décrire les matériaux étudiés et notamment la présence d'inclusions "composites" (gaz + coquille de verre). Toutefois, il impose également une distance de répulsion entre les microsphères (distance imposée par la couche de matrice).

En parallèle à la recherche d'estimation du comportement effectif, une approche complémentaire consiste à déterminer un encadrement des propriétés effectives de milieux hétérogènes. Pour cela, il est possible d'utiliser les bornes de Voigt et Reuss (cf. section 4.2.1.3) ou les bornes d'Hashin et Shtrikman [92].

#### 4.1.1.3 Simulation des mousses syntactiques

Le développement d'une modélisation multi-échelle est important pour comprendre la relation entre la microstructure et le comportement des mousses syntactiques. À cette fin, la modélisation fournit une estimation du comportement effectif ainsi qu'une description des contraintes et des contraintes locales. D'une part, les modèles d'homogénéisation analytique [166, 101, 210, 149, 150] basés sur une description réduite de la microstructure, sont efficaces mais ils sont limités à des microstructures assez simples, leur extension à un comportement non linéaire n'est pas simple et ils ne fournissent qu'une description réduite des quantités locales (moyenne de phase dans la plupart des cas). D'autre part, les simulations numériques basées sur une description directe de la microstructure sont beaucoup plus coûteuses mais fournissent tous les champs de quantités locales calculables avec un comportement non linéaire. De nombreuses études utilisent la méthode des éléments finis (FEM) pour simuler le comportement thermique [130], le comportement élastique et les limites élastiques de microstructures périodiques [201] et

aléatoires [151], les effets d'agrégation des particules et du taux de charge sur les propriétés de traction [234, 242] des mousses syntactiques. D'autres études se concentrent sur l'endommagement des mousses syntactiques [16, 204], en particulier en considérant la rupture des microsphères [175] ou la décohésion entre matrice polymère et les microsphères [47].

L'un des phénomènes gouvernant les propriétés mécaniques des mousses syntactiques est la décohésion entre les microsphères et la matrice au niveau de l'interface. Pour cela, une attention particulière est accordée à la distribution des contraintes normales aux interfaces. Plusieurs auteurs ont déjà étudié ces contraintes dans différents matériaux composites. Pour les composites unidirectionnels, les études [97, 154, 169] ont montré que la distance entre les fibres et leur alignement avec la direction de la charge influencent considérablement le niveau des contraintes interfaciales. Lin Weng [226] s'est intéressé à la taille et à la morphologie des particules (particules sphériques ou cubiques) sur les dommages à l'interface et les transferts de contraintes entre les charges et la matrice à l'aide d'un modèle par éléments finis 3D. D'autres études numériques sur les contraintes interfaciales dans les mousses syntaxiques métalliques ont mis en évidence des phénomènes micromécaniques, responsables de la résistance interfaciale et des mécanismes d'endommagement du composite [159], et ont permis d'étudier la répartition des contraintes et des champs de déformation autour des particules [188].

Jusqu'ici, aucune étude n'a été menée à l'aide de méthodes FFT et leur aptitude à simuler ce type de microstructure demeurerait une question ouverte.

#### 4.1.2 Génération d'une microstructure virtuelle

Afin de réaliser une étude sur des microstructures proches des microstructures réelles des composites mis en oeuvre, un générateur de microstructures virtuelles est développé. Ce générateur s'appuie sur les résultats des caractérisations expérimentales effectuées précédemment. Nous vérifions également que les microstructures générées sont bien statistiquement équivalentes aux microstructures des composites fabriqués à l'aide des descripteurs de microstructures vus au chapitre 2.3.2.2.

##### 4.1.2.1 Procédés de génération de microstructures aléatoires

Pour caractériser les propriétés mécaniques et le comportement de matériaux composites, des échantillons sont généralement fabriqués et testés en laboratoire. Ce travail de laboratoire est long et coûteux parce qu'il nécessite la fabrication physique des matériaux, des essais multiples et des équipements parfois complexes et coûteux. Par conséquent, des approches de modélisation de microstructures virtuelles peuvent grandement réduire le coût et le temps d'études. La modélisation de microstructures virtuelles est un moyen approprié pour prédire le comportement mécanique des composites en fonction de la caractérisation des différents constituants du mélange et de leurs interactions. Afin de valider la démarche de modélisation, il convient de l'appliquer à des microstructures virtuelles, et pour cela, il est nécessaire que les microstructures virtuelles soient représentatives statistiquement des microstructures réelles étudiées. Dans cette étude, l'objectif est de générer des échantillons numériques de microstructure de composites constitués d'inclusions sphériques creuses de diamètres suivant la granulométrie décrite sur la figure 1.16 et d'épaisseur définie par l'équation mise en lumière sur la figure 1.17, dispersées aléatoirement dans une matrice, et dont la fraction volumique peut varier de 0 à 50 %.

La plupart des générateurs de microstructures aléatoires se basent sur le processus ponctuel de Poisson. Ce processus consiste à tirer aléatoirement selon une loi uniforme les coordonnées de points. Il est bien adapté aux structures aléatoires et isotropes [110]. Ensuite à partir de ces points générés aléatoirement, il est possible d'effectuer une germination virtuelle d'un grain primaire aléatoire dont la forme est connue (polyèdre, sphère, etc...). Cette méthode de génération de microstructure est connue sous le nom de Schéma Booléen. Dans ce modèle, il peut y avoir interpénétration des grains entre eux.

Le modèle RSA (Random Sequential Adsorption) est une méthode de type Monte-Carlo, qui consiste à placer les particules les unes après les autres dans un volume fixe (un cube par exemple), jusqu'à obtenir la concentration de particules souhaitée, en tirant les coordonnées de leurs centres de manière aléatoire (selon une loi uniforme). À chaque tirage d'une nouvelle particule, on vérifie la condition de non interpénétration avec les particules précédemment placées. En cas d'interpénétration, le tirage est exclu et une nouvelle particule est tirée. Chaque particule placée correctement est définitivement acceptée et sa position est fixée. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et semble la plus naturelle pour générer une distribution aléatoire de sphères dures sans formation d'amas de particules [155]. Pour une répartition de diamètre uniforme et en supposant le volume de la microstructure très grande devant la taille des particules, il est possible d'atteindre, en 1D, la fraction linéique limite de 74,76 % (valeur calculée analytiquement), en 2D, la fraction surfacique limite de 54,7 % (estimée numériquement) et, en 3D, les fractions volumiques limites ne dépassent pas 40 % (estimées numériquement) [243]. Cependant, ces limites peuvent être largement dépassées pour des distributions de microsphères non homogènes en prenant soin de placer les sphères les plus grosses en premier.

Afin de dépasser ces limites de fractions volumiques, le modèle RSA peut être modifié en effectuant un "compactage" d'un nuage de points obtenu par le modèle RSA pour une fraction volumique faible, puis un réarrangement aléatoire des particules ne respectant plus la condition de non interpénétration. En répétant ces étapes de compactage et de réarrangements aléatoires, il est possible d'atteindre des fractions volumiques supérieures à 60 % [203].

Il existe également des modèles qui définissent les positions des particules non pas de manière séquentielle mais en utilisant des méthodes de réarrangements collectifs. Le principe de ces méthodes est la génération aléatoire initiale de toutes les positions des particules puis le réarrangement des particules pour supprimer les chevauchements [111, 48]. Cependant, dans le cadre de cette étude, les limites du modèle RSA n'ont pas été atteintes et il n'a pas été nécessaire d'avoir recours à ces modèles plus complexes.

#### 4.1.2.2 Approche proposée

Dans notre approche, les microstructures générées sont constituées d'un ensemble de sphères ayant la même dispersion de diamètres que les microsphères iM30K. Pour cela, le générateur de microstructures mis en place procède en deux étapes : la génération des microsphères virtuelles puis leur positionnement dans le volume de la microstructure.

**Génération des microsphères virtuelles :** Un nombre désiré de diamètres est tiré au hasard sur la base de la distribution caractérisée expérimentalement (figure 1.16).

Pour cela, dans un premier temps, la fonction de densité de probabilité des diamètres est calculée et interpolée<sup>4</sup> à partir des données mesurées (figure 4.3 gauche). La fonction de densité cumulée est ensuite calculée. Les diamètres aléatoires sont alors les antécédents de nombres, tirés aléatoirement dans une distribution uniforme entre 0 et 1, par la fonction de densité cumulée (figure 4.3 droite).

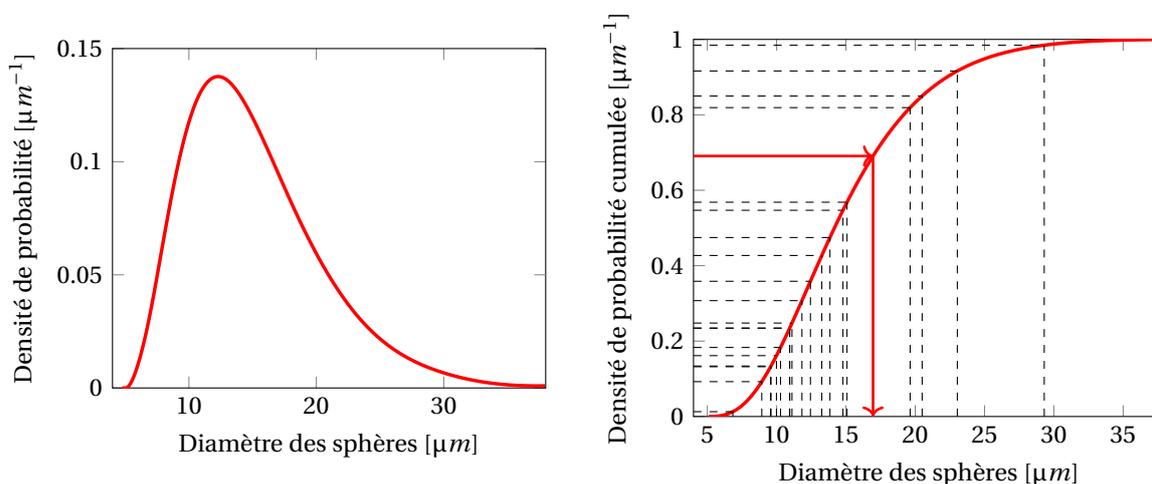


FIGURE 4.3 – Méthode de génération des diamètres à partir d'une distribution mesurée (N=20)

L'épaisseur de chaque coquille est ensuite calculée à partir de la relation linéaire reliant l'épaisseur de la coquille et le diamètre des microsphères mesurées (figure 1.17).

**Dispersion des microsphères :** La taille de la boîte de simulation est ajustée en fonction du taux de charge désiré et les microsphères sont dispersées, de la plus grosse à la plus petite, dans cette boîte de simulation selon un modèle RSA. Ce modèle génère donc des microstructures où les microsphères sont non chevauchantes et réparties de façon homogène dans l'espace (sans agrégats). Avec la distribution de diamètre utilisée, ce modèle peut facilement atteindre des fractions de volume supérieures à 50 %. Il convient de noter que le modèle RSA est utilisé avec des conditions limites périodiques afin de générer des microstructures périodiques. Enfin, il faut souligner que le modèle RSA est appliqué sans imposer de distance minimale entre les sphères (distance de répulsion), certaines microsphères peuvent donc être en quasi-contact.

Les microstructures générées sont présentées sur la figure 4.4.

#### 4.1.2.3 Validation des microstructures générées

Afin de vérifier que les microstructures générées virtuellement sont bien statistiquement équivalentes aux microstructures réelles des composites, les descripteurs de microstructure présentés et utilisés au chapitre 2.3.2.2 sont appliqués à une microstructure virtuelle comparable aux échantillons étudiés précédemment. Pour cela, le générateur mis en place

4. Fonction Octave interp1 avec la méthode Spline.

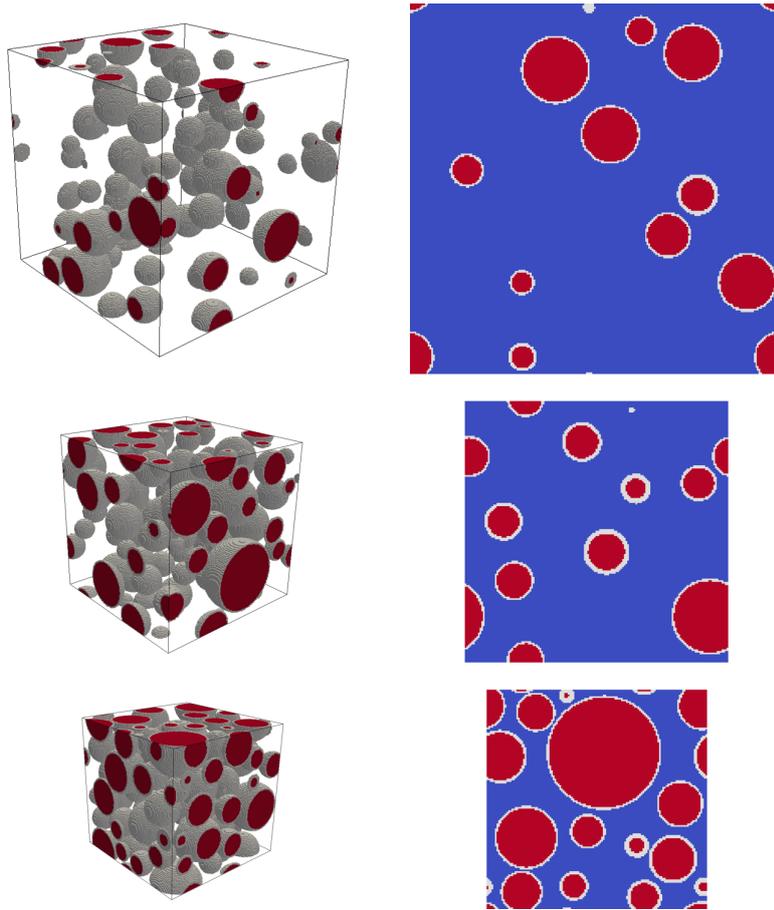


FIGURE 4.4 – (gauche) Vues 3D et (droite) coupes 2D de microstructures virtuelles de 64 microsphères avec des fractions volumiques de (haut) 10 %, (centre) 30 % et (bas) 50 %.

est utilisé pour générer une microstructure de 28512 microsphères avec une fraction volumique de 0,332 (i.e. identique aux valeurs mesurées sur l'échantillon AS3+30iM30K). Ensuite les descripteurs sont appliqués sur cette microstructure. Les résultats sont présentés dans la figure 4.5.

Les densités de probabilité des descripteurs du premier et du second ordre obtenues sur la microstructure virtuelle et les microstructures réelles sont très proches. On peut donc affirmer que le générateur mis en place permet de générer des microstructures virtuelles statistiquement représentatives de celles des composites étudiés, à la fois à une échelle locale (i.e. tailles et distances entre les microsphères) et à une échelle plus large (distribution spatiale des microsphères).

#### 4.1.2.4 Propriétés locales des microstructures

Les constantes élastiques utilisées dans les simulations (sauf certains cas où d'autres propriétés sont clairement explicitées) pour chaque phase du composite sont détaillées dans le tableau 4.1. Les propriétés de la matrice sont déterminées par les mesures présentées dans la section 3.2. Les propriétés du verre utilisé sont celles d'un verre classique [182].

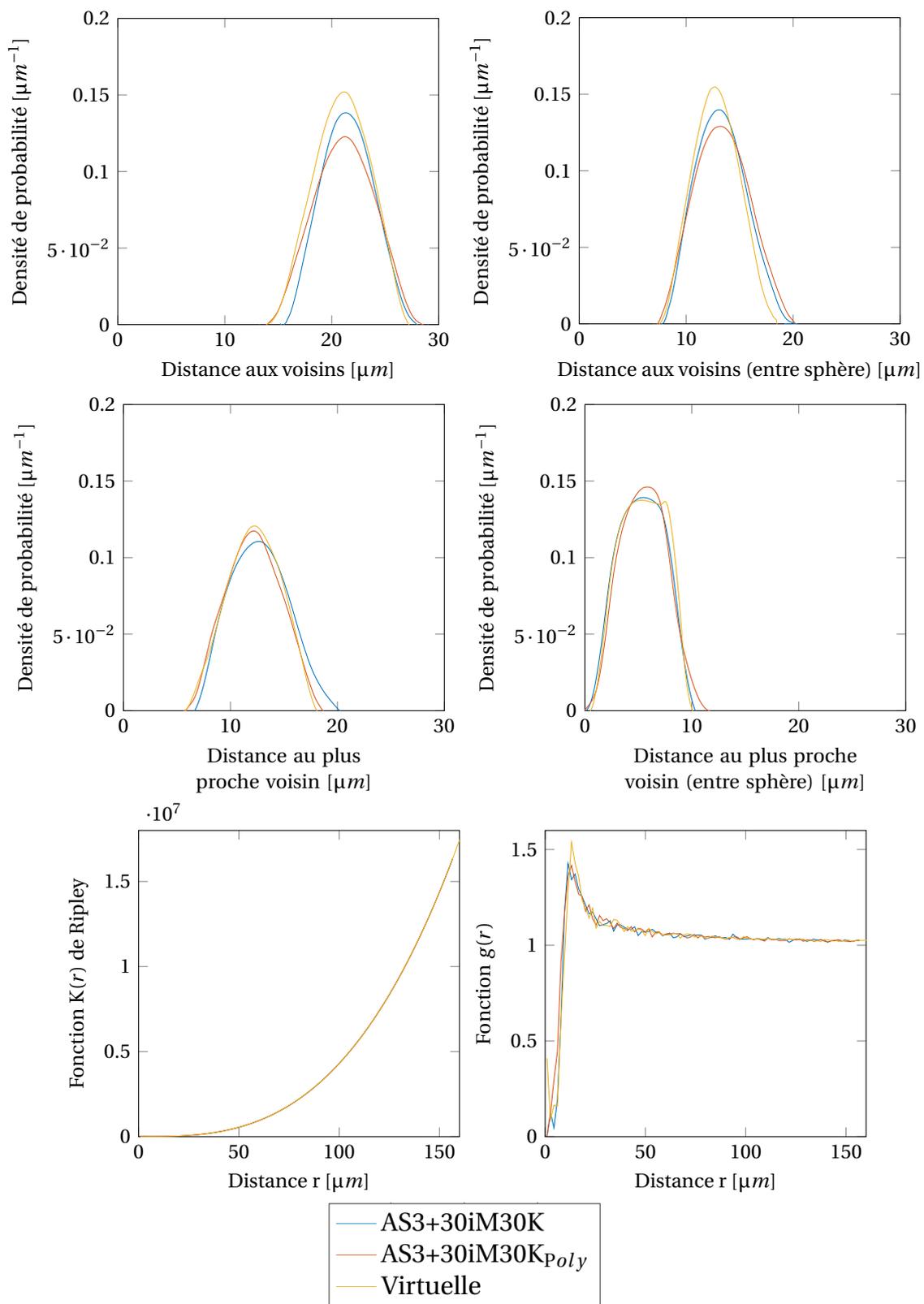


FIGURE 4.5 – Descripteurs statistiques du premier et second ordre pour les composites AS3+30iM30K, AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> et les microstructures virtuelles

	Matrice	Coquille	Gaz
E (MPa)	1100	69000	0
$\nu$	0.40	0.28	0.00

TABLEAU 4.1 – Propriétés des matériaux utilisées pour l’analyse numérique

## 4.2 Simulations FFT

En utilisant des solveurs FEM standards, le principal inconvénient est le temps de calcul qui explose avec le nombre de noeuds, limitant les simulations en terme de taille de volume et/ou de raffinement du maillage. À l’inverse, les solveurs FFT [163], développés pour simuler le comportement de matériaux hétérogènes, se sont avérés plus efficaces que la FEM dans divers cas [186, 195]. De plus, ils sont parallélisables de manière efficace [43, 44] afin que des simulations à grandes échelles puissent être réalisées et ainsi permettent de repousser les limites observées avec les solveurs FEM. Cependant, leur application aux mousses syntactiques pour estimer à la fois le comportement moyen et la distribution de contraintes aux interfaces n’a encore jamais été entreprise et présente différentes difficultés potentielles. Tout d’abord, le composite présente des contrastes mécaniques très élevés (infinis entre le gaz et la coquille de verre et 63 (=69000/1100) entre la coquille de verre et la matrice polymère), ce qui pourrait induire des oscillations parasites [79] sur les champs et des problèmes de convergence de l’algorithme itératif [163]. Ensuite, la méthode utilise une grille 3D avec un raffinement de maillage uniforme, la fine épaisseur des microsphères pourrait nécessiter une résolution spatiale trop importante pour atteindre des résultats convergés. Enfin, l’utilisation de méthodes basées sur une grille pour l’évaluation des contraintes normales interfaciales ne semble à première vue pas très bien adaptée. Par conséquent, l’objectif principal de cette étude est d’atténuer ces problèmes afin de tirer parti du grand potentiel des solveurs FFT pour la simulation des mousses syntactiques.

Une méthode pertinente permettant de répondre à ces questions est l’utilisation de voxels composites, proposée en élasticité linéaire [114, 79] et étendue aux comportements non linéaires [148, 115]. Elle consiste à utiliser une loi d’homogénéisation pour calculer le comportement mécanique équivalent des voxels traversés par au moins une interface. La méthode et son application aux composites étudiés sont présentées dans la section 4.2.1.2. Une optimisation est proposée dans la section 4.2.2 afin de simuler efficacement la réponse élastique des composites. Il est démontré que si les voxels composites sont intéressants pour réduire la taille du problème en considérant le comportement moyen, ils sont essentiels pour l’évaluation des contraintes normales aux interfaces. À noter que l’étude se limite à l’élasticité linéaire. Des simulations de microstructures périodiques et aléatoires sont ensuite effectuées et comparées avec succès avec les résultats expérimentaux dans la section 4.3. Enfin, une description statistique originale des contraintes normales interfaciales est proposée, rassemblant les résultats obtenus sur un grand nombre de sphères.

### 4.2.1 Méthodes

Les simulations numériques sont effectuées avec un solveur FFT massivement parallèle, AMITEX [7]. Nous verrons dans cette partie les principaux schémas numériques utilisés par ce solveur. Nous décrirons ensuite le principe de la méthode des voxels composites et

nous détaillerons les différentes lois d'homogénéisation proposées : Voigt, Reuss et Laminate (i.e. stratifié).

#### 4.2.1.1 Algorithmes FFT et Amitex

Le solveur FFT AMITEX [7] utilise le schéma FFT [163] dérivé de l'introduction d'un terme de polarisation  $\tau(x) = (\mathbb{C}(x) - \mathbb{C}_0) : \varepsilon(x)$ , où  $\mathbb{C}(x)$  et  $\mathbb{C}_0$  sont les tenseurs de rigidité locaux (hétérogènes) et de référence (uniforme) respectivement, et  $\varepsilon$  est le tenseur de déformation local. Pour un champ de polarisation donné  $\tau$ , le champ de déformation est évalué en appliquant l'opérateur de Green au champ de polarisation  $\tau(x) : \varepsilon(x) = -\Gamma_0 * \tau(x) + \bar{\varepsilon}$ , avec  $\bar{\varepsilon}$  la déformation moyenne appliquée au domaine considéré. Ce champ de déformation est utilisé pour évaluer une nouvelle polarisation qui permet d'évaluer un nouveau champ de déformation en appliquant l'opérateur de Green et ainsi de suite jusqu'à atteindre les critères de convergence désirés. Ceci définit un algorithme de point fixe. Dans l'espace de Fourier, l'opération de convolution (application de l'opérateur de Green) devient un simple produit tensoriel local. L'opérateur utilisé dans le code AMITEX est un opérateur de Green discret modifié tel que décrit dans [69]. Une technique d'accélération de convergence est appliquée à l'algorithme de point fixe FFT. Il correspond à l'accélération d'Anderson décrite par Chen [43] et peut être appliqué à l'élasticité linéaire ainsi qu'aux comportements non linéaires complexes.

L'utilisation conjointe de l'opérateur Green modifié et de la technique d'accélération de convergence permet de mener des simulations avec des contrastes mécaniques infinis, et ce de manière relativement efficace (nombre d'itération à convergence raisonnable).

#### 4.2.1.2 Voxels composites

Dans les simulations FFT classiques (sans voxels composites), les propriétés de chaque voxel sont égales aux propriétés de la phase présente au centre du voxel. Cette répartition des propriétés est évidente lorsque le voxel se compose d'une seule phase, mais dans le cas de voxels traversés par une interface (i.e. des voxels constitués de plusieurs phases), elle consiste à une approximation assez forte. C'est pourquoi dans les cas de microstructures complexes, une discrétisation très fine peut être nécessaire et donc impliquer de longs temps de calcul. Pour pallier ce problème, la méthode des voxels composites consiste à évaluer les propriétés d'un voxel composite à partir d'une des lois d'homogénéisation présentées dans la section suivante (4.2.1.3). Ainsi, dans un premier temps, les voxels composites doivent être identifiés et caractérisés : les fractions volumiques des phases et le vecteur normal de l'interface doivent être évalués.

Les microsphères sont modélisées par deux sphères concentriques (i.e. épaisseur constante sur une même microsphère). L'évaluation de l'intersection géométrique exacte entre une sphère et un voxel (i.e. un cube) n'est pas trivial. Une méthode simplifiée est donc proposée pour identifier et caractériser les voxels composites (cf. figure 4.6). Un voxel est considéré comme composite si la sphère circonscrite du voxel croise une (ou plusieurs) sphères (représentant les limites d'une coquille de microsphère). Les fractions volumiques de chaque phase dans le voxel sont alors évaluées à partir du volume des intersections des sphères. La normale de l'interface est approximée par la direction reliant le centre de la microsphère au centre du voxel.

On distingue alors trois types de voxels composites : les voxels biphasés constitués de

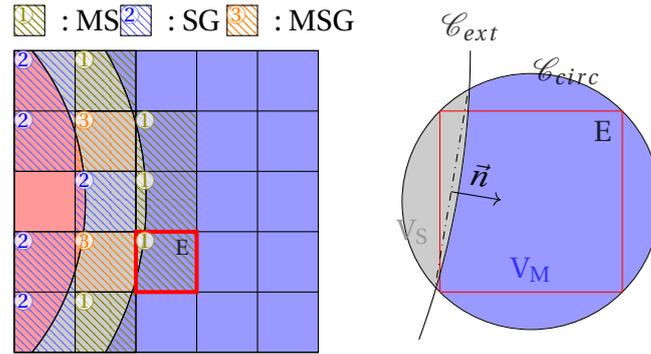


FIGURE 4.6 – Identification des voxels composites et approximation des fractions volumiques et du vecteur normal à l'interface

matrice et coquille (MS) (S pour Shell) ou de coquille et gaz (SG) et les voxels triphasés constitués de matrice, coquille et gaz (MSG). On peut remarquer que lorsque la résolution devient suffisamment fine, les voxels triphasés disparaissent. Cette limite est atteinte si la diagonale du voxel est inférieure à l'épaisseur de la coquille.

Dans le cas de microstructures aléatoires, deux microsphères proches peuvent être comprises dans le même voxel. La définition des propriétés du voxel composite se fait alors comme suit : les fractions volumiques des différentes phases sont évaluées selon la procédure introduite ci-dessus (figure 4.6). Cependant, cette procédure fournit deux vecteurs normaux orientés du centre voxel vers le centre de chaque microsphère. Considérant que la taille du voxel est assez petite par rapport aux diamètres de sphère, ces vecteurs sont presque colinéaires, de sorte que le vecteur normal unique requis pour la règle d'homogénéisation Laminare (stratifié) est approché par le vecteur normal moyen, pondéré par le taux de verre :  $n = f_1 n_1 - f_2 n_2$  avec  $n_i$  les vecteurs normaux de microsphère calculés comme précédemment et  $f_i$  les fractions volumiques de verre, de chaque microsphère, dans le voxel composite.

Plus tard, la résolution est définie comme le rapport entre l'épaisseur des coquilles et la taille des voxels, ce qui représente le nombre de voxels dans l'épaisseur de coquille de la microsphère. Par exemple, la résolution de la figure 4.6 est de 1 puisque la taille d'un voxel est égale à l'épaisseur de la coquille. On peut remarquer que si  $a$  est la taille voxel,  $\sqrt{3}a \approx 1,73a$  est la diagonale d'un voxel, et si cette valeur est plus petite que l'épaisseur de la coquille, alors les voxels composites triples ne peuvent plus exister. Pour des résolutions supérieures à 1,73 il y a donc absence de voxel triple.

#### 4.2.1.3 Lois d'homogénéisation des voxels composites

Une fois les voxels composites caractérisés, une loi d'homogénéisation doit être choisie pour calculer les propriétés effectives du voxel. Dans AMITEX, trois lois d'homogénéisation ont été mises en place : Voigt, Reuss et Laminare. Ces lois sont utilisées pour calculer le tenseur élastique effectif  $\mathbb{C}$  à partir des fractions volumiques des  $N$  phases  $f_i$  et des propriétés élastiques de chaque phase  $\mathbb{C}_i$ .

La loi de Voigt suppose une déformation homogène au sein de toutes les phases. Il s'agit d'une borne supérieure (rigide) pour les propriétés élastiques effectives. La loi de Reuss

suppose une contrainte homogène dans toutes les phases. C'est une borne inférieure [24]. La figure 4.7 donne une schématisation des modèles d'homogénéisation de Voigt et Reuss. Les tenseurs de rigidité effectifs correspondants sont donnés par :

$$\mathbb{C}^{Voigt} = \sum_{i=1}^{Nphase} f_i \mathbb{C}_i \quad (4.10)$$

$$\mathbb{C}^{Reuss} = \left( \sum_{i=1}^{Nphase} f_i \mathbb{C}_i^{-1} \right)^{-1} \quad (4.11)$$

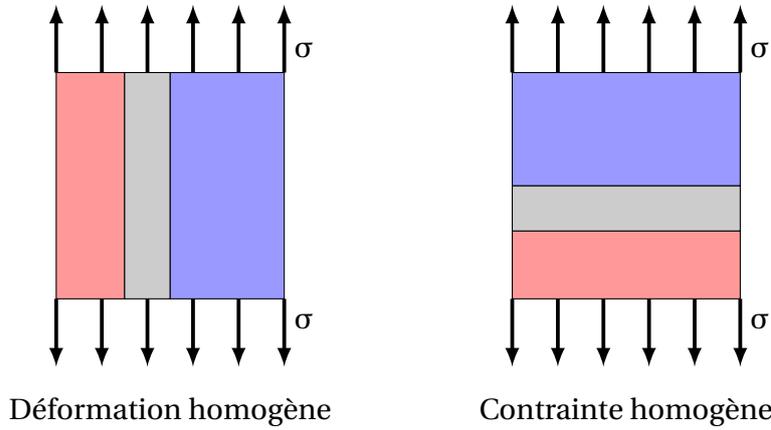


FIGURE 4.7 – Schématisation des modèles d'homogénéisation de Voigt (gauche) et Reuss (droite)

En plus de ces bornes supérieure et inférieure, la loi d'homogénéisation Laminate (stratifiée) est proposée [67]. Elle fournit la solution exacte pour un matériau stratifié infini. Ce modèle d'homogénéisation est basé sur une décomposition des tenseurs du second ordre dans le plan et hors du plan (figure 4.8). Les contraintes et les déformations sont considérées constantes par phase. Les conditions d'équilibre et de compatibilité sont satisfaites par la continuité de la contrainte hors plan ( $\sigma^{OP}$ ) et de la déformation dans le plan ( $\varepsilon^P$ ). L'ensemble d'équations correspondant est donné ci-dessous, où l'opérateur  $\tilde{x} = \sum f_i x_i$  :

$$\begin{cases} \sigma_i^{OP} = \tilde{\sigma}^{OP} & i = 1..Nphases \\ \varepsilon_i^P = \tilde{\varepsilon}^P & i = 1..Nphases \\ \sigma_i = \mathbb{C}_i \varepsilon_i & i = 1..Nphases \end{cases} \quad (4.12)$$

La résolution de cet ensemble d'équations conduit à la définition du tenseur de rigidité homogénéisé. En pratique  $\varepsilon_i$  sont les inconnues, l'équation 4.12.2 détermine directement  $\varepsilon_i^P$ , et l'injection 4.12.3 en 4.12.1 fournit un système linéaire  $3 \times Nphases$  inconnues où  $\varepsilon_i^{OP}$  sont les inconnues.

Lorsque les propriétés de l'une des phases sont nulles, si le matériau modèle est sollicité en traction dans la même direction que la normale  $\vec{n}$ , alors les déformations seront infinies. Pour toutes sollicitations dans une autre direction, les déformations ne seront pas infinies. Le tenseur de rigidité homogénéisé présentera donc une anisotropie infinie. Pour limiter ce problème, et permettre l'utilisation de la loi Laminate et Reuss dans notre étude, les propriétés de la phase Gaz utilisées dans les lois d'homogénéisation ne seront

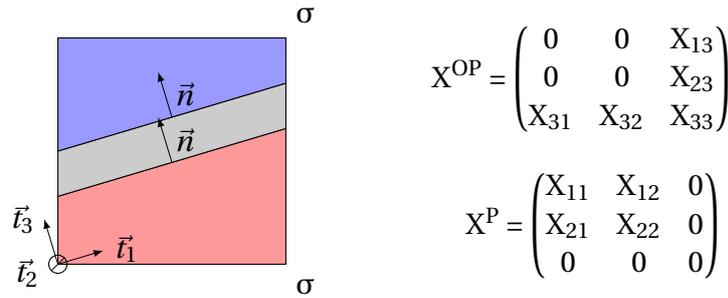


FIGURE 4.8 – Schématisation des modèles d'homogénéisation Laminate et définition des parties dans le plan et hors plan d'un tenseur

pas considérées comme parfaitement nulles, elles seront fixées à  $E = 6,9 \text{ MPa}$  et  $\nu = 0,28$ . Pour les voxels non composites constitués à 100 % de gaz, les propriétés resteront parfaitement nulles.

## 4.2.2 Optimisation des voxels composites

Une fois les voxels composites identifiés et caractérisés, on souhaite ici : premièrement, optimiser la combinaison des lois d'homogénéisation (i.e. une loi d'homogénéisation, Voigt, Reuss ou Laminate, par type de voxel composite MS, SG, et MSG), et deuxièmement, démontrer le potentiel des méthodes FFT, dotées de voxels composites, pour évaluer les contraintes normales à l'interface microsphère/matrice.

### 4.2.2.1 Optimisation sur la réponse macroscopique

L'optimisation de la combinaison de lois d'homogénéisation est effectuée sur une microstructure simple consistant en une seule microsphère avec une fraction volumique de 0,3 et un rapport épaisseur/rayon de 0,1, représentatif des microsphères iM30K. En raison des conditions limites périodiques, le matériau virtuel a une symétrie cubique simple. Le PP est utilisé comme matrice de référence et afin d'explorer diverses matrices thermoplastiques possibles, des propriétés élastiques 10 fois plus rigides et 10 fois plus souples sont également considérés. Les modules Young correspondants sont 110, 1100 et 11000 MPa et les contrastes élastiques par rapport au module Young du verre sont respectivement 630, 63 et 6,3. Le chargement mécanique est un tenseur de contrainte moyen uniaxial et la réponse macroscopique analysée est le tenseur de déformation moyen simulé. La qualité d'une simulation est estimée par l'erreur relative sur la déformation moyenne :

$$Err_{\bar{\varepsilon}} = \frac{\|\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}^\infty\|_2}{\|\bar{\varepsilon}^\infty\|_2} \quad (4.13)$$

Avec :

$$\|X\|_2 = \sqrt{X : X} = \sqrt{\sum_{i,j} X_{ij}^2} \quad (4.14)$$

Pour une simulation donnée,  $\bar{\varepsilon}$  est le tenseur de déformation moyen et  $\bar{\varepsilon}^\infty$  est obtenu à partir d'une simulation sans voxels composites mais avec une résolution spatiale suffisamment élevée (épaisseur de la coquille / taille voxel de 6) pour atteindre la convergence (voir les courbes noires sur les figures 4.9, 4.10 et 4.11).

Il apparaît clairement que la convergence des simulations sans voxels composites (figures 4.9, 4.10 et 4.11 – courbes noires) est plus lente (erreur inférieure à 0.1 atteinte pour des résolutions de 0,75, 1,75 et 2 avec  $E - Mat = 11000, 1100$  et 110 respectivement) lorsque le contraste matrice/coquille augmente (i.e. lorsque la rigidité de la matrice diminue). Pour le contraste le plus élevé (figure 4.9-A, lignes solides rouges et bleues), l'utilisation de voxels composites et particulièrement de voxels composites triples, permet d'obtenir une estimation précise de la solution avec moins d'un voxel dans la coquille de verre (erreur de 1 % pour une épaisseur de coquille / taille voxel de 0,7). De plus, pour les trois contrastes, il y a toujours une combinaison de lois d'homogénéisation qui améliore la convergence.

Dans les figures 4.9, 4.10 et 4.11, il apparaît clairement que : premièrement, la loi d'homogénéisation Reuss (courbes vertes) n'est pas adaptée aux voxels composites coquille/gaz (SG) car les erreurs calculées sont même supérieures aux calculs sans voxels composites, et deuxièmement, la loi d'homogénéisation Laminate est la plus appropriée pour les voxels composites Matrice/Coquille (MS) (comparaison des graphiques A-D-G avec B-E-H et C-F-I, sans tenir compte des courbes vertes). Dans ce cas, sur les graphiques A-D-G, en considérant uniquement les résolutions spatiales inférieures à 1,73 (cf. section 4.2.1.2) pour laquelle les voxels triples (MSG) existe, la loi d'homogénéisation de Reuss n'est pas adaptée à ces voxels triples (voir lignes pointillées). Parmi les combinaisons restantes, la combinaison complète Laminate (lignes rouges solides) est globalement bien adaptée aux trois contrastes élastiques. Par ailleurs, dans notre cas spécifique (figure 4.10-D pour  $E_{mat} = 1100$  MPa), la solution (MS : Laminate, SG : Voigt, MSG : Laminate) est le meilleur choix. Ces combinaisons seront nos deux choix retenus pour la suite de l'étude. Pour améliorer la lecture des données, un affichage en histogrammes des résultats pour ces cas spécifiques est proposé dans l'annexe A.

Il est intéressant de noter que, bien que la combinaison complète Laminate semble tout à fait naturelle, elle donne des résultats très satisfaisants, mais n'est pas la meilleure combinaison enregistrée. Les meilleurs résultats sont obtenus en utilisant l'approximation Voigt pour les voxels composites SG. Si l'explication de ce résultat contre-intuitif n'est pas encore claire, elle peut être liée au contraste élastique infini observé dans les voxels composites SG. En fait, un tel contraste infini combiné avec la loi d'homogénéisation Laminate induit un comportement infiniment anisotrope (cf. section 4.2.1.3), qui est susceptible d'être mal adapté aux simulations FFT. D'un point de vue pratique la conclusion suivante peut être tirée, en présence de contrastes infinis, les lois d'homogénéisation isotrope telles que Voigt ou Reuss sont à préconiser et la loi Laminate, conduisant à une anisotropie infinie est à éviter.

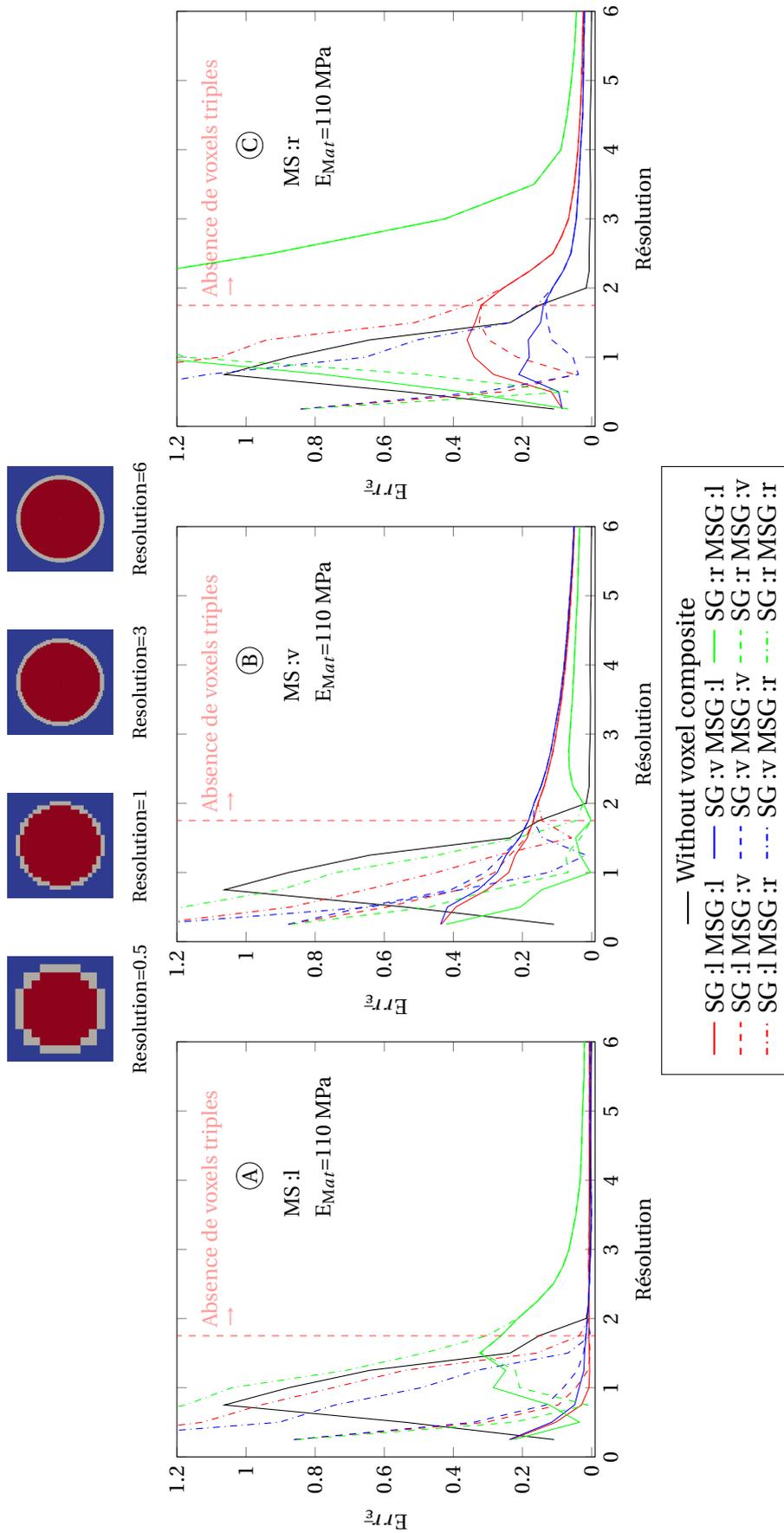


FIGURE 4.9 – Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour  $E_{mat}=110$  MPa ( $\nu=0,3$ ,  $E_{shell}=69000$  MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminare, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation.

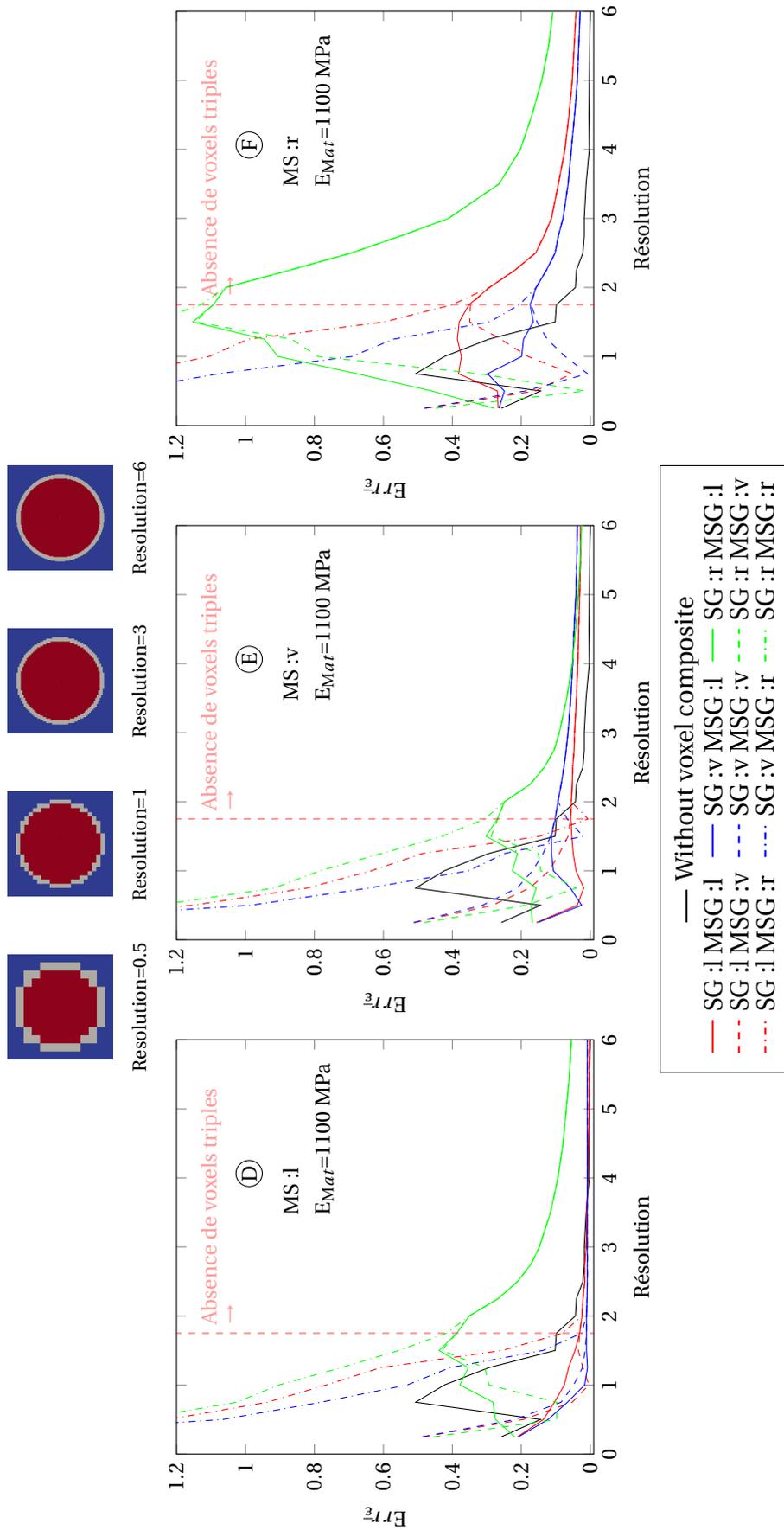


FIGURE 4.10 – Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour  $E_{mat} = 1100$  MPa ( $\hat{\nu} = 0,3$ ,  $E_{shell} = 69000$  MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminare, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation.

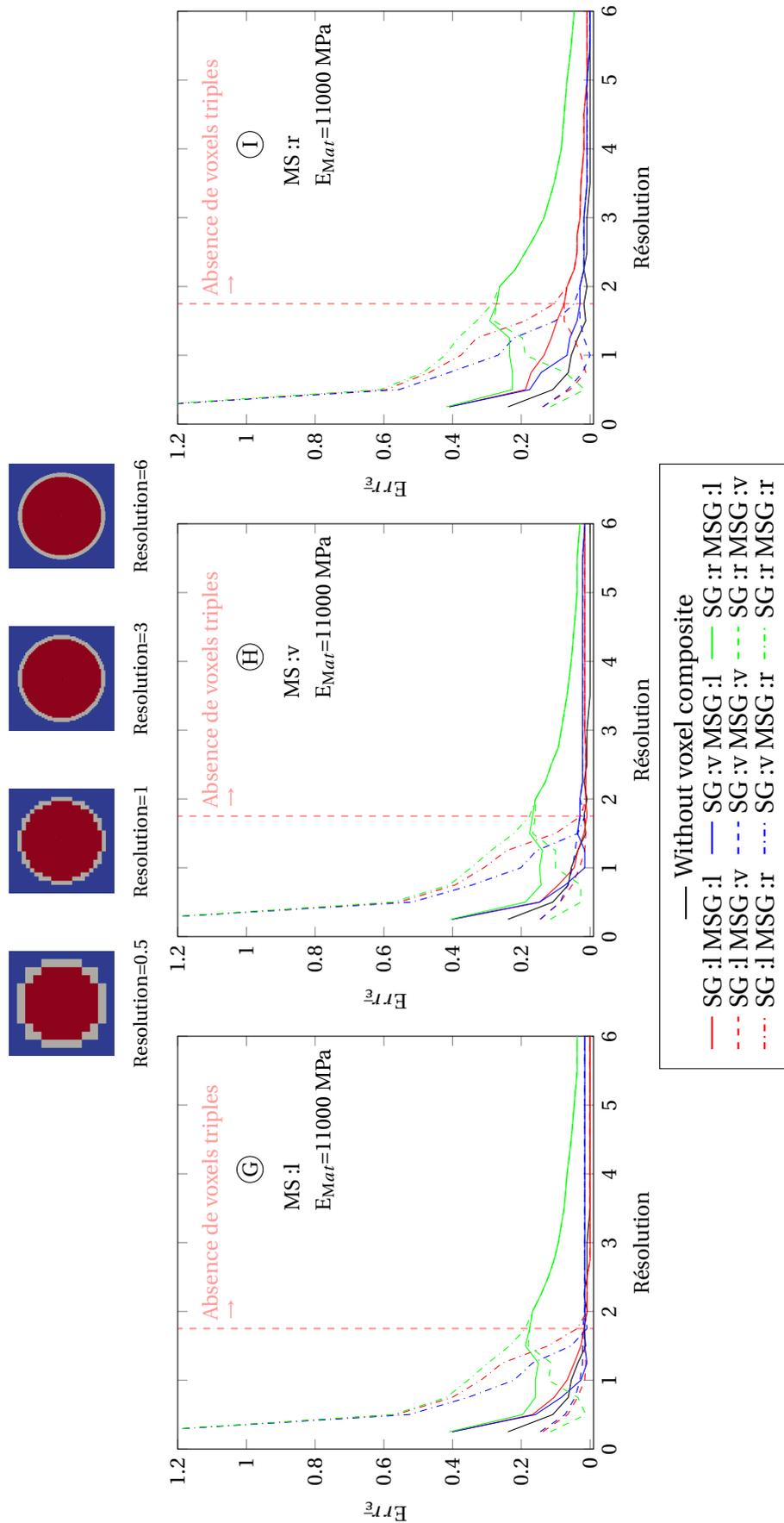


FIGURE 4.11 – Erreur relative en fonction de la résolution pour toutes les combinaisons de loi d'homogénéisation des voxels composites et pour  $E_{mat} = 11000$  MPa ( $\nu = 0,3$ ,  $E_{shell} = 69000$  MPa). Notations : MS : Matrix/Shell (Matrice/Coquille), SG : Shell/Gas (Coquille/Gaz), MSG : Matrix/Shell/Gas (Matrice/Coquille/Gaz) pour les voxels composites, et l : Laminare, v : Voigt, r : Reuss pour les lois d'homogénéisation.

#### 4.2.2.2 Optimisation sur l'évaluation des contraintes normales aux interfaces

Il est intéressant d'évaluer les contraintes normales aux interfaces microsphères/matrice pour discuter de l'activation d'un potentiel mécanisme de décohésion à l'interface microsphère/matrice [80]. Cependant, même en utilisant des éléments finis avec un maillage conforme, leur évaluation n'est pas simple puisque les contraintes sont dans ce cas définies aux points Gauss dans le volume des éléments et non à l'interface entre les éléments. Diverses méthodologies sont proposées à cette fin. Par exemple, Diard introduit des points Gauss supplémentaires à la surface afin d'extrapoler la contrainte [60] tandis que Shawish introduit des éléments cohésifs supplémentaires, avec une rigidité appropriée (suffisamment élevée pour réduire l'assouplissement induit, et pas trop élevée pour éviter les problèmes numériques) [68]. A première vue, les méthodes FFT, utilisant un maillage régulier semblable, a priori mal adaptées pour cette application. Nous démontrons que l'utilisation de voxels composites permet d'obtenir des résultats de bonne qualité. Le cas test est le même que dans la section 4.2.2.1 avec les propriétés élastiques de PP pour la matrice.

Le post-traitement utilisé pour évaluer les contraintes à l'interface microsphère/matrice est assez simple : le champ de contrainte est projeté sur un maillage surfacique de l'interface. Un algorithme de Marching Cube, utilisé pour détecter les iso-surfaces d'une fonction scalaire 3D définie sur une grille régulière, fournit le maillage triangulaire de l'interface. En pratique, la fonction *isosurface* de Octave est appliquée à un champ scalaire représentant la distance au centre de la microsphère et la grille régulière est définie avec une taille de voxel égale à la plus petite utilisée pour les simulations. En pratique, la maille triangulaire utilisée pour évaluer les contraintes normales est déduite d'une grille de  $475^3$  voxels.

Pour chaque élément triangulaire  $i$ , la surface  $dS_i$ , le vecteur normal  $n_i$  et le voxel  $j$  contenant le barycentre du triangle peuvent être déterminés pour évaluer la contrainte normale comme  $\sigma_{\perp}^i = n_i \sigma^j n_i$ . Un champ constant par triangle peut alors être tracé (voir figure 4.12). Pour évaluer la qualité des résultats en fonction de la résolution, l'indicateur d'erreur défini ci-dessous peut être évalué :

$$Err_{\sigma_{\perp}} = \frac{\sqrt{\int_S (\sigma_{\perp} - \sigma_{\perp}^{i\infty})^2 dS}}{\sqrt{\int_S \sigma_{\perp}^{i\infty 2} dS}} \simeq \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N_{triangles}} (\sigma_{\perp}^i - \sigma_{\perp}^{i\infty})^2 \delta S^i}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N_{triangles}} \sigma_{\perp}^{i\infty 2} \delta S^i}} \quad (4.15)$$

Où  $\sigma_{\perp}^{i\infty}$  représente le champ de contrainte normal convergé, évalué avec une résolution spatiale de 20 (i.e épaisseur de coquille/taille voxel) correspondant à une grille de  $475^3$  voxels, en utilisant la combinaison de lois d'homogénéisation des voxels composites optimisés pour ce cas spécifique dans la section précédente (MS : Laminate, SG : Voigt, MSG : Laminate).

Sur la figure 4.12, on observe des bruits importants sur les champs de contraintes et des valeurs élevées de l'indicateur d'erreur pour les simulations sans voxel composite. Ceci montre clairement que la méthode FFT sans l'utilisation de voxels composite n'est pas en mesure d'évaluer les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice. D'autre part, avec les voxels composites et une résolution spatiale supérieure à 2, les champs de contrainte normaux apparaissent très lisses. Pour la résolution 2, la combinaison (MS : Laminate, SG : Voigt, MSG : Laminate) offre un champ plus lisse que la combinaison com-

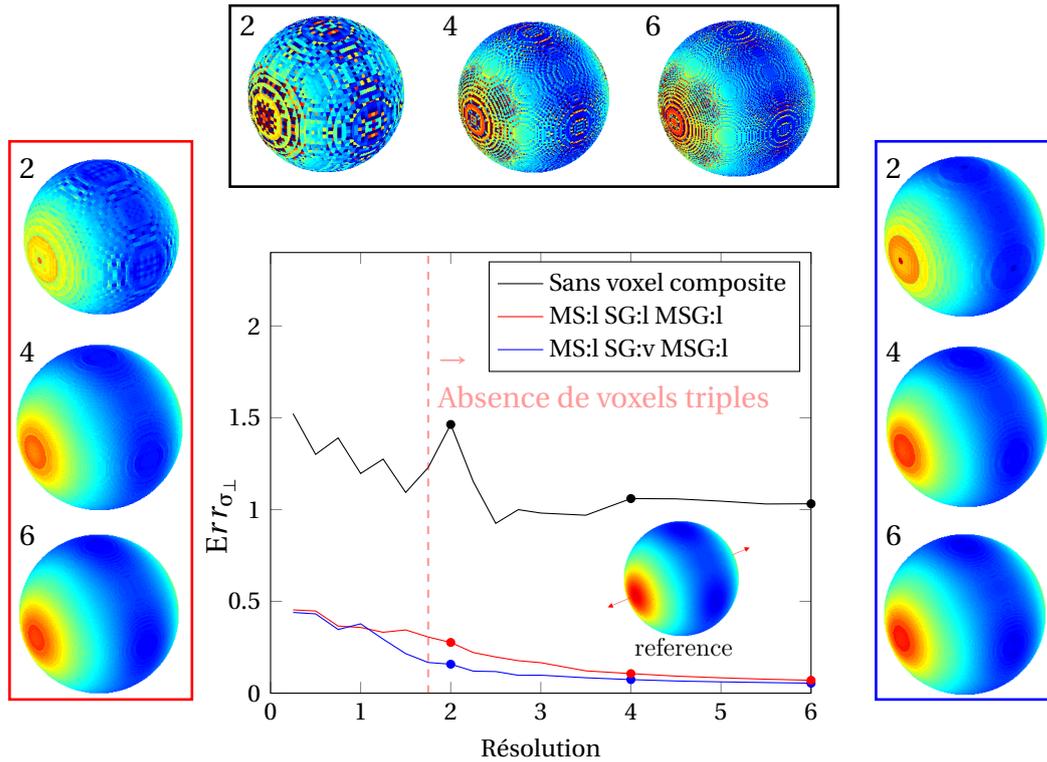


FIGURE 4.12 – Champs de contrainte normaux évalués à partir de simulations sans voxels composites (cadre noir), avec la combinaison complète Laminar (cadre rouge) et avec la combinaison (MS : Laminar, SG : Voigt, MSG : Laminar) (cadre bleu), pour des résolutions spatiales 2, 4 et 6. Les indicateurs d’erreur correspondants (Eq. 4.15) sont tracés en fonction de la résolution spatiale.

plète Laminar. Ceci confirme, à une échelle locale que, pour cet ensemble de propriétés matériaux, que la loi d’homogénéisation Voigt pour les voxels composites Coquille/Gaz (SG) conduit à de meilleurs résultats que la loi Laminar, et justifie à posteriori, ce choix comme résultat de référence pour l’indicateur d’erreur (équation 4.15).

Pour conclure, la résolution choisie pour l’évaluation des contraintes normales à l’interface dans la section suivante est 3 et la combinaison de règles d’homogénéisation correspondante est (MS : Laminar, SG : Voigt, pas de voxel triple pour la résolution 3).

#### 4.2.2.3 Convergence du solveur FFT

Dans les sections précédentes, l’effet des voxels composites sur les solutions numériques fournies par le solveur FFT, que ce soit pour le comportement macroscopique ou pour les contraintes locales à l’interface matrice-coquille a été analysé. Dans cette sous-section, c’est l’effet des voxels composites sur la convergence de l’algorithme itératif FFT (i.e. l’algorithme de point fixe combiné avec la technique d’accélération de convergence) qui est analysé. Cette analyse se limite à la matrice de référence PP. Les coefficients de Lamé du milieu de référence, utilisés dans le solveur FFT, sont déterminés avec la règle  $(min(.) + max.)/2$  appliquée aux coefficients de Lamé sur toute la boîte de calcul. La figure 4.13 rassemble les histogrammes, pour trois résolutions (0,75, 1,5 et 2), des nombres d’itérations à convergence en fonction des combinaisons de lois d’homogénéisation. Ces trois résolutions croissantes sont associées à une diminution du nombre de voxels composites triples; jusqu’à une disparition totale pour la résolution 2. En conséquence, l’effet de la loi

d'homogénéisation pour les voxels triples (MSG) est nul pour la résolution 2 et augmente lorsque la résolution diminue.

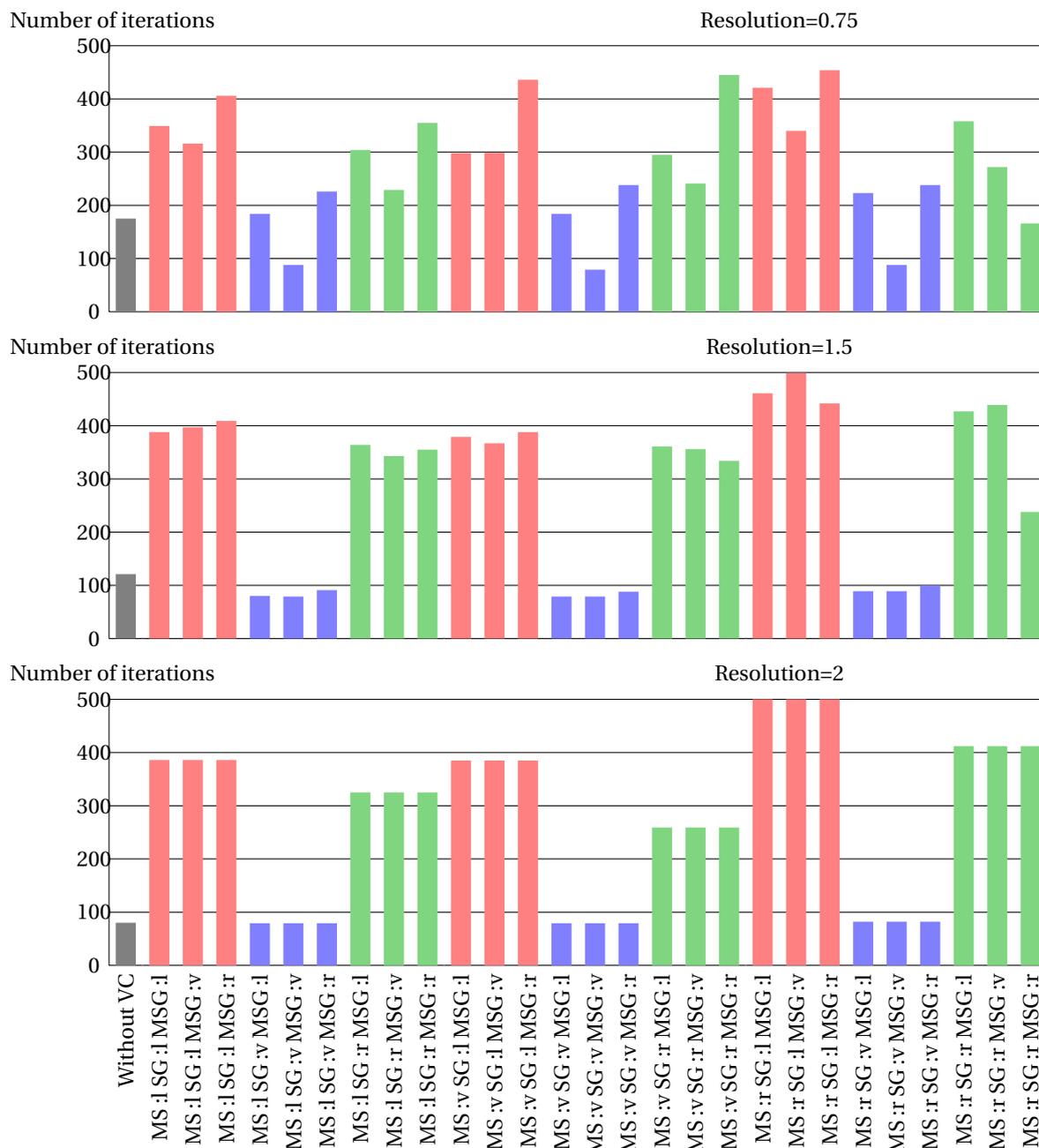


FIGURE 4.13 – Histogramme du nombre d’itérations en fonction des combinaisons de loi d’homogénéisation des voxels composites pour les résolutions 0,75, 1,5 et 2 et pour les propriétés de la matrice de référence (i.e. contraste mécanique coquille/matrice = 63).

Pour les trois résolutions, et plus particulièrement pour la résolution 2, la loi d’homogénéisation utilisée pour les voxels composites coquille/gaz (SG) a un effet important sur le nombre d’itérations : la meilleure convergence est obtenue pour la loi de Voigt et la pire pour la loi Laminate. Notre interprétation est que, avec des propriétés nulles pour le gaz, la loi de Voigt fournit une zone de transition lisse, d’une épaisseur équivalente à un voxel, du voxel gaz au voxel coquille. D’autre part, la loi de Reuss remplace les voxels composites

par des voxels gaz, réduisant de facto l'épaisseur de la coquille. Enfin, le comportement infiniment anisotrope issu de la loi Laminate pour les voxels composites SG s'avère mal adapté du point de vue de la convergence. Ce dernier point est en accord avec la conclusion proposée dans la section 4.2.2.1 déduite de l'analyse de la réponse numérique.

En conclusion, pour les résolutions sans voxels composites triples (i.e. résolution  $>1,73$ ), le choix déduit de l'analyse des réponses numériques est également le meilleur choix pour la convergence du solveur FFT. Pour les plus faibles résolutions (i.e. 0,75), les résultats optimaux pour la convergence sont obtenus avec la loi de Voigt pour les voxels composites triples, ce qui est également cohérent avec les résultats macroscopiques observés sur la figure 4.10-D (même si le choix Laminate semble légèrement meilleur du point de vue de la réponse numérique).

## 4.3 Applications

Une fois que la combinaison des lois d'homogénéisation et la résolution ont été optimisées (section 4.2.2), le comportement de microstructures périodiques simples est analysé dans un premier temps. Ensuite, des microstructures aléatoires sont modélisées afin de simuler à la fois le comportement macroscopique et les contraintes aux interfaces microsphère/matrice des matériaux composites étudiés.

### 4.3.1 Microstructures périodiques

#### 4.3.1.1 Étude de la microstructure cubique

Dans un premier temps, des simulations ont été réalisées sur une microstructure cubique. Le volume élémentaire de cette microstructure est simplement une microsphère située au centre d'un cube. Dans cette étude, l'effet de la variation de quelques propriétés de cette microstructure sur les propriétés mécaniques macroscopiques du matériau est analysé. Pour débiter, la variation de la fraction volumique de microsphère est étudiée. Pour cela, le volume de la microstructure est gardé constant tandis que la taille de la microsphère augmente (en conservant un rapport épaisseur/rayon de 0,1). Les propriétés mécaniques des différentes phases sont celles indiquées dans le tableau 4.1, la résolution utilisée pour les simulations est 3 et la combinaison de loi d'homogénéisation est (MS : Laminate, SG : Voigt, absence de voxels triples). Etant donné la symétrie cubique de la microstructure étudiée, son comportement élastique présente également les mêmes symétries et l'intégralité de son tenseur d'élasticité macroscopique  $\mathbb{C}$  peut être résumé par ces trois coefficients  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (en respectant la notation de Voigt). Ces trois constantes ainsi que le module de Young calculé dans une des directions principales (les trois directions sont équivalentes) sont présentées sur le graphique en haut à gauche de la figure 4.14 pour la première analyse. Sur le même principe, des simulations avec différents modules d'Young de la coquille et différentes épaisseurs de coquille ont été effectuées en fixant la fraction volumique à 0,3. Les résultats sont présentés respectivement en haut à gauche et en bas de la figure 4.14.

Cette première étude confirme bien l'effet rigidifiant des microsphères de verre sur la matrice AS3. On peut remarquer que pour ce type d'arrangement spatial, les modules élastiques macroscopiques augmentent presque linéairement entre les fractions volumiques de 0 à 0,5. Le graphique en haut à droite montre, de façon assez logique, que plus la co-

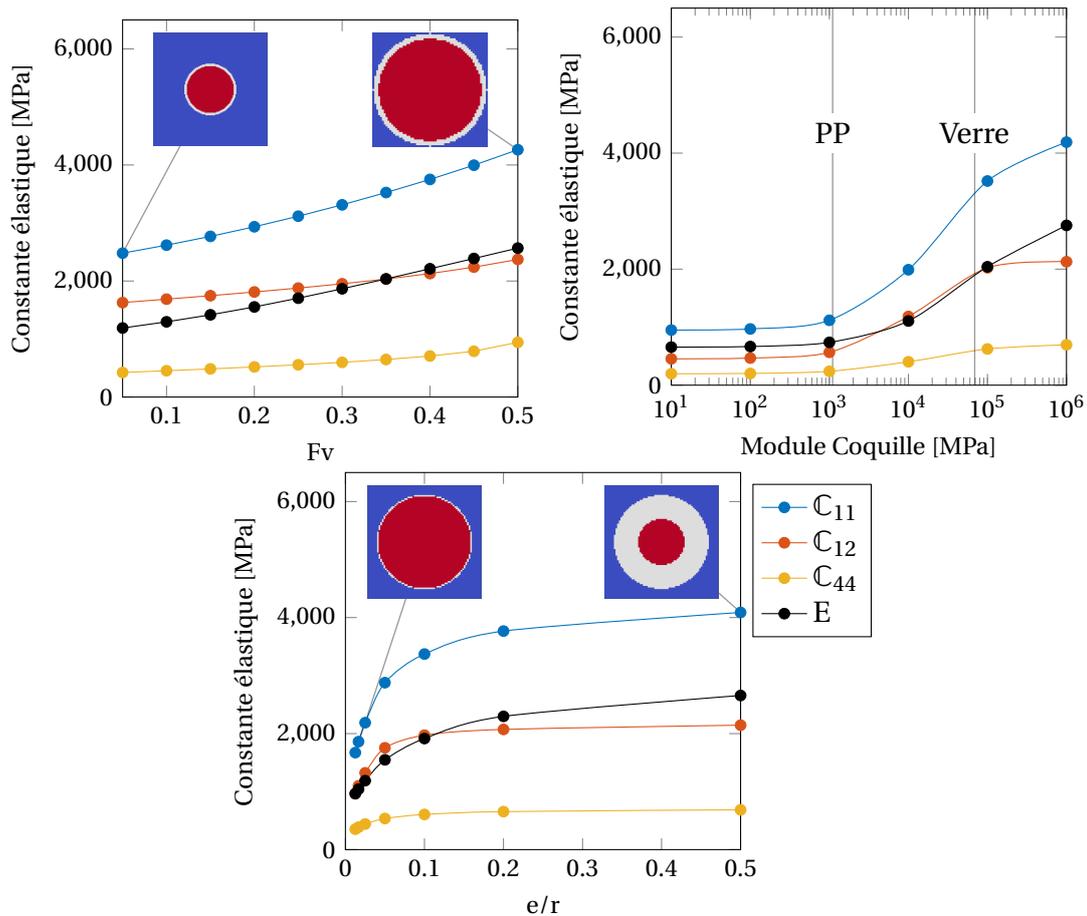


FIGURE 4.14 – Evolution des modules élastiques macroscopiques d’une microstructure cubique en fonction (en haut à gauche) de la variation de la fraction volumique de microsphères ( $e/r=0,1$ ,  $E_{shell}=69000$  MPa), (en haut à droite) du module élastique de la coquille ( $e/r=0,1$ ,  $f_v=0,3$ ) et (en bas) de l’épaisseur de la coquille ( $f_v=0,3$ ,  $E_{shell}=69000$  MPa) ( $E_{mat}=1100$  MPa, type de voxel composite MS=1 SG=v absence de voxels triples)

quille de la microsphère est rigide, plus le composite sera rigide. Cependant cette évolution n’est pas linéaire. Les courbes présentent des points d’inflexion situés pour un module de coquille environ égale à  $3 \cdot 10^4$  MPa. Étant données les propriétés de la microstructure étudiée ( $f_v=0,3$ ,  $e/r=0,1$  et  $E_{mat}=1100$  MPa), le module du verre se situe après ce point d’inflexion. L’utilisation de ce matériau pour la conception des coquilles semble donc relativement pertinente. À l’inverse, des coquilles ayant le même module que la matrice ne modifie pas beaucoup plus les propriétés du composite par rapport aux microsphères avec un module quasi nul. Pour finir, le graphique du bas montre bien l’effet important du rapport  $e/r$ . Pour des rapports inférieurs à 0,1, les propriétés mécaniques macroscopiques des composites chutent rapidement. Pour des rapports supérieurs, l’évolution des modules est plus lente. On peut donc supposer que pour la microstructure étudiée, un rapport  $e/r$  de 0,1 est un bon compromis entre propriétés mécaniques et légèreté.

#### 4.3.1.2 Comparaison de microstructures périodiques

Des simulations ont été effectuées sur trois microstructures périodiques, avec des symétries cubiques (C), cubiques centrées (BCC) et cubiques faces centrées (FCC), et avec une fraction volumique de microsphères commune de 0,3. Les microsphères sont les mêmes

que celles utilisées dans la section 4.2.2.1 avec un rapport épaisseur/rayon de 0,1, représentatif des microsphères iM30K, en accord avec la figure 1.17. D'après la section 4.2.2, la résolution utilisée pour les simulations est 3 et la combinaison de loi d'homogénéisation est (MS : Laminate, SG : Voigt, absence de voxels triples). Six chargements indépendants (trois essais tractions uniaxiaux et trois essais de cisaillement) ont été appliqués afin d'évaluer toutes les composantes du tenseur de rigidité effectif (i.e. homogénéisé). La figure 4.15 représente pour chaque microstructure la surface anisotrope du module de Young. En comparaison, on a également utilisé le modèle d'homogénéisation "(n+1) phases" [95]. Ce modèle ne permet pas de tenir compte d'une distribution anisotrope des sphères et le comportement homogénéisé est forcément isotrope. Par conséquent, la surface effective du module de Young est une sphère (rayon 1778 MPa). Pour la clarté de la figure 4.15, elle est représentée par un simple cercle.

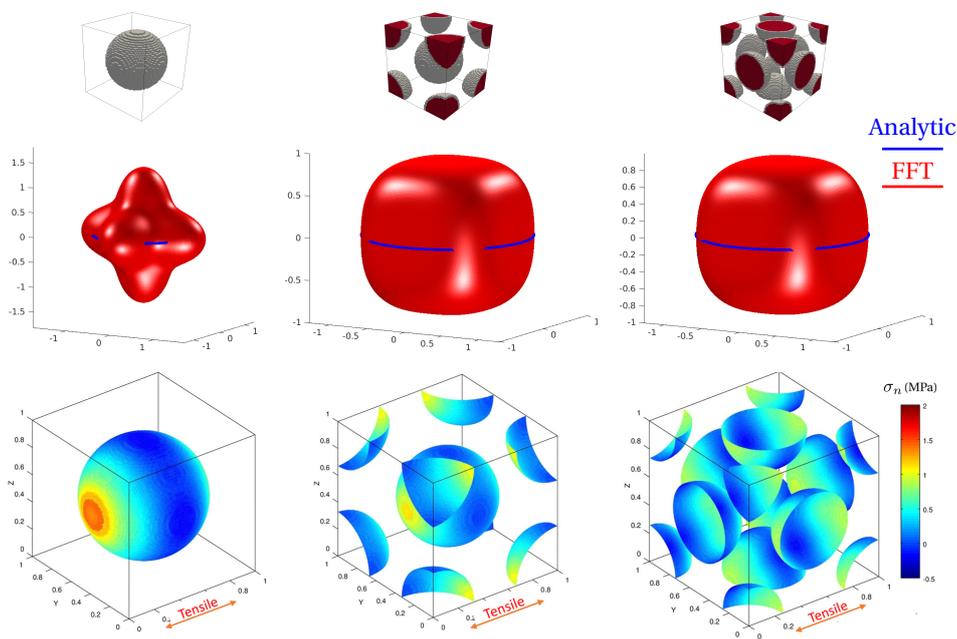


FIGURE 4.15 – Surface anisotrope du module de Young (MPa) pour trois microstructures périodiques (à gauche : cubique, au milieu : cubique centrée et à droite : cubique faces centrées) et, en dessous, la contrainte normale équivalente aux interfaces pour une contrainte de traction uniaxiale (1 MPa) ( $f_v=0,3$ ,  $E_{shell}=69000$  MPa,  $E_{mat}=1100$  MPa, type de voxel composite MS=l SG=v absence de voxels triples, résolution=3)

Qualitativement, la figure 4.15 révèle que l'anisotropie du comportement effectif est très différente entre la microstructure C et les microstructures BCC et FCC, tandis que ces deux microstructures (BCC et FCC) présentent une anisotropie similaire. En outre, le modèle "(n+1) phases" fournit une estimation isotrope satisfaisante puisque, pour les trois symétries, la sphère (représentée par le cercle bleu) n'est ni inscrite ni circonscrite aux surfaces anisotropes. L'anisotropie de l'élasticité pour une symétrie cubique peut être caractérisée quantitativement par le coefficients de Zener ( $A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12})$ , où les trois  $C_{ij}$  désignent les trois coefficients indépendants de la matrice de raideur écrite dans la notation de Voigt). Pour les matériaux isotropes,  $A = 1$  [123]. Les coefficient de Zener des structures étudiées sont :  $A_C = 0,885$ ,  $A_{BCC} = 1,044$  et  $A_{FCC} = 1,035$ . Le coefficient de Zener semble pouvoir être relié au nombre de coordination (i.e. nombre de premiers voisins)

pour chaque structure (6, 8 et 12 pour C, BCC et FCC) : plus le nombre de coordination est élevé, plus l'anisotropie est faible.

La figure 4.15 montre également les distributions des contraintes normales aux interfaces microsphères/matrices pour un chargement de traction uniaxiale (1 MPa). Pour ce type de chargement spécifique, les contraintes normales à l'interface sont les plus élevées pour la symétrie cubique et les plus basses pour la symétrie FCC.

Dans le cadre de la conception de matériaux périodiques architecturés [222, 235] pour une application donnée (i.e. pour un chargement donné), on peut observer que la symétrie de la cellule périodique peut être optimisée par rapport au comportement effectif, mais également par rapport aux contraintes aux interfaces microsphère/matrice, en particulier si des dommages s'amorcent à ces interfaces.

## 4.3.2 Microstructures aléatoires

### 4.3.2.1 Réponse macroscopique

Afin de réaliser des simulations sur des matériaux avec une microstructure proche de la microstructure expérimentale, le générateur de microstructures aléatoires mis en place à la section 4.1.2 a été utilisé. Avant d'évaluer l'effet de la fraction volumique de microsphères sur les propriétés élastiques isotropes effectives, il faut déterminer la taille de la cellule représentative. À cette fin, des essais de traction uniaxiale sont effectués sur des cellules de tailles différentes (i.e. nombre différent de sphères) et pour chaque taille, 10 échantillons sont générés aléatoirement puis simulés. Pour cette étude, le cas le plus pénalisant, correspondant à la fraction de volume la plus élevée (i.e. 50 %), est considéré. La sensibilité à la résolution spatiale est également étudiée dans ce contexte de microstructures aléatoires. Pour chaque simulation de traction, un module Young moyen ( $E$ ) et deux coefficients de Poisson ( $\nu_{12}$  et  $\nu_{13}$ ) peuvent être évalués comme suit :

$$E = \frac{\bar{\sigma}_{11}}{\bar{\epsilon}_{11}} ; \quad \nu_{12} = \frac{\bar{\epsilon}_{22}}{\bar{\epsilon}_{11}} ; \quad \nu_{13} = \frac{\bar{\epsilon}_{33}}{\bar{\epsilon}_{11}} \quad (4.16)$$

Avec  $\bar{\sigma}_{11}$  et  $\bar{\epsilon}_{11}$  la contrainte et la déformation moyenne (i.e. macroscopique) dans le sens de la traction et  $\bar{\epsilon}_{22}$  et  $\bar{\epsilon}_{33}$  les déformations moyennes (i.e. macroscopiques) dans les directions transversales. La figure 4.16 rassemble les résultats. Le module Young moyen diminue lorsque la taille de la cellule augmente jusqu'à converger. Pour 256 sphères, le module de Young est convergé (pas de différence avec 64 sphères) et l'écart type relatif est inférieur à 1,5 % : des conclusions similaires peuvent être tirées des évolutions des coefficients de Poisson, cette taille est ensuite considérée comme représentative et conservée pour les simulations suivantes. En ce qui concerne la résolution, la convergence est atteinte pour 1,5. Ce résultat confirme que, grâce aux voxels composites, une résolution de 1,5 (i.e. rapport épaisseur de coquille/taille voxel) est suffisante pour une estimation précise du comportement élastique macroscopique.

La figure 4.17 montre l'évolution du module Young en fonction de la fraction volumique de microsphères dans une plage de [0%-50%], obtenue à partir de simulations de contraintes uniaxiales (1 MPa) effectuées sur des microstructures de 256 sphères avec une résolution spatiale de 1,5. La combinaison de loi d'homogénéisation utilisée est (MS : Laminate, SG : Voigt, MSG : Laminate). Deux champs de déformation sont affichés sur la figure 4.17, pour les fraction volumiques 0,1 et 0,5, ils fournissent une visualisation des microstructures et

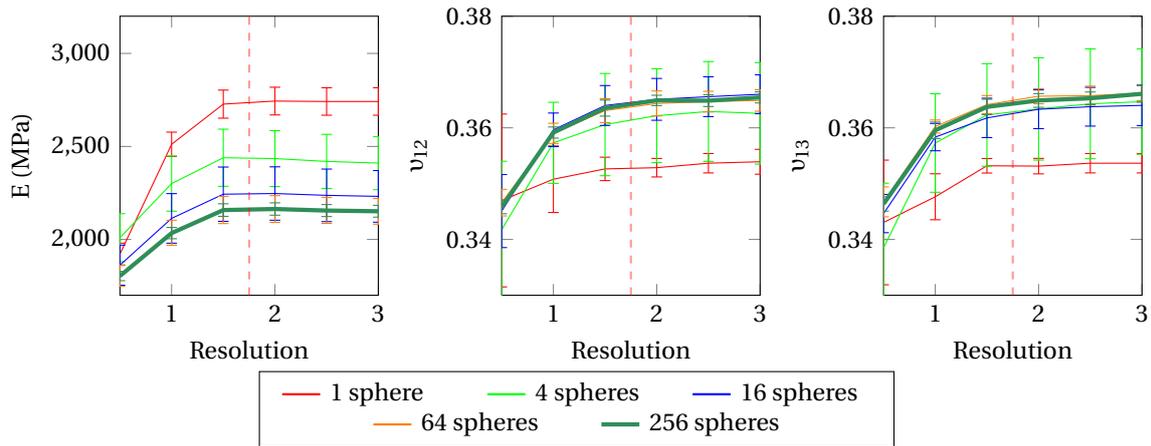


FIGURE 4.16 – Étude de convergence de la moyenne (plus de 10 échantillons) du module de Young et de coefficients de Poisson par rapport au nombre de sphères et de la résolution. Les barres d'erreur montrent l'écart type sur les différents échantillons. ( $f_v=0,5$ ,  $E_{shell}=69000$  MPa,  $E_{mat}=1100$  MPa, Type de voxels composites MS=l SG=v MSG=l)

une indication de la qualité (texture lisse) des champs simulés. La comparaison avec les résultats expérimentaux révèle un très bon accord jusqu'à 30 %. Pour les valeurs plus élevées, un léger écart apparaît mais reste raisonnable (moins de 10 %). Il convient de noter qu'à la lumière de la légère irrégularité de la courbe expérimentale, des artéfacts provenant de la mesure du module Young et/ou du processus de fabrication sont également envisagés pour expliquer cette différence. Du point de vue de la modélisation, il faut souligner que, par rapport aux simulations FFT et aux résultats expérimentaux, le modèle analytique (N+1) phases est un peu trop rigide, surtout lorsque la fraction volumique de la microsphère augmente. D'un point de vue pratique, on notera que l'ajout de 50 %v de microsphères augmente la rigidité d'un facteur de presque deux par rapport à la matrice non chargée (de 1100 MPa à 2077 MPa).

#### 4.3.2.2 Evaluation des contraintes normales aux interfaces

Afin d'évaluer et d'analyser les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice, les mêmes simulations (256 sphères, contrainte uniaxiale 1 MPa, fractions volumiques 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5) sont effectuées mais avec une résolution spatiale de 3 (i.e.  $751^3$  et  $413^3$  voxels pour les fractions volumiques 0,1 et 0,5, respectivement). La combinaison de loi d'homogénéisation utilisée est (MS : Laminate, SG : Voigt, absence de voxels triples). Pour chaque microsphère, les champs de contrainte normale aux interfaces microsphère/matrice sont évalués selon la méthode détaillée dans la section 4.2.2.2. Avant de procéder à une analyse statistique plus approfondie, la question d'un possible artefact, qui relierait la contrainte normale à l'interface à la fraction volumique de verre dans les voxels composites de type MS, est levée dans l'annexe B. Les champs évalués sur les 256 sphères sont ensuite rassemblés sur une sphère de référence à travers deux grandeurs statistiques : la contrainte normale moyenne,  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$ , et l'écart type relatif de  $\sigma_{\perp}$ ,  $RSD(\sigma_{\perp})$ . La figure 4.18 montre ces quantités projetées sur la sphère de référence, et les valeurs correspondantes au niveau de l'un de ses équateurs tracées dans un repère polaire. Avant de décrire ces graphiques, il convient de noter que la moyenne spatiale  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$  sur la totalité de la sphère de référence semble être presque insensible à la fraction volumique de microsphères (0,37 MPa et 0,36 MPa pour des fractions volumiques de 0,1 et 0,5, res-

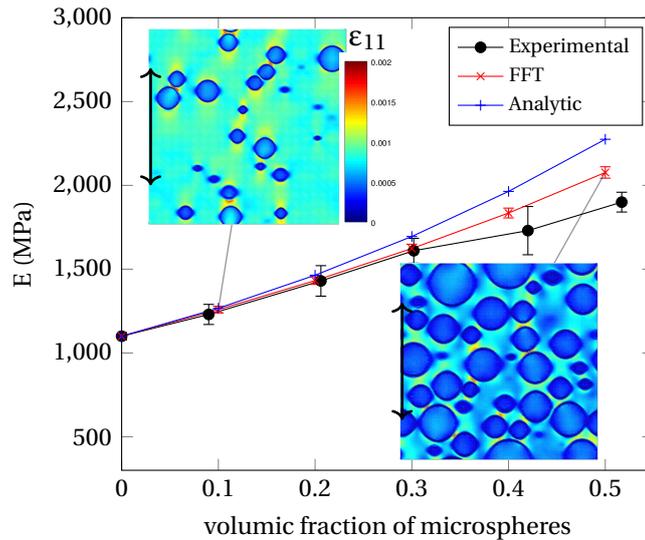


FIGURE 4.17 – Évolution du module de Young effectif par rapport à la fraction volumique de microsphères et champs de déformation dans une coupe longitudinale pour les fractions volumiques 0,1 et 0,5 obtenues à partir de calculs FFT (résolution=1,5, Nb sphère=256,  $E_{shell}$ =69000 MPa,  $E_{mat}$ =1100 MPa, Type de voxels composites MS=l SG=v MSG=l)

pectivement). En ce qui concerne la distribution de  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$ , l'axisymétrie du champ sur la sphère de référence ainsi que l'aspect lisse des courbes polaires, révèle au moins qualitativement que la répartition des sphères est isotrope et que le nombre de sphères (256) est suffisant pour cette étude statistique. En effet, les mêmes représentations faites pour une seule microsphère ne sont clairement pas axisymétriques. L'effet de la fraction volumique de microsphères n'est pas important, mais il n'est pas négligeable :  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$  augmente dans la direction de l'essai de traction et diminue (en valeur absolue) dans la direction transversale lorsque la teneur en microsphères diminue. Une diminution de 13 % est observée dans le sens de traction entre les fractions volumiques 0,1 et 0,5. Il est intéressant de comparer les résultats obtenus sur  $\langle \sigma_{\perp} \rangle$  avec la contrainte normale autour d'une sphère, en supposant un champ de contrainte uniforme égal à la contrainte moyenne appliquée (figure 4.18, tracé en vert). On peut noter que le champ de contrainte normal moyen tend vers une hypothèse de contrainte uniforme lorsque le volume de microsphère augmente. En ce qui concerne l'écart type relatif de  $\sigma_{\perp}$ , l'axisymétrie du champ est moins prononcée et la courbe polaire présente des fluctuations, révélant que le nombre de sphères (256) ne suffit pas à fournir des résultats quantitatifs précis, mais permettent tout de même de dégager des tendances qualitatives intéressantes. Quelques grands pics, observés sur les champs, sont associés à des quasi-contacts entre les sphères. Ils auraient pu être évités en utilisant une distance de répulsion dans l'algorithme RSA, comme souvent proposé afin d'éviter les problèmes numériques dans les simulations à éléments finis [203, 81, 32, 55]. Enfin, malgré ces fluctuations, il est clair que l'écart type relatif de  $\sigma_{\perp}$  augmente considérablement avec la teneur en microsphères, en particulier dans la direction de traction (+40 % entre les fractions volumiques 0,1 et 0,5). Pour conclure cette analyse, il est démontré ici que si le niveau des contraintes normales diminue en moyenne lors de l'augmentation de la fraction volumique microsphère (-13 % dans la direction de traction), l'écart type relatif de  $\sigma_{\perp}$  augmente dans une bien plus grande proportion (+40 % dans la direction de traction). Par conséquent, si la décohésion de l'interface microsphère/matrice est confirmé comme étant un mécanisme d'endommagement important, l'augmentation de

la fraction volumique de microsphères devrait favoriser ce mécanisme.

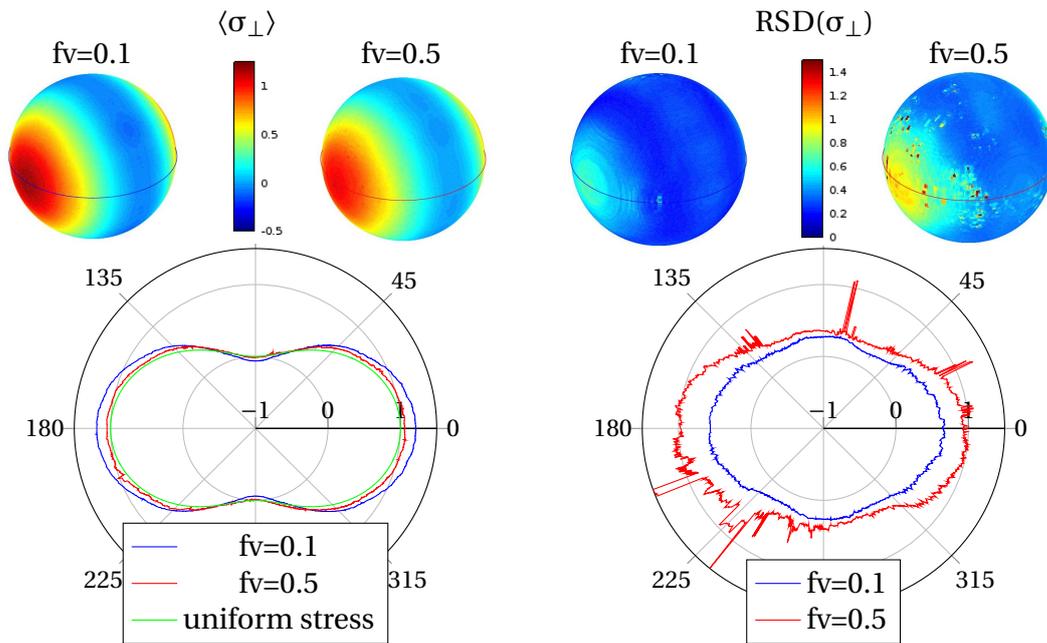


FIGURE 4.18 – Moyenne (à gauche) et écart-type relatif (à droite) de la contrainte normale à l'interface microsphère/matrice évalué sur 256 sphères et rassemblé sur une sphère de référence. Les simulations sont effectuées pour une contrainte de traction uniaxiale (1 MPa), une résolution de 3 et les voxels composites MS=l, SG=v et absence de voxels triples pour cette résolution. Sur la représentation polaire, correspondant à l'équateur dessiné sur les sphères, les cercles gris correspondent à 0MPa et 1MPa (la contrainte uniaxiale appliquée).

## 4.4 Conclusion

Une approche numérique a été mise en place pour prédire le comportement mécanique macroscopique des composites à bases de microsphères de verre creuses mais également les contraintes locales à l'interface verre/polymère. Au lieu d'utiliser une approche standard par éléments finis, un des objectifs était de démontrer les capacités des solveurs FFT à réaliser ce type de simulations pour lesquelles elles ne semblaient pas le mieux adaptées, pour des comportements élastiques dans un premier temps. Le deuxième objectif concerne l'application et la validation de la méthode à un matériau réel et caractérisé expérimentalement.

L'utilisation de voxels composites a été proposée et optimisée afin de surmonter deux problèmes principaux : l'épaisseur mince des microsphères associée à une discrétisation en grille régulière et l'évaluation des contraintes normales à l'interface microsphère/matrice avec une méthode sans maillage de l'interface (uniquement des voxels). Le comportement macroscopique a pu être évalué avec précision avec une résolution spatiale faible de 0,7 (voxel dans l'épaisseur de la microsphère) et une résolution de 3 s'est avérée nécessaire pour évaluer les contraintes normales à l'interface microsphère/matrice. En outre, cette étude a également démontré qu'il n'était pas possible d'évaluer les contraintes normales à l'interface directement avec un solveur FFT sans utiliser de voxels composites.

La méthode numérique a été appliquée et comparée aux résultats expérimentaux obtenus sur les composites fabriqués et caractérisés dans les chapitres précédents. Des microstructures aléatoires réalistes ont été générées à partir de mesures (diamètres de sphère et épaisseur) et d'observations (répartition homogène des sphères vérifiées par tomographie aux rayons X). Le module Young prédit par le modèle pour différentes fractions volumiques de microsphères (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5) est clairement comparable aux résultats expérimentaux mis en lumière au chapitre précédent. Enfin, une analyse statistique de la répartition des contraintes normales à l'interface en fonction de la fraction volumique de microsphère, a été réalisée pour une contrainte de traction uniaxiale donnée. En moyenne, la contrainte normale dans le sens de la traction diminue légèrement (-13 %) lorsque la fraction volumique de microsphère passe de 0,1 à 0,5, tandis que, d'autre part, son écart type relatif augmente significativement (+40 %). Dans le cas d'une interface faible telle qu'observée dans les composites AS3+xiM30K (chapitre 3), cette augmentation de l'écart-type se traduit par des contraintes interfaciales maximales plus élevées, susceptibles de favoriser l'endommagement des interfaces. Ainsi, ce mécanisme pourrait expliquer la diminution de limite élastique et de la contrainte à rupture avec l'augmentation du taux de charge observé à la figure 3.12.



# Conclusion

## Travaux réalisés

Initialement, les charges creuses pour polymères n'étaient utilisées que pour les matrices therm durcissables, mais grâce à l'émergence de nouveaux types de microsphères et surtout au développement de microsphères creuses en verre capables de résister aux conditions des procédés de plasturgie, la fabrication de composites à matrice thermoplastique chargée en microsphères creuses est maintenant possible. Les composites résultants sont également appelés mousses syntactiques. Les microsphères de verre permettent de concevoir des composites à matrice polymères légers et d'offrir de nouvelles propriétés d'isolation thermique et phonique. Dans le cas des matrices thermoplastiques, elles améliorent la stabilité dimensionnelle des pièces pendant leur production et rigidifient les polymères. Ces nouvelles propriétés induites par l'ajout de microsphères dans le polymère sont intéressantes pour l'industrie automobile et l'utilisation de tels matériaux pourrait permettre la conception de véhicules plus légers et ainsi réduire leur consommation. Cependant, pour les hautes fractions volumiques de microsphères, certaines propriétés mécaniques telles que l'allongement à la rupture et/ou la limite d'élasticité sont fortement détériorées. Cela limite considérablement l'utilisation de ce type de matériau dans l'industrie.

Dans cette étude, la matrice des composites est constituée d'un polypropylène utilisé dans l'industrie automobile légèrement modifié avec un élastomère. Après avoir passé en revue l'ensemble des microsphères creuses existantes, les charges identifiées comme les plus pertinentes pour notre étude sont des microsphères creuses en verre iM30K fournies par la société 3M. La surface de ces microsphères a été modifiée afin de créer différentes interfaces entre le verre et le polymère. Trois types de modifications ont été effectuées. La première est un traitement à la soude des microsphères. Ce traitement permet d'activer des fonctions chimiques (silanol) en surface des microsphères ce qui permettra d'augmenter les taux de greffage des futures modifications. Cette activation à la soude induit également une augmentation de la rugosité de surface des microsphères. Ensuite deux types de traitements chimiques ont été réalisés, un couramment utilisé sur des charges de verre [164, 121] consistant à greffer en surface des microsphères des fonctions amines en utilisant un agent de couplage silane (APTÉS), et un plus original qui correspond à un greffage de chaînes polymères sur la surface des microsphères par CO<sub>2</sub> super critique. Les composites ont ensuite été mis en forme par extrusion compoundage puis injection. Les fractions volumiques, taux de casses et distributions spatiales des microsphères ont été mesurés afin de valider la fabrication des composites.

Les analyses DSC ont montré que les taux de cristallinité augmentent et les températures de fusion de la matrice polymère diminuent avec l'ajout de microsphères. A fractions vo-

lumières égales, les différentes modifications de surface des microsphères ont tendance à augmenter le taux de cristallinité et augmenter les températures de fusion de la matrice AS3. Les mesures DRX ont permis de mettre en lumière l'apparition d'une forme cristalline  $\beta$  lorsque le polymère AS3 est chargé en microsphères (modifiées ou non). Le taux de cristallinité semble plus élevé dans les interphases que dans les zones de la matrice éloignées des microsphères et une orientation cristalline transverse aux surfaces des microsphères.

Le comportement mécanique des différents composites a ensuite été caractérisé par traction uni-axiale. Les résultats obtenus ont permis de confirmer l'effet de renfort mécanique des microsphères. En effet, l'ajout de 30 % volumique de microsphères dans la matrice polymère permet d'augmenter le module de plus de 45 % par rapport au polymère pur. Cependant, sans modification de surface, les contraintes maximales atteintes par les composites sont diminuées et les élongations à rupture sont fortement réduites. Les mesures effectuées sur les composites chargés en microsphères modifiées ont permis de montrer que l'augmentation de rugosité de la surface des microsphères permet d'améliorer légèrement cette diminution de contrainte maximale admissible. Mais les composites qui ont apporté les meilleurs résultats sont les composites AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>. En effet, à taux de charge égal, la présence des chaînes polymères en surface des microsphères a permis d'améliorer la contrainte maximale admissible de plus de 60 % par rapport aux composites avec microsphères sans modification de surface, et la formation de liaisons covalentes entre la charge et la matrice a permis d'atteindre une contrainte maximale proche de celle mesurée sur le polymère pur et de quasiment doubler cette grandeur par rapport aux composites AS3+30iM30K. Cependant, les différents greffages effectués ne permettent pas d'améliorer l'élongation à la rupture des composites.

L'analyse des faciès de rupture des composites a permis de mettre en lumière le lien entre la décohésion des microsphères et les propriétés mécaniques macroscopiques des composites. En effet, contrairement aux composites avec les microsphères non modifiées, les deux matériaux qui ont atteint les contraintes les plus élevées (i.e. AS3+30iM30K<sub>Poly</sub> et AS3+PPgMA+30iM30K<sub>APTES</sub>), présentent sur la surface de rupture des microsphères qui semblent encore bien ancrées dans la matrice polymère. Les interfaces microsphères/matrices jouent donc un rôle essentiel dans les mécanismes de rupture des composites.

Pour mieux comprendre le mécanisme d'endommagement des composites, une approche numérique a été mise en place pour prédire le comportement mécanique macroscopique des composites à base de microsphères de verre creuses mais également les contraintes locales à l'interface verre/polymère. Cette méthode numérique a été appliquée et comparée aux résultats expérimentaux notamment grâce à la mise en place d'un générateur de microstructures virtuelles permettant de générer des microstructures conformes à celles des matériaux d'étude. Le module d'Young prédit par le modèle pour différentes fractions volumiques de microsphères (0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0,5) est clairement comparable aux résultats expérimentaux. Une analyse statistique de la répartition des contraintes normales à l'interface a permis de mettre en lumière une diminution, en moyenne, de la contrainte normale dans le sens de la traction lorsque la fraction volumique de microsphère passe de 0,1 à 0,5, tandis que son écart type relatif augmente significativement. Cette analyse met en lumière l'augmentation des interactions entre sphères lorsque leur distance de séparation diminue, et pourrait expliquer la décohésion accélérée des microsphères avec

l'augmentation du taux de charge.

Au lieu d'utiliser une approche standard par éléments finis, un des objectifs était de démontrer les capacités des solveurs FFT à réaliser ce type de simulations. Ces méthodes sont en général bien plus performantes que l'utilisation de codes éléments finis standards en termes de taille et de temps de calcul. Toutefois, leur application à des composites à sphères creuses de faible épaisseur demeurait incertaine. L'utilisation de voxels composites a ainsi été proposée et optimisée afin de surmonter deux problèmes principaux : l'épaisseur mince des microsphères associée à une discrétisation en grille régulière et l'évaluation des contraintes normales à l'interface microsphère/matrice avec une méthode sans maillage de l'interface (uniquement des voxels). Cette étude a également démontré, de manière plus générale, qu'il est possible d'évaluer les contraintes normales aux interfaces avec un solveur FFT en utilisant la méthode des voxels composites.

## Perspectives

Les perspectives apportées par cette étude sont multiples. Nous les détaillerons en trois parties : les perspectives expérimentales, les perspectives numériques, et les perspectives environnementales et économiques.

La campagne expérimentale, et plus particulièrement les caractérisations mécaniques gagneraient à être étoffées. En effet, des tests dynamiques (DMA et sensibilité des tests de traction à la vitesse) nous auraient permis de mesurer l'impact des microsphères et de leurs modifications sur les propriétés viscoélastiques des composites. Des analyses de traction suivies par tomographie aux rayons X auraient permis de mieux comprendre les phénomènes d'endommagement des composites, et peut être, en les couplant à des simulations numériques, d'estimer des valeurs quantitatives de contraintes aux interfaces maximales avant décohésion des microsphères et de la matrice. L'effet du taux de charge, mis en évidence sur les composites à interface "faible" (i.e. AS3+xiM30K), devra être mis en évidence sur des composites à interface "forte" (AS3+xiM30K<sub>Poly</sub> et AS3+PPgMA+xiM30K<sub>APTES</sub>). Les mécanismes d'endommagement étant susceptibles d'être différents, on s'attend à des effets différents sur le comportement macroscopique.

Une application concrète des composites pour la fabrication d'une pièce industrielle serait également intéressante. Comme nous l'avons vu, les différentes modifications de surface des microsphères engendre des comportements mécaniques des composites différents. On pourrait imaginer faire varier les propriétés mécaniques locales d'une pièce en essayant de contrôler les taux de charges locaux et/ou en sélectionnant le type de microsphères utilisées dans les différentes parties de la pièce (soit par bi-injection, soit par une fabrication additive). Le fait d'utiliser la même matrice permettrait d'éviter tous les problèmes de compatibilité entre polymères souvent rencontrés dans ce genre d'applications.

Pour aller plus loin dans la simulation numérique du comportement mécanique des composites, le modèle mis en place pourrait être étendu à un modèle non-linéaire. Par exemple, le comportement de la matrice polymère pourrait être complexifié en prenant en compte son caractère viscoplastique et/ou en modélisant son endommagement. Le modèle phénoménologique de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN), qui a déjà démontré son efficacité pour la modélisation des polymères semi-cristallins, pourrait être utilisé. La prise en

compte de la décohésion des microsphères pourrait alors être modélisée en rajoutant une zone d'interphase, entre la matrice et la coquille, qui aurait des propriétés différentes. Les différentes modifications de surface des microsphères pourraient également être prises en compte en faisant varier les propriétés de cette nouvelle zone.

Pour finir, des évaluations environnementales et économiques du cycle de vie complet des composites microsphères/matrice thermoplastiques pourraient être menées pour démontrer l'apport réel de l'utilisation d'un tel matériau dans le secteur automobile. Delogu et al. [56] nous apportent néanmoins quelques éléments de réponse. En effet ils ont comparé l'analyse du cycle de vie d'un tableau de bord classique en PP chargé en talc et un plus original en PP chargé en microsphères de verre creuses. Ils ont montré que, même si les tableaux de bord en PP chargés en microsphères sont plus chers écologiquement et économiquement à produire que la solution classique, l'équilibre environnemental est atteint à partir de 41 500 km parcourus avec le véhicule et l'équilibre économique est atteint pour 100 000 km d'utilisation. La durée de vie moyenne d'un véhicule étant estimée autour de 150 000 km. Ils considèrent donc que l'utilisation des mousses syntactiques pour la fabrication de pièces d'intérieur de véhicule représente une solution d'avenir pour limiter l'impact environnemental des véhicules.

# Bibliographie

- [1] Aboulfaraj M., Ulrich B., Dahoun A., G'sell C. (1995) *In situ observation of the plastic deformation of PP sphérolites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope* Polymer, 36(4), 731-742 **vii, 13**
- [2] Ahmad, M. (2001). "Flexible vinyl resiliency property enhancement with hollow thermoplastic microspheres." Journal of Vinyl and Additive Technology, 7(3), 156-161. **20**
- [3] Alanalp, M. B., & Durmus, A. (2018). "Quantifying microstructural, thermal, mechanical and solid-state viscoelastic properties of polyolefin blend type thermoplastic elastomer compounds." Polymer, 142, 267-276. **14**
- [4] AlJahwari, F., Huang, Y., Naguib, H. E., & Lo, J. (2016). "Relation of impact strength to the microstructure of functionally graded porous structures of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) foamed by thermally activated microspheres." Polymer, 98, 270-281. **20**
- [5] Allard, R. C., Vu-Khanh, T., & Chalifoux, J. P. (1989). "Fatigue crack propagation in mica-filled polyolefins." Polymer composites, 10(1), 62-68. **31**
- [6] Allen, W. (1995). "Syntactic Floatation Material for Deep-Submergence Vehicles." J. Cell. Plast. 1955. 2, 157-161.
- [7] Amitex. URL : <http://www.maisondelasimulation.fr/projects/amitex/html/index.html> . **112, 113**
- [8] Amos, S. E., D'Souza, A., Yalcin, B., Ista, T. K., & Clemons, C. M. (2011). "Processing behavior, morphology and benefits of using low-density hollow glass microspheres in polymer wood composites." Review Process. **25**
- [9] Ando, E. (2013). "Experimental investigation of microstructural changes in deforming granular media using x-ray tomography." Doctoral dissertation - Université de Grenoble. **66**
- [10] Araque, L. M., Alves, T. S., & Barbosa, R. (2019). "Biodegradation of polyhydroxybutyrate and hollow glass microspheres composite films." Journal of Applied Polymer Science, 136(11), 47195. **31**
- [11] Arbelaiz, A., Fernandez, B., Cantero, G., Llano-Ponte, R., Valea, A., & Mondragon, I. (2005). "Mechanical properties of flax fibre/polypropylene composites. Influence of fibre/matrix modification and glass fibre hybridization." Composites Part A : applied science and manufacturing, 36(12), 1637-1644.
- [12] Arencón, D., Velasco, J. I., Rodríguez-Pérez, M. A., & De Saja, J. A. (2004). "Poly (propylene)/poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) blends and glass bead filled composites : Microstructure and thermomechanical properties." Journal of applied polymer science, 94(4), 1841-1852. **82**
- [13] Arkles, B. (2011). "Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification." Gelest Inc, Morrisville. **viii, 36, 39**

- [14] Ashton-Patton, M. M., Hall, M. M., & Shelby, J. E. (2006). "Formation of low density polyethylene/hollow glass microspheres composites." *Journal of non-crystalline solids*, 352(6-7), 615-619. 4, 18
- [15] Balkan, O., Demirer, H., & Kayali, E. S. (2011). "Effects of deformation rates on mechanical properties of PP/SEBS blends." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 47(1), 26-33. 14
- [16] Bardella, L., Malanca, F., Ponzio, P., Panteghini, A., & Porfiri, M. (2014). "A micromechanical model for quasi-brittle compressive failure of glass-microballoons/thermoset-matrix syntactic foams." *Journal of the European Ceramic Society*, 34(11), 2605-2616. 107
- [17] Barzegari, M. R., Yao, J., & Rodrigue, D. (2013). "Mechanical Properties of Density Graded Foams : Tensile Properties." *Cellular Polymers*, 32(6), 323. 20
- [18] Baumeister, W., Grimm, R., & Walz, J. (1999). "Electron tomography of molecules and cells." *Trends in cell biology*, 9(2), 81-85. viii, 60
- [19] BECK, W. R., SAGE, M. W., & O'BRIEN, D. L. (1970). "Diafoams—New Lightweight Epoxy Foams." 2
- [20] Biron, M. (2003). "Polymères alvéolaires : Présentation et propriétés." *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, (AM3550), AM3550-1. 4
- [21] Blanc, V. (2009). "Modélisation du comportement thermomécanique des combustibles à particules par une approche multi-échelle." *Dissertation Doctorale*. 103
- [22] Borealis product data sheet [https://www.borealisgroup.com/storage/Datasheets/daplen/leg066ai/EG066AI-PDS-REG\\_EUROPE-EN-V8-PDS-EUR-47773-10041753.pdf](https://www.borealisgroup.com/storage/Datasheets/daplen/leg066ai/EG066AI-PDS-REG_EUROPE-EN-V8-PDS-EUR-47773-10041753.pdf) 14
- [23] Automotive Interior Solutions [https://borealisdrivingtomorrow.com/assets/pdf/FINAL\\_MY-BROCH-03-GB-2018-08-BB\\_Automotive-interior-solutions\\_SCREEN.pdf](https://borealisdrivingtomorrow.com/assets/pdf/FINAL_MY-BROCH-03-GB-2018-08-BB_Automotive-interior-solutions_SCREEN.pdf) 14
- [24] Bornert, M., Bretheau, T. & Gilormini, P. (2001). "Homogénéisation en mécanique des matériaux" *Hermes Science Europe*, Stanmore, UK 102, 115
- [25] Bouchonneau, N. (2007). "Etude du comportement des systèmes d'isolation thermique pour les grandes profondeurs d'eau". *Doctoral dissertation, Thesis, 2007, Université de Franche-Comté*. 25, 26
- [26] Bouslah, M. (2016). "Elaboration et caractérisation d'une mousse syntactique à base de résine phénolique pour la protection de conduites en acier dans l'industrie pétrolière". *Doctoral dissertation, École Centrale de Lyon*. 25, 26
- [27] Bouzouita, S. (2011). "Optimisation des interfaces fibre-matrice de composites à renfort naturel." *Thèse de doctorat, Ecully, Ecole centrale de Lyon*. 28
- [28] Boyère, C., Jérôme, C., & Debuigne, A. (2014). "Input of supercritical carbon dioxide to polymer synthesis : An overview." *European Polymer Journal*, 61, 45-63. 44, 46
- [29] Bozbag, S. E., Sanli, D., & Erkey, C. (2012). "Synthesis of nanostructured materials using supercritical CO<sub>2</sub> : Part II. Chemical transformations." *Journal of Materials Science*, 47(8), 3469-3492. 43
- [30] Bray, D. J., Gilmour, S. G., Guild, F. J., & Taylor, A. C. (2012). "Quantifying nanoparticle dispersion by using the area disorder of Delaunay triangulation." *Journal of the Royal Statistical Society : Series C (Applied Statistics)*, 61(2), 253-275. 63
- [31] Brodowsky, H., & Mäder, E. (2018). "Investigation of Transcrystalline Interphases in Polypropylene/Glass Fiber Composites Using Micromechanical Tests." *Fibers*, 6(1), 16. 28, 29

- [32] Brown, J., Carroll, J., Huddleston, B., and Casias, Z., & Long, K. (2018). "A multiscale study of damage in elastomeric syntactic foams." *Journal of materials science*, 53(14), 10479-10498. 129
- [33] Bunn, P., & Mottram, J. T. (1993). "Manufacture and compression properties of syntactic foams." *Composites*, 24(7), 565-571. 27
- [34] van der Burgt, F. P. (2002). *Crystallization of isotactic polypropylene : the influence of stereo-defects* Doctoral dissertation, Technische Universiteit Eindhoven vii, 12
- [35] Carlisle, K. B., Koopman, M., Chawla, K. K., Kulkarni, R., Gladysz, G. M., & Lewis, M. (2006). "Microstructure and compressive properties of carbon microballoons." *Journal of materials science*, 41(13), 3987-3997. 22
- [36] Carniato, F., Fina, A., Tabuani, D., & Boccaleri, E. (2008). "Polypropylene containing Ti-and Al-polyhedral oligomeric silsesquioxanes : crystallization process and thermal properties." *Nanotechnology*, 19(47), 475701. 88
- [37] Cech, V., Palesch, E., & Lukes, J. (2013). "The glass fiber-polymer matrix interface/interphase characterized by nanoscale imaging techniques." *Composites Science and Technology*, 83, 22-26. vii, 28
- [38] Çelebi, H. (2017). *Thermal Conductivity and Tensile Properties of Hollow Glass Microsphere-Polypropylene Composites.* *Anadolu Universitesi Bilim Ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamali Bilimler ve Muhendislik*, 18(3), 746-753. xiii, 27, 32
- [39] Charière, R., Marano, A., & Gélébart, L. (2020). "Use of composite voxels in FFT based elastic simulations of hollow glass microspheres/polypropylene composites." *International Journal of Solids and Structures*, 182, 1-14. 102
- [40] Chateau, C. (2011). *Analyse expérimentale et modélisation micromécaniques du comportement élastique et de l'endommagement de composites SiC/SiC unidirectionnels* Doctoral dissertation, École Polytechnique . ix, 62, 64, 65
- [41] Chaudemanche, S. (2013). *Caractérisation in situ de l'endommagement volumique par spectroscopie Raman et rayon X de différents polypropylènes déformés en traction uniaxiale* Doctoral dissertation, Université de Lorraine. vii, xiii, 11, 12, 15, 16
- [42] Chen, J., Meng, D., Feng, Y., Li, N., Krivda, A., Greuter, F., & Rocks, J. (2013, June). "Epoxy composites with glass bubbles for electrical application." In *Electrical Insulation Conference (EIC), 2013 IEEE* (pp. 20-24). 23
- [43] Chen, Y., Gélébart, L., Chateau, C., Bornert, M., Sauder, C., & King, A. (2018). "Analysis of the damage initiation in a sic/sic composite tube from a direct comparison between large-scale numerical simulation and synchrotron x-ray micro-computed tomography." *International Journal of Solids and Structures*, 161, 111-126. 112, 113
- [44] Chen, Y., Vasiukov, D., Gélébart, L., & Park, C.H. (2019). "A FFT solver for variational phase-field modeling of brittle fracture." *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 349, 167-190. 112
- [45] Cheng, S. Z., Janimak, J. J., Zhang, A., & Hsieh, E. T. (1991). "Isotacticity effect on crystallization and melting in polypropylene fractions : 1. Crystalline structures and thermodynamic property changes." *Polymer*, 32(4), 648-655. 76, 78
- [46] Chiang, C. H., Ishida, H., & Koenig, J. L. (1980). "The structure of aminopropyltriethoxysilane on glass surfaces." *Journal of Colloid and Interface Science*, 74(2), 396-404. 43
- [47] Cho, Y.J., Kang, Y., Lee, Y.C., Park, Y. & Lee, W. (2017). "Influence of partially debonded interface on elasticity of syntactic foam : A numerical study." *Materials*, 10(8), 911. 107

- [48] Clarke, A. S., & Wiley, J. D. (1987). "Numerical simulation of the dense random packing of a binary mixture of hard spheres : Amorphous metals." *Physical Review B*, 35(14), 7350. 108
- [49] Cochran, J. K. (1998). "Ceramic hollow spheres and their applications." *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(5), 474-479. 22
- [50] Culler, S. R., Ishida, H., & Koenig, J. L. (1985). "Structure of silane coupling agents adsorbed on silicon powder." *Journal of colloid and interface science*, 106(2), 334-346. 43
- [51] Curado C., Ferreira J., Nardin P.,(2008) "Projet Micosphères Expancel." IUT SGM Evry val d'Essonne 20
- [52] d'Almeida, J. R. M. (1999). "An analysis of the effect of the diameters of glass microspheres on the mechanical behavior of glass-microsphere/epoxy-matrix composites." *Composites Science and Technology*, 59(14), 2087-2091. 26
- [53] Das, A., & Satapathy, B. K. (2011). "Structural, thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of cenosphere filled polypropylene composites." *Materials & Design*, 32(3), 1477-1484. 22
- [54] Davidovits, J. V., Pho, V., Silberzan, P., & Goldmann, M. (1996). "Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica : an atomic force microscopy study." *Surface science*, 352, 369-373.
- [55] De Francqueville, F., Gilormini, P., & Diani, J. (2019). "Representative volume elements for the simulation of isotropic composites highly filled with monosized spheres." *International Journal of Solids and Structures*, 158, 277-286. 129
- [56] Delogu, M., Zanchi, L., Maltese, S., Bonoli, A., & Pierini, M. (2016). "Environmental and economic life cycle assessment of a lightweight solution for an automotive component : a comparison between talc-filled and hollow glass microspheres-reinforced polymer composites." *Journal of cleaner production*, 139, 548-560. 136
- [57] Demjen, Z., Pukanszky, B., & Nagy Jr, J. (1999). "Possible coupling reactions of functional silanes and polypropylene." *Polymer*, 40(7), 1763-1773. 32
- [58] Denac, M., Musil, V., & Smit, I. (2005). "Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2." Mechanical properties. *Composites Part A : applied science and manufacturing*, 36(9), 1282-1290. 14
- [59] Di Paola, F. (2010). "Modélisation multi-échelles du comportement thermo-mécanique de composites à renforts sphériques" *Dissertation Doctoral*, Châtenay-Malabry, Ecole centrale de Paris. x, 104, 105, 106
- [60] Diard, O., Leclercq, S., Rousselier, G. & Cailletaud, G. (2005) "Evaluation of finite element based analysis of 3D multicrystalline aggregates plasticity : Application to crystal plasticity model identification and the study of stress and strain fields near grain boundaries." *International Journal of Plasticity*, 21(4), 691-722 121
- [61] Dimitrov, K., Boyadzhiev, L., Tufeu, R., Cansell, F., & Barth, D. (1998). "Solubility of poly (ethylene glycol) nonylphenyl ether in supercritical carbon dioxide." *The Journal of supercritical fluids*, 14(1), 41-47. 46
- [62] Dong, J., & Ozaki, Y. (1997). "FTIR and FT-Raman studies of partially miscible poly (methyl methacrylate)/poly (4-vinylphenol) blends in solid states." *Macromolecules*, 30(2), 286-292. 47

- [63] Doumbia, A. S., Jouannet, D., Falher, T., & Cauret, L. (2014). "Performance and lightweight thermoplastic materials for automotive application using hollow microspheres." In Key Engineering Materials (Vol. 611, pp. 859-867). Trans Tech Publications. 4
- [64] Doumbia, A. S., Bourmaud, A., Jouannet, D., Falher, T., Orange, F., Retoux, R., ... & Cauret, L. (2015). "Hollow microspheres-poly-(propylene) blends : Relationship between microspheres degradation and composite properties." Polymer Degradation and Stability, 114, 146-153. 21
- [65] Duval, C. (2004). *Polypropylènes (pp)* Ed. Techniques Ingénieur. vii, 10
- [66] Expancel Site Web : <https://www.akzonobel.com/expancel/>
- [67] El Omri, A., Fennan, A., Sidoroff, F., & Hihi, A. (2000). "Elastic-plastic homogenization for layered composites." European Journal of Mechanics-A/Solids, 19(4), 585-601. 115
- [68] ElShawish, S., Cizelj, L. & Simonovski, I. (2013). "Modeling grain boundaries in polycrystals using cohesive elements : qualitative and quantitative analysis". Nuclear Engineering and Design, 261, 371-381. 121
- [69] Eyre, D. J., & Milton, G. W. (1999). "A fast numerical scheme for computing the response of composites using grid refinement." The European Physical Journal-Applied Physics, 6(1), 41-47. 113
- [70] Farge, L., André, S., Meneau, F., Dillet, J., & Cunat, C. (2013). "A common multiscale feature of the deformation mechanisms of a semicrystalline polymer." Macromolecules, 46(24), 9659-9668. 18
- [71] Farge, L., Boisse, J., Dillet, J., André, S., Albouy, P. A., & Meneau, F. (2015). "Wide-angle X-ray scattering study of the lamellar/fibrillar transition for a semi-crystalline polymer deformed in tension in relation with the evolution of volume strain." Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics, 53(20), 1470-1480. 18
- [72] Fekete, E., Pukánszky, B., Tóth, A., & Bertóti, I. (1990). "Surface modification and characterization of particulate mineral fillers." Journal of Colloid and Interface Science, 135(1), 200-208. 30
- [73] Fekete, E., Móczó, J., & Pukánszky, B. (2004). "Determination of the surface characteristics of particulate fillers by inverse gas chromatography at infinite dilution : a critical approach." Journal of colloid and interface science, 269(1), 143-152. 30
- [74] Figliuzzi, B. (2017) "Morphological characterization of random sets" École thématique « Physics and Mechanics of Random Media » ix, 68
- [75] Fine, T., Sautereau, H., & Sauvant-Moynot, V. (2003). "Innovative processing and mechanical properties of high temperature syntactic foams based on a thermoplastic/thermoset matrix." Journal of materials science, 38(12), 2709-2716. 20
- [76] François, D., Pineau, A., & Zaoui, A. (1991). "Comportement mécanique des matériaux : élasticité et plasticité." Hermès, Paris. 105
- [77] Franciszczak, P., Wojnowski, J., Kalniņš, K., & Piesowicz, E. (2019). "The influence of matrix crystallinity on the mechanical performance of short-fibre composites-Based on homo-polypropylene and a random polypropylene copolymer reinforced with man-made cellulose and glass fibres." Composites Part B : Engineering, 166, 516-526. 81
- [78] Frattini, A., Pellegrini, N., Nicastro, D., & De Sanctis, O. (2005). "Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes." Materials chemistry and physics, 94(1), 148-152. 41

- [79] Gélébart, L., & Ouaki, F. (2015). "Filtering material properties to improve FFT-based methods for numerical homogenization." *Journal of Computational Physics*, 294, 90-95. **112**
- [80] Gilabert, F., Garoz, D. & Van Paepegem, W (2015). "Stress concentrations and bonding strength in encapsulation-based self-healing materials" *Materials & Design*, 67, 28-41. **121**
- [81] Gilormini, P., Toulemonde, P.A., Diani, J., & Gardere, A. (2017). "Stress-strain response and volume change of a highly filled rubbery composite : experimental measurements and numerical simulations." *Mechanics of Materials*, 111, 57-65. **129**
- [82] Gimenez-Fouque, N. (2005). "Vieillessement hydrolytique de mousses syntactiques époxyde-amine/verre pour l'isolation thermique sous hautes pression : mécanismes de dégradation et simulation de la prise en eau." Doctoral dissertation, Villeurbanne, INSA. **xiii, 18, 19, 20, 22, 24**
- [83] Gladysz, G. M., Perry, B., McEachen, G., & Lula, J. (2006). "Three-phase syntactic foams : structure-property relationships." *Journal of materials science*, 41(13), 4085-4092. **22**
- [84] Guo, T., Wang, L., Zhang, A., & Cai, T. (2005). "Effects of nano calcium carbonate modified by a lanthanum compound on the properties of polypropylene." *Journal of applied polymer science*, 97(3), 1154-1160. **78**
- [85] Gupta, N., Woldesenbet, E., & Mensah, P. (2004). "Compression properties of syntactic foams : effect of cenosphere radius ratio and specimen aspect ratio." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 35(1), 103-111. **26**
- [86] Gupta, N., Maharsia, R., & Jerro, H. D. (2005). "Enhancement of energy absorption characteristics of hollow glass particle filled composites by rubber addition." *Materials Science and Engineering : A*, 395(1-2), 233-240. **27**
- [87] Gupta, N., & Ricci, W. (2006). "Comparison of compressive properties of layered syntactic foams having gradient in microballoon volume fraction and wall thickness." *Materials Science and Engineering : A*, 427(1-2), 331-342. **27**
- [88] Gupta, N., Pinisetty, D., & Shunmugasamy, V. C. (2013). "Reinforced polymer matrix syntactic foams : effect of nano and micro-scale reinforcement." Springer Science & Business Media. **2**
- [89] Gupta, N., Zeltmann, S. E., Shunmugasamy, V. C., & Pinisetty, D. (2014). "Applications of polymer matrix syntactic foams." *Jom*, 66(2), 245-254. **vii, 3, 4, 26**
- [90] G'sell, C., & Dahoun, A. (1994). "Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation." *Materials Science and Engineering : A*, 175(1-2), 183-199. **vii, 16**
- [91] Halary, J. L., & Lauprêtre, F. (2008). "Mécanique des matériaux polymères." Belin, Collection Echelles. **vii, 16, 17**
- [92] Hashin, Z., & Shtrikman, S. (1963). "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11(2), 127-140. **106**
- [93] Haudin, J.-M. (2008). "Matériaux pour l'ingénieur." (<http://mms2.ensmp.fr/ressources/>). **9**
- [94] Herrera-Ramírez, L. C., Cano, M., & de Villoria, R. G. (2017). "Low thermal and high electrical conductivity in hollow glass microspheres covered with carbon nano-fiber-polymer composites." *Composites Science and Technology*, 151, 211-218 **33**

- [95] Herve, E., & Zaoui, A. (1993). "N-layered inclusion-based micromechanical modeling." *International Journal of Engineering Science*, 31(1), 1-10 **106, 126**
- [96] Hjezi, Z. (2015). "Biocéramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude de la silanisation de surface." Doctoral dissertation, Université de Limoges. **38, 39**
- [97] Hojo, M., Mizuno, M., Hobbiebrunken, T., Adachi, T., Tanaka, M., & Ha, S. K. (2009). "Effect of fiber array irregularities on microscopic interfacial normal stress states of transversely loaded UD-CFRP from viewpoint of failure initiation." *Composites Science and Technology*, 69(11-12), 1726-1734. **107**
- [98] Hong, Y., Fang, X., & Yao, D. (2015). "Microwave processing of syntactic foam from an expandable thermoset/thermoplastic mixture." *Polymer Engineering & Science*, 55(8), 1818-1828. **20**
- [99] Hong, Y. (2015). "Processing of expandable thermoplastic/thermoset syntactic foam."
- [100] Hu, G., & Yu, D. (2011). "Tensile, thermal and dynamic mechanical properties of hollow polymer particle-filled epoxy syntactic foam." *Materials Science and Engineering : A*, 528(15), 5177-5183. **20**
- [101] Huang, J. S., & Gibson, L. J. (1993). "Elastic moduli of a composite of hollow spheres in a matrix." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 41(1), 55-75. **20, 106**
- [102] Huang, Y. J., Vaikhanski, L., & Nutt, S. R. (2006). "3D long fiber-reinforced syntactic foam based on hollow polymeric microspheres." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 37(3), 488-496. **21**
- [103] Huang, Y. J., Wang, C. H., Huang, Y. L., Guo, G., & Nutt, S. R. (2010). "Enhancing specific strength and stiffness of phenolic microsphere syntactic foams through carbon fiber reinforcement." *Polymer composites*, 31(2), 256-262. **21**
- [104] Huang, H., Han, B., Wang, L., Miao, N., Mo, H., Zhou, N. L., ... & Shen, J. (2011). "Crystallization kinetics of polypropylene composites filled with nano calcium carbonate modified with maleic anhydride." *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1516-1527. **80**
- [105] Huynh, Q. V. (2006). "Estimation des propriétés poromécaniques effectives des argilites : apport des méthodes d'homogénéisation" Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine. **105**
- [106] Ishak, Z. M., Chow, W. S., & Takeichi, T. (2008). "Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 39(12), 1802-1814. **14**
- [107] Ishikawa, T., Amaoka, K., Masubuchi, Y., Yamamoto, T., Yamanaka, A., Arai, M., & Takahashi, J. (2018). "Overview of automotive structural composites technology developments in Japan." *Composites Science and Technology*, 155, 221-246. **1**
- [108] Jahani, Y., & Ehsani, M. (2009). "The rheological modification of talc-filled polypropylene by epoxy-polyester hybrid resin and its effect on morphology, crystallinity, and mechanical properties." *Polymer Engineering & Science*, 49(3), 619-629. **78**
- [109] Jančář, J., & Kučera, J. (1990). "Yield behavior of polypropylene filled with CaCO<sub>3</sub> and Mg(OH)<sub>2</sub>. I: "Zero" interfacial adhesion." *Polymer Engineering & Science*, 30(12), 707-713. **30**
- [110] Jean, A. (2009). "Etude d'un élastomère chargé de la nanostructure au macro-comportement." Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris. **15, 108**

- [111] Jodrey, W. S., & Tory, E. M. (1985). "Computer simulation of close random packing of equal spheres." *Physical review A*, 32(4), 2347. 108
- [112] John, B., & Nair, C. R. (2010). "Update on syntactic foam." *iSmithers*. 26, 27
- [113] Jönsson, L., & Rosskothén, K. R. (2003). "Microspheres : a universal, effective blowing agent." *Kunststoffe, Plast Europe*, 93(7), 40-41. 21
- [114] Kabel, M., Merkert, D., & Schneider, M. (2015). "Use of composite voxels in FFT-based homogenization." *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 294, 168-188. 112
- [115] Kabel, M., Fink, A., & Schneider, M. (2017). "The composite voxel technique for in-elastic problems." *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 322, 396-418. 112
- [116] Kessler, M., Roggendorf, C., & Schnettler, A. (2012, June). "Investigation of the physical properties of elastic syntactic foams." In *Electrical Insulation (ISEI), Conference Record of the 2012 IEEE International Symposium on* (pp. 526-530). IEEE.
- [117] Kim, J. K., & Mai, Y. W. (Eds.). (1998). "Engineered interfaces in fiber reinforced composites." Elsevier. 28
- [118] Kim, S. H., Bazin, N., Shaw, J. I., Yoo, J. H., Worsley, M. A., Satcher Jr, J. H., ... & Hamza, A. V. (2016). "Synthesis of Nanostructured/Macroscopic Low-Density Copper Foams Based on Metal-Coated Polymer Core-Shell Particles." *ACS Applied Materials & Interfaces*.
- [119] Kouassi, S. S. (2011). "Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline." *Doctoral dissertation, Limoges*. 37
- [120] Kowalewski, T., & Galeski, A. (1986). Influence of chalk and its surface treatment on crystallization of filled polypropylene. *Journal of applied polymer science*, 32(1), 2919-2934. 82
- [121] Kumar, N., Mireja, S., Khandelwal, V., Arun, B., & Manik, G. (2017). "Light-weight high-strength hollow glass microspheres and bamboo fiber based hybrid polypropylene composite : A strength analysis and morphological study." *Composites Part B : Engineering*, 109, 277-285. 32, 36, 50, 99, 133
- [122] Lawrence, E., & Pyrz, R. (2001). "Viscoelastic properties of polyethylene syntactic foam with polymer microballoons." *Polymers & polymer composites*, 9(4), 227-237. 20, 21
- [123] Ledbetter, H., & Migliori, A. (2006). "A general elastic-anisotropy measure." *Journal of applied physics*, 100(6), 063516. 126
- [124] Lee, J. (2014). "Scientific Results from Challenger Deep." *News.nationalgeographic.com*. March 3, 2014. vii, 3
- [125] Lelu, A., Fonblanc, G., Besson, J. M., Filliatre, C., & Daviaud, R. (1987, July). "Mise au point et caractérisation de mousses syntactiques." In *Macromolecular Symposia* (Vol. 9, No. 1, pp. 39-55). Hüthig & Wepf Verlag. xiii, 18, 19
- [126] Li, G., & Jones, N. (2007). "Development of rubberized syntactic foam." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 38(6), 1483-1492. 33, 99
- [127] Li, X., Zhu, M., Tang, X., Zhang, Q., Yang, X., & Sui, G. (2015). "Influence of hollow carbon microspheres of micro and nano-scale on the physical and mechanical properties of epoxy syntactic foams." *RSC Advances*, 5(63), 50919-50928. 22

- [128] Liang, J. Z., & Li, R. K. Y. (1998). "Mechanical properties and morphology of glass bead-filled polypropylene composites." *Polymer composites*, 19(6), 698-703. 5
- [129] Liang, J. Z., & Li, F. H. (2006). "Measurement of thermal conductivity of hollow glass-bead-filled polypropylene composites." *Polymer Testing*, 25(4), 527-531.
- [130] Liang, J.Z. & Li, F.H. (2007). "Simulation of heat transfer in hollow-glass-bead-filled polypropylene composites by finite element method." *Polymer Testing*, 26(3), 419-424. 106
- [131] Liang, J. Z. (2007). "Tensile properties of hollow glass bead-filled polypropylene composites." *Journal of applied polymer science*, 104(3), 1697-1701. 90
- [132] Liang, J. Z. (2013). "Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites." *Composites Part B : Engineering*, 51, 224-232. 90
- [133] Lin, W., Cossar, M., Dang, V., & Teh, J. (2007). "The application of Raman spectroscopy to three-phase characterization of polyethylene crystallinity." *Polymer testing*, 26(6), 814-821. 88
- [134] Liu, F, Wu, X. F, Guo, M. Q., Yang, Z. Q., Fan, H. N., Lu, H. R., & Xu, X. H. (2012). "Phase Structure, Thermal, and Mechanical Properties of Polypropylene/Hollow Glass Microsphere Composites Modified with Maleated Poly (ethylene-octene)." *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 51(7), 1449-1462. 5
- [135] Liu, Q., Shao, L., Fan, H., Long, Y., Zhao, N., Yang, S., ... & Xu, J. (2015). "Characterization of maxillofacial silicone elastomer reinforced with different hollow microspheres." *Journal of Materials Science*, 50(11), 3976-3983. 20
- [136] Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Pham, T. N., & Gérard, J. F. (2010). "A comparative study on different ionic liquids used as surfactants : Effect on thermal and mechanical properties of high-density polyethylene nanocomposites." *Journal of colloid and interface science*, 349(1), 424-433. 31
- [137] Livi, S., Duchet-Rumeau, J., Pham, T. N., & Gérard, J. F. (2011). "Synthesis and physical properties of new surfactants based on ionic liquids : improvement of thermal stability and mechanical behaviour of high density polyethylene nanocomposites." *Journal of colloid and interface science*, 354(2), 555-562. 31
- [138] Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Müller, A. J., Lin, M. C., & Chen, H. L. (2011). "SAXS/DSC analysis of the lamellar thickness distribution on a SSA thermally fractionated model polyethylene." *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212(18), 2009-2016. 78
- [139] Lubachevsky, B. D., & Stillinger, F. H. (1990). "Geometric properties of random disk packings." *Journal of statistical Physics*, 60(5-6), 561-583.
- [140] Mae, H., Omiya, M., & Kishimoto, K. (2008). "Effects of strain rate and density on tensile behavior of polypropylene syntactic foam with polymer microballoons." *Materials Science and Engineering : A*, 477(1), 168-178. 20, 21
- [141] Mae, H. (2008). "Tensile mechanical properties in PP/SEBS/Microballon composites under impact loadings." *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 31(2), 341-347. 20, 21
- [142] Mae, H. (2008). "Effects of local strain rate and micro-porous morphology on tensile mechanical properties in PP/EPR blend syntactic foams." *Materials Science and Engineering : A*, 496(1), 455-463. 20

- [143] Mae, H., Omiya, M., & Kishimoto, K. (2008). "Effect of micro porous shape on mechanical properties in polypropylene syntactic foams." *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, 2(5), 616-635. 20
- [144] Majoul, N., Aouida, S., & Bessaïs, B. (2015). "Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations." *Applied Surface Science*, 331, 388-391. xiii, 43
- [145] Maire, E., Gimenez, N., Sauvant-Moynot, V., & Sautereau, H. (2005). "X-ray tomography and three-dimensional image analysis of epoxy-glass syntactic foams." *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 364(1838), 69-88. vii, 26
- [146] Maire, E., Lhuissier, P., Salvo, L. (2016) "Tomographie à rayons X appliquée à l'étude des matériaux." *Techniques de l'ingénieur*, M4398 V1. 60
- [147] Malinowski, R., Janczak, K., Rytlewski, P., Raszewska-Kaczor, A., Moraczewski, K., & Żuk, T. (2015). "Influence of glass microspheres on selected properties of polylactide composites." *Composites Part B : Engineering*, 76, 13-19. 31
- [148] Mareau, C., Robert, C. (2017). "Different composite voxel methods for the numerical homogenization of heterogeneous inelastic materials with FFT-based techniques." *Mechanics of Materials*, 105, 157-165. 112
- [149] Marur, P. R. (2005). "Effective elastic moduli of syntactic foams." *Materials Letters*, 59(14), 1954-1957. 27, 106
- [150] Marur, P. R. (2009). "Influence of imperfect interface on the elastic moduli of syntactic foams." *Computational Materials Science*, 46(2), 327-332. 106
- [151] Marur, P. R. (2010). "Numerical estimation of effective elastic moduli of syntactic foams." *Finite Elements in Analysis and Design*, 46(11), 1001-1007. 107
- [152] Martin, J. (2009). "Étude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale." *Doctoral dissertation*, Université Paul Verlaine-Metz. vii, 17
- [153] Matei, E., Râpă, M., Andras, Á. A., Predescu, A. M., Pantilimon, C., Pica, A., & Predescu, C. (2017). "Recycled polypropylene improved with thermoplastic elastomers." *International Journal of Polymer Science*, 2017. 14
- [154] McCarthy, C., & Vaughan, T. (2015). "Micromechanical failure analysis of advanced composite materials." In *Numerical Modelling of Failure in Advanced Composite Materials* (pp. 379-409). Woodhead Publishing. 107
- [155] Meakin, P., & Jullien, R. (1992) "Random sequential adsorption of spheres of different sizes." *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 187(3-4), 475-488. 108
- [156] Mee, S. J. (2011). "The synthesis, characterisation and properties of self-assembled hollow and low density microspheres." *Doctoral dissertation*, University of Birmingham. 22
- [157] Meille, S. V., Ferro, D. R., Brückner, S., Lovinger, A. J., & Padden, F. J. (1994). "Structure of beta-isotactic polypropylene : a long-standing structural puzzle." *Macromolecules*, 27(9), 2615-2622. 11
- [158] Melro, A. R., Camanho, P. P., & Pinho, S. T. (2008). "Generation of random distribution of fibres in long-fibre reinforced composites." *Composites Science and Technology*, 68(9), 2092-2102. 62

- [159] Meng, Q., & Wang, Z. (2015). "Prediction of interfacial strength and failure mechanisms in particle-reinforced metal-matrix composites based on a micromechanical model." *Engineering Fracture Mechanics*, 142, 170-183. 107
- [160] Minko, S. (2008). "Grafting on solid surfaces : "Grafting to" and "grafting from" methods." In *Polymer surfaces and interfaces* (pp. 215-234). Springer, Berlin, Heidelberg. 46
- [161] Mishima, K., Matsuyama, K., & Nagatani, M. (1999). "Solubilities of poly (ethylene glycol) s in the mixtures of supercritical carbon dioxide and cosolvent." *Fluid Phase Equilibria*, 161(2), 315-324. 46
- [162] Móczó, J., & Pukánszky, B. (2019). "Particulate Filled Polypropylene : Structure and Properties." In *Polypropylene Handbook* (pp. 357-417). Springer, Cham. 30, 32
- [163] Moulinec, H., & Suquet, P. (1998). "A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure." *Computer methods in applied mechanics and engineering*, 157(1-2), 69-94. 112, 113
- [164] Mutua, F. N., Lin, P., Koech, J. K., & Wang, Y. (2012). "Surface modification of hollow glass microspheres." *Materials Sciences and Applications*, 3(12), 856. 36, 133
- [165] Natta, G., & Corradini, P. (1960). "Structure and properties of isotactic polypropylene." *Il Nuovo Cimento* (1955-1965), 15, 40-51. 11
- [166] Nielsen, L. E. (1983). "Elastic modulus of syntactic foams." *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 21(8), 1567-1568. 106
- [167] Nielsen, A. S., Batchelder, D. N., & Pyrz, R. (2002). "Estimation of crystallinity of isotactic polypropylene using Raman spectroscopy." *Polymer*, 43(9), 2671-2676. 85, 88
- [168] Norton, D. R., & Keller, A. (1985). "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene." *Polymer*, 26(5), 704-716. vii, 13
- [169] Okabe, T., Nishikawa, M., & Toyoshima, H. (2011). "A periodic unit-cell simulation of fiber arrangement dependence on the transverse tensile failure in unidirectional carbon fiber reinforced composites." *International Journal of Solids and Structures*, 48(20), 2948-2959. 107
- [170] Olley, R. H., & Bassett, D. C. (1982). "An improved permanganic etchant for polyolefines." *Polymer*, 23(12), 1707-1710. 83
- [171] Ong, S. K., & Hashim, A. S. (2011). "Effect of polystyrene-modified natural rubber as high molecular weight modifier in polypropylene based binary blends." *International Journal of Engineering and Technology*, 11, 39-48. 14
- [172] Otsu, N. (1979). "A threshold selection method from gray-level histograms." *IEEE transactions on systems, man, and cybernetics*, 9(1), 62-66. 66
- [173] Ozkutlu, M., Dilek, C., & Bayram, G. (2018). "Effects of hollow glass microsphere density and surface modification on the mechanical and thermal properties of poly (methyl methacrylate) syntactic foams." *Composite Structures*, 202, 545-550. 33
- [174] Paganin, D., Mayo, S. C., Gureyev, T. E., Miller, P. R., & Wilkins, S. W. (2002). "Simultaneous phase and amplitude extraction from a single defocused image of a homogeneous object." *Journal of microscopy*, 206(1), 33-40. 60
- [175] Panteghini, A., & Bardella, L. (2015). "On the compressive strength of glass microballoons-based syntactic foams." *Mechanics of Materials*, 82, 63-77. 107
- [176] Parenteau, T. (2009). *Modélisation micromécanique de composites thermoplastiques élastomères à matrice polypropylène* Doctoral dissertation, Université de Bretagne Sud. vii, 12, 13, 77, 78

- [177] Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. K. (2006). *Adsorption of organic molecules on silica surface*. *Advances in colloid and interface science*, 121(1-3), 77-110. 43
- [178] Passaro, C. (2014). *Du couple matériau-procédé à la qualité perçue : élaboration d'un outil prédictif de la perception visuelle des pièces en injection de polypropylène d'intérieur du véhicule* Doctoral dissertation, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. 13
- [179] Pasternack, R. M., Rivillon Amy, S., & Chabal, Y. J. (2008). *Attachment of 3-(aminopropyl) triethoxysilane on silicon oxide surfaces : dependence on solution temperature*. *Langmuir*, 24(22), 12963-12971. 43
- [180] Patankar, S. N., Das, A., & Kranov, Y. A. (2009). *Interface engineering via compatibilization in HDPE composite reinforced with sodium borosilicate hollow glass microspheres*. "Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, 40(6-7), 897-903. 18, 31
- [181] Patankar, S. N., & Kranov, Y. A. (2010). *Hollow glass microsphere HDPE composites for low energy sustainability*. "Materials Science and Engineering : A, 527(6), 1361-1366. 5, 18, 31
- [182] Pedone, A., Malavasi, G., Menziani, C., Segre, U., Cormack, A. (2008). *Role of magnesium in soda-lime glasses : insight into structural, transport, and mechanical properties through computer simulations*". *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29), 11034-11041. 110
- [183] Pena-Alonso, R., Rubio, F., Rubio, J., & Oteo, J. L. (2007). *Study of the hydrolysis and condensation of 3-Aminopropyltriethoxysilane by FT-IR spectroscopy*. "Journal of materials science, 42(2), 595-603. 43
- [184] Poulet, P.A. (2017). *Effet de la variabilité microstructurale sur le comportement d'un composite UD verre/PA11 : de la caractérisation expérimentale à la modélisation multi-échelle*." Thèse de doctorat, Université européenne de Bretagne. 28
- [185] Powers, W., & Shaver, R. (1969). *Carbon microspheres- A new high-performance filler material for low-weight, high- temperature application(Hollow thin walled carbon spheres developed as filler material for resins in low weight high temperature applications)*." 2
- [186] Prakash, A., & Lebensohn, R.A. (2009). *Simulation of micromechanical behavior of polycrystals : finite elements versus fast Fourier transforms*.", *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 17(6), 064010. 112
- [187] Pyrz, R. (1994). *Correlation of microstructure variability and local stress-field in 2-phase materials*" *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 177(1-2), 253-259. 65
- [188] Qi, F., Ding, H., Wang, X., Liu, Q., Du, B., & Zhang, X. (2017). *The stress and strain field distribution around the reinforced particles in Al/TiC composites : A finite element modeling study*." *Computational Materials Science*, 137, 297-305. 107
- [189] Rajadurai, A. (2017). *Inter laminar shear strength behavior of acid, base and silane treated E-glass fibre epoxy resin composites on drilling process*." *Defence Technology*, 13(1), 40-46. 29
- [190] Rangari, V. K., Hassan, T. A., Watson, Q. M. T., & Jeelani, S. Sonochemical *Coating of TiC nanoparticles on expandable polymeric microspheres*." *Thermal & Mechanical properties of microspheres/epoxy nanocomposites*.

- [191] Rangari, V. K., Tiffianni, W., & Hasan, M. "Thermal and Mechanical Characterization of Expancel nanocomposite."
- [192] Ren, S., Li, X., Zhang, X., Xu, X., Dong, X., Liu, J., ... & Guo, A. (2017). "Mechanical properties and high-temperature resistance of the hollow glass microspheres/borosilicate glass composite with different particle size." *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 321-329. **24**
- [193] Riande, E., Diaz-Calleja, R., Prolongo, M., Masegosa, R., & Salom, C. (Eds.). (1999) *Polymer viscoelasticity : stress and strain in practice* CRC Press. **vii, 13**
- [194] Rice, D., Mouras, R., Gleeson, M., Liu, N., Tofail, S. A., Soulimane, T., & Silien, C. (2018). "APTES duality and nanopore seed regulation in homogeneous and nanoscale-controlled reduction of Ag shell on SiO<sub>2</sub> microparticle for quantifiable single particle SERS." *ACS Omega*, 3(10), 13028-13035. **41**
- [195] Robert, C., & Mareau, C. (2015). "A comparison between different numerical methods for the modeling of polycrystalline materials with an elastic-viscoplastic behavior." *Computational Materials Science*, 103, 134-144. **112**
- [196] Ruckebusch, J. M. (2009). "Microsphères creuses de verre pour mousses syntactiques." Ed. *Techniques Ingénieur*. **4, 5, 19, 20, 22, 30**
- [197] Salleh, Z., Islam, M. M., & Ku, H. (2013). "Preliminary study on the development of syntactic foams for marine applications." In *Proc. of SPIE Vol* (Vol. 8793, pp. 879311-1). **3, 4**
- [198] Samu, G. F., & Janáky, C. (2017). "Tailoring the interfaces in conducting polymer composites by controlled polymerization." In *Hybrid Polymer Composite Materials* (pp. 101-134). Woodhead Publishing. **viii, 46**
- [199] Samsudin, S. S., Ariff, Z. M., Zakaria, Z., & Bakar, A. (2011). "Development and characterization of epoxy syntactic foam filled with epoxy hollow spheres." *Exp. Pol. Lett*, 7, 653-660. **20**
- [200] Sánchez-Vicente, Y., Stevens, L. A., Pando, C., Torralvo, M. J., Snape, C. E., Drage, T. C., & Cabañas, A. (2015). "A new sustainable route in supercritical CO<sub>2</sub> to functionalize silica SBA-15 with 3-aminopropyltrimethoxysilane as material for carbon capture." *Chemical Engineering Journal*, 264, 886-898. **43, 44**
- [201] Sanders, W. S., & Gibson, L. J. (2003). "Mechanics of hollow sphere foams." *Materials Science and Engineering : A*, 347(1-2), 70-85. **106**
- [202] Sankaran, S., Ravishankar, B. N., Sekhar, K. R., Dasgupta, S., & Kumar, M. J. (2017). "Syntactic foams for multifunctional applications." In *Composite Materials* (pp. 281-314). Springer, Berlin, Heidelberg. **27**
- [203] Segurado, J., & Llorca, J., (2002). "A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites." *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 50(10), 2107-2121. **108, 129**
- [204] Shams, A., Panteghini, A., Bardella, L., & Porfiri, M. (2017). "A micromechanical model to study failure of polymer-glass syntactic foams at high strain rates." *Computational Materials Science*, 135, 189-204. **107**
- [205] Shanks, R. (2012). "Thermoplastic elastomers." In *Thermoplastic Elastomers*. IntechOpen. **14**
- [206] SHAVER, R. (1969). "Whiskers and other new forms of reinforcements for thermoplastics(Reinforcement of thermoplastic resins, considering single crystal whisker and carbon fibers and microspheres)." **2**

- [207] Spekowius, M., Spina, R., & Hopmann, C. (2016). "Mesoscale simulation of the solidification process in injection moulded parts." *Journal of Polymer Engineering*, 36(6), 563-573. ix, 77
- [208] Sutikno, W. B., Wijanarko, W., & Sidharta, I. (2006). "Effect of volume fraction epoxy-hollow glass microspheres and curing temperature variation on compressive properties of composites." 25
- [209] Sutikno, Berata, W., & Wijanarko, W. (2017, June). "Hollow glass microsphere-epoxy composite material for helmet application to reduce impact energy due to collision." In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1855, No. 1, p. 030013). 25
- [210] Tagliavia, G., Porfiri, M., & Gupta, N. (2011). "Analysis of particle-to-particle elastic interactions in syntactic foams." *Mechanics of Materials*, 43(12), 952-968. 106
- [211] Takase, S., & Shiraishi, N. (1989). "Studies on composites from wood and polypropylenes. II." *Journal of Applied Polymer Science*, 37(3), 645-659. 31
- [212] Thiery, C. (2002). "Tomographie à rayons X." *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, 1(P950), P950-1. 60
- [213] Thio, Y. S., Argon, A. S., Cohen, R. E., & Weinberg, M. (2002). "Toughening of isotactic polypropylene with CaCO<sub>3</sub> particles." *Polymer*, 43(13), 3661-3674. 25
- [214] Tian, Q., & Yu, D. (2016). "Preparation and properties of polymer microspheres filled epoxy composite films by UV-curable polymerization." *Materials & Design*. 20
- [215] Tian, S., Zhang, P., Fan, H., Chen, Y., & Yan, J. (2018). "Fabrication of retro-reflective polyurethane via covalently embedding with amino-functionalized glass microspheres." *Progress in Organic Coatings*, 115, 115-121. 43
- [216] Tres, P. A. (2007). "Hollow glass microspheres : stronger spheres tackle injection molding." *Plastics technology*, 53(5), 82-87. 32
- [217] Tripathi, D. (2002). "Practical guide to polypropylene." iSmithers Rapra Publishing. 8
- [218] Türkçü, H. N. (2004). *Investigation of the crystallinity and orientation of polypropylene with respect to temperature changes using FT-IR, WRD, and Raman techniques* Doctoral dissertation, Bilkent University. xiii, 10
- [219] Vamvounis, G., Jonsson, M., Malmström, E., & Hult, A. (2013). "Synthesis and properties of poly (3-n-dodecylthiophene) modified thermally expandable microspheres." *European Polymer Journal*, 49(6), 1503-1509. 21
- [220] Varga, J. (1992). "Supermolecular structure of isotactic polypropylene." *Journal of Materials Science* 27(10),2557-2579. 82
- [221] Vörös, G., & Pukánszky, B. (2001). "Effect of a soft interlayer with changing properties on the stress distribution around inclusions and yielding of composites." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 32(3-4), 343-352. 33
- [222] Wang, L., Lau, J., Thomas, E., & Boyce, M. (2011). "Co-continuous composite materials for stiffness, strength, and energy dissipation." *Advanced Materials*, 23(13), 1524-1529. 127
- [223] Wang, Y., Ren, K., Sun, J., Li, W., Zhao, S., Chen, Z., & Guan, J. (2017). "Ultra-low content silver densely-coated glass microsphere for high performance conducting polymer-matrix composites." *Composites Science and Technology*, 140, 89-98. 33
- [224] Wang, Z., Zhang, T., Park, B. K., Lee, W. I., & Hwang, D. J. (2017). "Minimal contact formation between hollow glass microparticles toward low-density and thermally insulating composite materials." *Journal of Materials Science*, 52(11), 6726-6740.

- [225] Weeding, T. L., Veeman, W. S., Jenneskens, L. W., Gaur, H. A., Schuurs, H. E. C., & Huysmans, W. G. B. (1989). "Carbon-13 and silicon-29 NMR investigations of glass-filled polymer composites." *Macromolecules*, 22(2), 706-714. **39**
- [226] Weng, L., Fan, T., Wen, M., & Shen, Y. (2019). "Three-dimensional multi-particle FE model and effects of interface damage, particle size and morphology on tensile behavior of particle reinforced composites." *Composite Structures*, 209, 590-605. **107**
- [227] Weon, J. I., & Sue, H. J. (2006). "Mechanical properties of talc- and CaCO<sub>3</sub>-reinforced high-crystallinity polypropylene composites." *Journal of materials science*, 41(8), 2291-2300. **82**
- [228] Whinnery, L., Goods, S., & Even, B. (2000). "Expancel foams : fabrication and characterization of a new reduced density cellular material for structural applications (No. SAND2000-8217)." Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs., Livermore, CA (US). **21**
- [229] Woldesenbet, E., Gupta, N., & Jadhav, A. (2005). "Effects of density and strain rate on properties of syntactic foams." *Journal of materials science*, 40(15), 4009-4017. **27**
- [230] Wong, K. Y., & Truss, R. W. (1994). "Effect of flyash content and coupling agent on the mechanical properties of flyash-filled polypropylene." *Composites Science and Technology*, 52(3), 361-368. **22**
- [231] Wouterson, E. M., Boey, F. Y., Hu, X., & Wong, S. C. (2005). "Specific properties and fracture toughness of syntactic foam : Effect of foam microstructures." *Composites Science and Technology*, 65(11), 1840-1850. **1**
- [232] Yang, M., Ma, J., Ding, S., Meng, Z., Liu, J., Zhao, T., ... & Yang, Z. (2006). "Phenolic resin and derived carbon hollow spheres." *Macromolecular Chemistry and Physics*, 207(18), 1633-1639. **22**
- [233] Yang, P., Ding, J., Guo, J., Shi, W., Hu, J. J., & Wang, C. (2013). "A strategy for fabrication of uniform double-shell hollow microspheres as effective acoustic echo imaging contrast agents through a new polymer-backbone-transition method." *Journal of Materials Chemistry B*, 1(4), 544-551. **20**
- [234] Yu, M., Zhu, P., & Ma, Y. (2013). "Effects of particle clustering on the tensile properties and failure mechanisms of hollow spheres filled syntactic foams : A numerical investigation by microstructure based modeling." *Materials & Design*, 47, 80-89. **22, 107**
- [235] Yu, X., Zhou, J., Liang, H., Jiang, Z., & Wu, L. (2018). "Mechanical metamaterials associated with stiffness, rigidity and compressibility : A brief review." *Progress in Materials Science*, 94, 114-173. **127**
- [236] Yuan, Q., Jiang, W., An, L., & Li, R. K. Y. (2004). "The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene." *Polymers for Advanced Technologies*, 15(7), 409-413. **5**
- [237] Zare, Y. (2016). "Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties." *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, 84, 158-164. **61**
- [238] A. Zaoui. (1998). "Matériaux hétérogènes et composites. Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 1998. **102, 103, 105**
- [239] Zhang, Q. X., Yu, Z. Z., Xie, X. L., & Mai, Y. W. (2004). "Crystallization and impact energy of polypropylene/CaCO<sub>3</sub> nanocomposites with nonionic modifier." *Polymer*, 45(17), 5985-5994. **83, 88**

- [240] Zhang, L., Roy, S., Chen, Y., Chua, E. K., See, K. Y., Hu, X., & Liu, M. (2014). "*Mussel-inspired polydopamine coated hollow carbon microspheres, a novel versatile filler for fabrication of high performance syntactic foams.*" ACS applied materials & interfaces, 6(21), 18644-18652. 22
- [241] Zhang, X., Li, B., Wang, K., Zhang, Q., & Fu, Q. (2009). "*The effect of interfacial adhesion on the impact strength of immiscible PP/PETG blends compatibilized with triblock copolymers.*" Polymer, 50(19), 4737-4744. 14
- [242] Zhang, X., Wang, P., Zhou, Y., Li, X., Yang, E. H., Yu, T. X., & Yang, J. (2016). "*The effect of strain rate and filler volume fraction on the mechanical properties of hollow glass microsphere modified polymer.*" Composites Part B : Engineering, 101, 53-63. 107
- [243] Zhang, G. (2018). "*Random sequential adsorption and its long-time limit.*" American Journal of Physics, 86(10), 772-776. 108
- [244] Zhu, K. J., Xiangzhou, L., & Shilin, Y. (1990). "*Preparation, characterization, and properties of polylactide (PLA)-poly (ethylene glycol)(PEG) copolymers : a potential drug carrier.*" Journal of applied polymer science, 39(1), 1-9. 48
- [245] Zuiderduin, W. C. J., Westzaan, C., Huetink, J., & Gaymans, R. J. (2003). "*Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles.*" Polymer, 44(1), 261-275. 82
- [246] 3M Industry, B. By Application. IEEE Guide for Performing Arc-Flash Hazard Calculations Amendment 2 : Changes to Clause 4 IEEE Industry Applications Society, 2011. 4, 23

# Annexe A

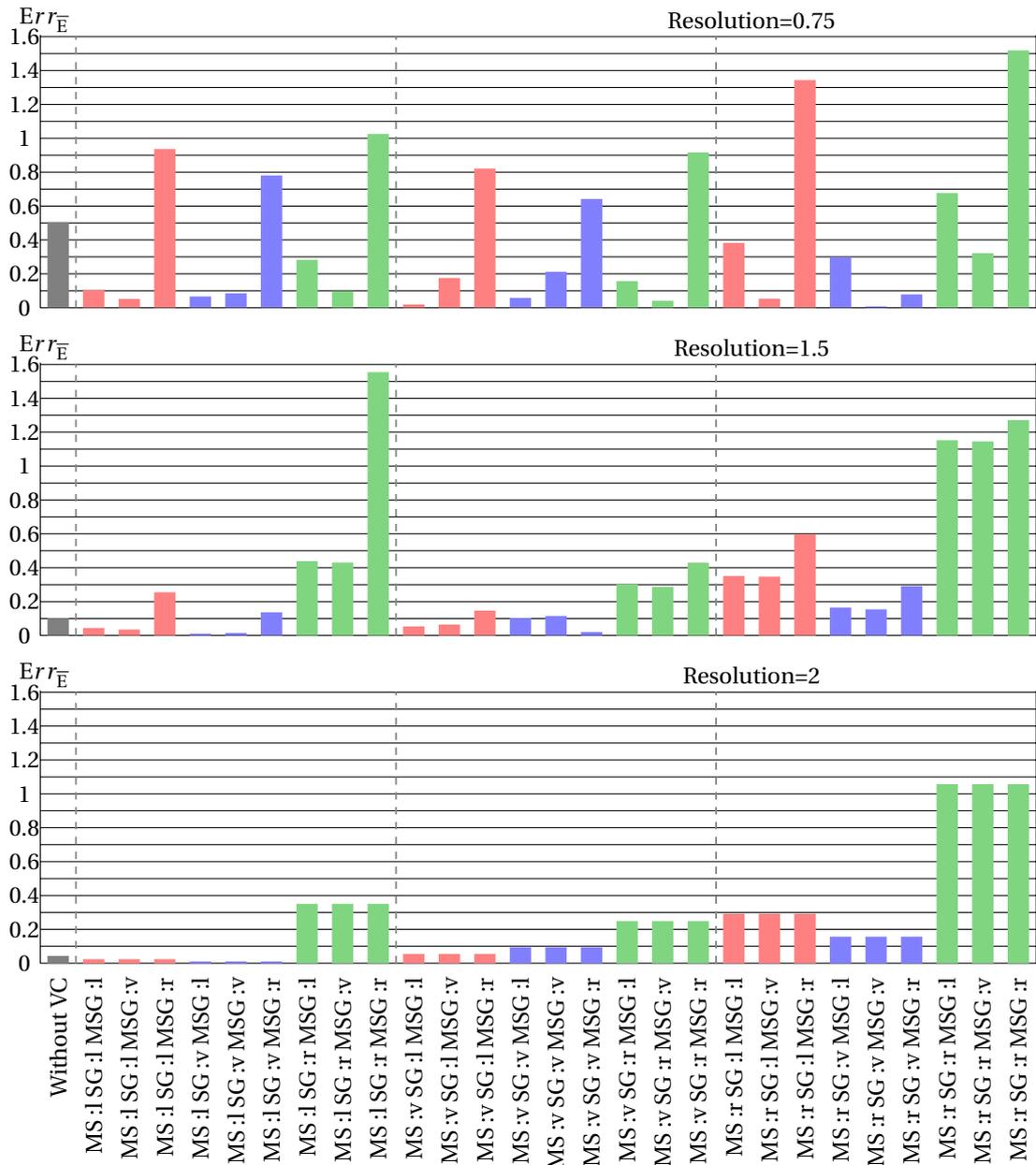


FIGURE A.1 – Histogramme de l’erreur relative en fonction des combinaisons de lois d’homogénéisation des voxels composites pour les résolutions 0,75, 1,5 et 2 et pour les propriétés de la matrice de référence (i.e. contraste élastique coquille/matrice = 63).



# Annexe B

Cette annexe examine la question d'un artefact possible qui corrélait les contraintes normales (à l'interface Matrice/Coquille) à la fraction volumique du verre contenue dans chaque voxel composite, et qui serait susceptible d'augmenter les contraintes dans les voxels ayant une teneur en verre plus élevée. Les figures B.1 et B.2 représentent pour chaque voxel composite la contrainte en fonction de sa fraction volumique de verre. Il est clair qu'une telle corrélation n'est pas observée. De plus, des microsphères choisies arbitrairement sont extraites pour afficher, pour les voxels composites Matrice/coquille, la teneur en verre et les contraintes normales à l'interface. La teneur en verre semble aléatoire, alors que la distribution des contraintes de surface est plutôt lisse et non corrélée à la teneur en verre.

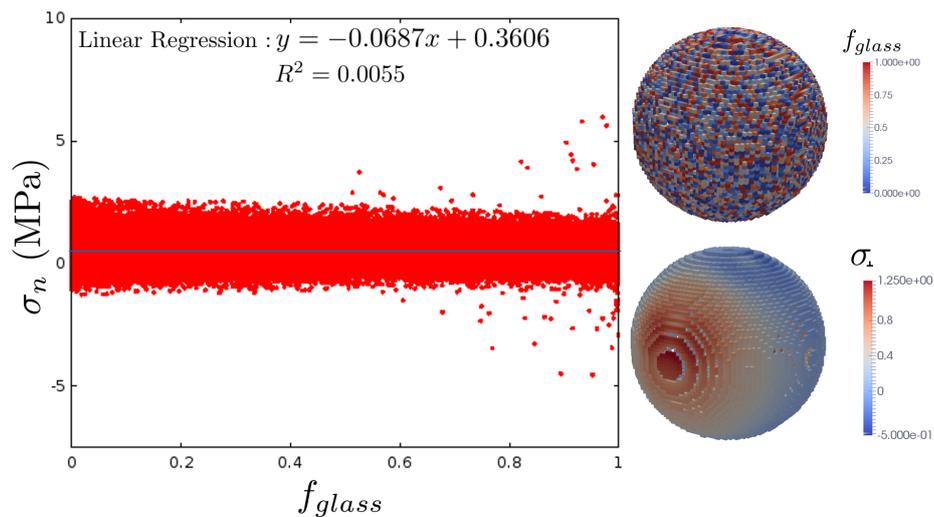


FIGURE B.1 – Les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice en fonction de la fraction volumique de verre de chaque voxel composite évaluées sur une microstructure avec 256 sphères et une fraction volumique de microsphère de 0,1. La sphère en haut représente la distribution du volume de verre dans les voxels composites d'une microsphère (choisie arbitrairement), et en bas, la contrainte normale de la même microsphère.

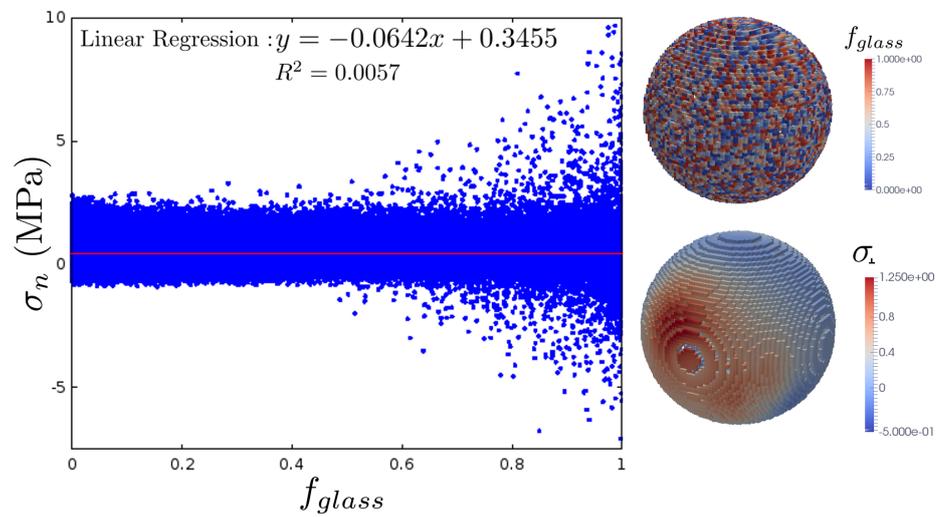


FIGURE B.2 – Les contraintes normales aux interfaces microsphère/matrice en fonction de la fraction volumique de verre de chaque voxel composite évaluées sur une microstructure avec 256 sphères et une fraction volumique de microsphère de 0,5. La sphère en haut représente la distribution du volume de verre dans les voxels composites d'une microsphère (choisie arbitrairement), et en bas, la contrainte normale de la même microsphère.



**Titre :** Développement de nouveaux matériaux polymères composites allégés à base de microsphères creuses modifiées

**Mots clés :** Elaboration de composites thermoplastiques, Caractérisations physico-chimiques, Simulation numérique par FFT (AMITEX\_ FFTP)

**Résumé :** Ces dernières années l'intérêt pour l'utilisation de microsphères creuses de verre comme charges pour polymères a considérablement grandi en raison de leur basse densité, leur haute résistance et leur faible conductivité thermique. Les composites résultants sont largement utilisés dans des applications marines et aérospatiales mais également dans l'industrie automobile. Cependant, les composites présentent des lacunes mécaniques notables comme une elongation à la rupture drastiquement réduite et une diminution de la limite élastique. Ces limites sont directement liées aux propriétés des interfaces entre les microsphères et la matrice. L'objectif de l'étude est de mesurer les gains possibles apportés par une modification de ces interfaces et d'approfondir la compréhension des phénomènes mécaniques gouvernant les interfaces sphères-matrice.

Des matériaux d'étude constitués d'une matrice à base de polypropylène (utilisée dans l'industrie automobile)

et des microsphères modifiées (modifications chimiques soit par silanisation, soit par greffage de chaînes copolymères éthylène glycol-diméthacrylate) sont mis en œuvre par extrusion/compoundage et injection. Une caractérisation expérimentale des composites et de ses différentes phases a été effectuée et des analyses de la distribution spatiale des microsphères dans la matrice ont été faites par traitement d'images tomographiques. Des tests mécaniques ont été effectués pour mesurer les propriétés des composites et les modifications cristallines du polymère ont été mis en lumière.

En parallèle, une approche multi-échelle, basée sur des simulations numériques par FFT (Amitex), permettant de déduire le comportement mécanique homogène du composite à partir de sa microstructure, a été mise en place. L'utilisation de voxels composites a été investiguée sur ce type de microstructure : la résolution requise pour obtenir une réponse convergée est largement diminuée.

**Title :** Development of new lightweight polymer composite materials based on modified hollow microspheres

**Keywords :** Processing of thermoplastic composites, Physico-chemical characterizations, FFT-based Numerical simulation (AMITEX\_ FFTP)

**Abstract :** In recent years the interest in the use of hollow glass microspheres as polymer fillers has increased considerably due to their low density, high resistance and low thermal conductivity. The resulting composites are widely used in marine and aerospace applications but also in the automotive industry. However, composites have significant mechanical deficiencies such as drastically reduced fracture elongation and reduced yield strength. These limits are directly related to the properties of the interfaces between the microspheres and the matrix. The aim of the study is to measure the possible gains from modifying these interfaces and to deepen the understanding of the mechanical phenomena occur on the spheres-matrix interfaces.

Study materials consisting of a polypropylene matrix (used in the automotive industry) and modified microspheres (chemically modified either by

silanisation or by grafting copolymer chains ethylene glycol-dimethoacrylate) are produced by extrusion/compounding and injection. Fine experimental characterization of the composites and its various phases was carried out and analyses of the spatial distribution of the microspheres in the matrix were carried out by tomographic image processing. Mechanical tests were carried out to measure the properties of the composites and the crystalline modifications of the polymer brought to light.

In parallel, a multiscale approach, based on numerical simulations by FFT (Amitex), allowing to deduce the homogeneous mechanical behaviour of the composite from its microstructure, was implemented. The use of composite voxels has been investigated on this type of microstructure : the resolution required to obtain a converged response is greatly reduced.

