

Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés Alexandra Siot

▶ To cite this version:

Alexandra Siot. Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés. Polymères. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2018. Français. NNT: 2018EMAL0001 . tel-01976534

HAL Id: tel-01976534 https://theses.hal.science/tel-01976534

Submitted on 10 Jan2019

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR D'IMT MINES ALES

En Mécanique et Génie Civil

École doctorale Information Structures Systèmes

Unité de recherche du Centre des Matériaux des Mines d'Alès

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES NANOCHARGÉS

Présentée par Alexandra SIOT 17 Septembre 2018

Sous la direction de Nathalie AZÉMA et Anne-Sophie CARO-BRETELLE

Devant le jury composé de

Jean-François HOCHEPIED, Maître de Recherche, Mines ParisTech Edith PEUVREL-DISDIER, Chargée de Recherche, Mines ParisTech Anne-Sophie CARO-BRETELLE, Maître Assistant, IMT Mines Alès Nathalie AZÉMA, Professeur, IMT Mines Alès Philippe CASSAGNAU, Professeur, Université Lyon 1 Eveline HERVÉ-LUANCO, Professeur, Université de Versailles Claire LONGUET, Maître Assistant, IMT Mines Alès Romain LÉGER, Maître Assistant, IMT Mines Alès

Rapporteur Rapporteur Directrice de thèse Co-Directrice de thèse Examinateur Présidente du jury Examinateur Examinateur



« La vie c'est comme une bicyclette, il faut avancer

pour ne pas perdre l'équilibre. »

Albert Einstein

REMERCIEMENTS

Je remercie en premier lieu Jean-François Hochepied et Edith Peuvrel-Disdier pour avoir accepté d'évaluer le contenu scientifique de mon manuscrit de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie également le Professeur Evelyne Hervé-Luanco d'avoir présidé mon jury de thèse et le Professeur Philippe Cassagnau d'avoir examiné ce manuscrit de thèse. Je remercie tous les membres de ce jury pour nos échanges durant la soutenance.

Merci à tout mon encadrement, Romain le seul homme, il a sûrement fallu de la patience pour supporter 4 femmes en réunion. Nathalie, toujours avec une bonne humeur contagieuse... Même quand elle boite ! Claire, la « maman » qui booste le moral avec qui j'ai passé beaucoup de temps à parler de tout et de rien, mais surtout de potins dans son bureau, ça va me manquer. Et Anne-Sophie avec son franc-parler légendaire qui peut faire peur au premier abord, je me souviendrais toujours de ma première semaine de thèse et ce déplacement à Lyon dans cet « hôtel » un peu bizarre quand même... Je ne pouvais espérer mieux comme directrice de thèse sur le point scientifique mais surtout sur le point humain se rendant disponible quoi qu'il arrive ! Je n'oublie pas Belka, qui a grandement participé à ce projet, officieusement, tu as été d'un soutien précieux... Tu as aussi participé à la bonne ambiance que j'ai tant appréciée. Merci à vous tous pour les moments passés ensemble qui ont fait que cette thèse m'a paru durer 1 semaine et non pas 3 ans. C'était un plaisir de travailler avec vous et de vous avoir rencontré !

Merci également à toutes les personnes qui m'ont aidé sur des points précis au cours de cette thèse. Aurélie pour la rhéo (même si Anton Paar tombe en panne quand je pense à lui), Patrick autant pour son sens critique que pour sa pratique de la théorie de Weibull, et Stéphane pour les essais vibratoires et pour les magnifiques analyses AFM avec Monica.

Une petite pensée pour tous les doctorants et post-doctorants déjà partis mais que je n'oublierai pas non plus ! Pierre-Baptiste, ce serait trop long de raconter tous les bons moments passés avec toi ou les discussions sérieuses (ou pas) entamées dans ton bureau. Un vide est apparu quand tu es parti pour Toulouse. Merci Marie, ma (presque) voisine de bureau, toujours agréable avec un sourire aux lèvres (sauf le matin quand elle n'est pas réveillée ou le soir quand c'est l'heure d'aller se coucher) et Simon celui qui a réussi à la déconcentrer (2 secondes). Merci à vous pour la bonne ambiance et les très bons moments que l'on a passés tous ensemble Impasse de la glacière (pas si froide que ça cette impasse finalement, la glace n'a servi qu'à rafraîchir les mojitos) !

Merci à Charlotte, c'était quand même plus calme dans les couloirs de l'étage quand tu es partie, il n'y avait plus personne pour râler ou crier quand un insecte était à moins d'1km à la ronde. Magalie, ton optimisme m'impressionnera toujours, je devrais prendre des cours avec toi par moments. Merci Clément, je me souviens encore de nos soirées foot où je perdais systématiquement quand on pariait sur les équipes gagnantes ! Merci Lucie, notre presque-Belge préférée toujours là pour remettre Benjamin à sa place (gentiment bien sûr) ce qui nous fait encore bien rire ^^. Aaaaah Benjamin « préjent », si j'avais su que tu étais Breton le premier jour, je ne sais pas si je t'aurais ouvert la porte du labo finalement...Mais quand même, je ne regrette pas de l'avoir fait (des fois) !

Merci à tous les techniciens sans qui le travail ne serait pas pareil, il faut le souligner. Merci Benjamin, pour ton savoir-faire dans la mise en œuvre des polymères mais aussi pour l'ambiance que tu véhicules autour de toi. Merci Kévin pour ton aide sur les appareils de la R130 et pour m'avoir aidé à comprendre certains détails Marvel ! Loïc pour le peu que l'on a travaillé ensemble c'était toujours un plaisir d'avoir affaire à toi, je n'oublie pas non plus que j'ai au moins 3 revanches à prendre à la pétanque... Jean-Claude, tu dois être bien content de te débarrasser de moi, plus personne pour venir t'embêter. Et enfin Romain, bon alors toi tu ne m'as pas aidé au labo mais par contre toujours présent pour le V&B !

Je n'oublie pas non plus les rencontres faite au labo d'en face ! Il y a beaucoup de gens que j'ai appréciés là-bas aussi ! Notamment la team des 50 ans d'Armines. Pascale, Perrine, Emilie merci pour tous les moments partagés qui ont commencé avec l'ATHEMA mais qui ont continué et qui j'espère continueront...

Solange et Danièle, un grand merci pour l'aide que vous m'avez apporté durant ces 3 années, c'était également toujours un plaisir de vous croiser pour discuter quelques minutes. Danièle je te souhaite une très bonne retraite bien méritée à la fin de l'année. Et Solange (la gourmande), bon courage pour la suite, plus que 4 ans et quelques mois pour toi... Mais ça passe tellement vite dans ce laboratoire !

Je souhaite une bonne fin de thèse à Brahim (mauvais perdant pour les paris de la coupe du monde de foot), Damien, Julien et Charles, bientôt à vous. Et bon courage aux derniers arrivés en date, les 3 drôles de dames : Rachel, Gisèle et Angélique ; Léa, Romain, Haithem (ton couscous va me manquer) et Ahmed. Encore une fois 3 ans ça passe tellement vite... Pas le temps de dire j'ai un résultat que l'on doit déjà écrire son manuscrit...

Les remerciements pourraient être aussi longs qu'un manuscrit de thèse si je devais remercier tous les gens avec qui j'ai passé de bons moments, que ce soit au laboratoire ou à l'extérieur, je pense notamment aux GC Marie, Etienne et Youssef; à Rodolphe (notre voisin), Arnaud, Laurent (ou Mr. le président), Nicolas, Sylvain, Alain...

Enfin mes derniers mots vont vers William bien sûr... Certes je pouvais me douter qu'en arrivant sur Alès j'allais rencontrer des gens (plus que des collègues) que je n'oublierai pas, mais je ne pensais pas trouver LA personne la plus formidable qui me donne le sourire tous les jours (même quand il râle... Et c'est souvent) sans qui la thèse n'aurait pas été la même. Finalement quelle chance d'avoir atterri ici... Je parle pour moi parce que toi par contre tu arrives tout seul tranquille et tu repars à 3 !

Et pour finir à Esteban, qui a « subi » cette troisième année et qui l'a accéléré tout en la rendant merveilleuse !

Merci à tous... Je ne vous oublierai pas !

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	<u>1</u>
CHAPITRE 1 LES NANOPARTICULES POUR LE RENFORT DES POLYMÈRES	<u>5</u>
PRÉAMBULE CHAPITRE 1	6
PARTIE 1 NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE	7
I. Les renforts	7
I.1. Renforts de géométrie 3D	7
I.2. Renforts de géométrie 2D	8
I.3. Renforts de géométrie 1D	8
II. Polymères thermoplastiques	8
II.1. Propriétés physico-chimiques	9
II.2. Propriétés mécaniques	10
III. Les nanocomposites	11
III.1. Etat de dispersion	13
III.2. Interface et/ou interphase renfort/matrice	15
III.3. Granularité des renforts	16
III.4. Procédés de mise en œuvre/forme	17
PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER	ET LA
CARACTÉRISER	20
I. Les interactions présentes en suspension et en fondu	20
I.1. Les interactions mises en jeu	20
I.2. Fonctionnalisation des particules	
I.3. Techniques de caractérisation des suspensions	27
II. La dispersion dans le composite	
II.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)/Microscopie Électronique à Tra	ansmission
(TEM)	29
II.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)	
II.3. Diffraction aux Rayons-X (DRX)	31
II.4. Rhéologie en fondu	31

II.5. Autre technique	
PARTIE 3 MODÉLISATION DE L'EFFET NANO	34
I. Les modèles phénoménologiques	35
I.1. Bornes de Voigt, Reuss et modèles dérivés	35
I.2. Les modèles avec paramètre ajustable	
II. Les modèles micromécaniques	
II.1. Modèle Eshelby	
II.2. Modèle de Mori-Tanaka	
II.3. Modèles à 3 phases et (n+1) phases	40
III. Simulation par éléments finis (EF)	41
PARTIE 4 PMMA RENFORCÉ PAR DES PARTICULES DE SILICE ET DE GRAPHÈNE	43
I. PMMA/Silice	43
II. PMMA/Graphène	46
BILAN CHAPITRE 1	51

CHAPITRE 2 FORMULATION, ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE NANOCOMPOSITES

<u></u>	53
PRÉAMBULE CHAPITRE 2	54
PARTIE 1 MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE	55
I. Particules	55
I.1. Silice	55
I.2. Graphène Multicouches	55
II. Polyméthacrylate de méthyl (PMMA)	56
PARTIE 2 FORMULATION DES NANOCOMPOSITES	57
I. Dispersion en voie solvant des nanoparticules	57
II. Mélange maître	58
III. Mise en œuvre et mise en forme des nanocomposites	58
PARTIE 3 CARACTERISATION DES SUSPENSIONS ET NANOCOMPOSITES	60
I. Caractérisations des poudres et suspensions.	60
I.1. Granulométrie laser	60
I.2. Zétamétrie	61

I.3. Stabilité physicochimique61
I.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)61
II. Caractérisations microstructurales
II.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)62
II.2. Granulométrie par analyse d'image62
II.3. Microscopie à force atomique (AFM)63
III. Caractérisations thermiques
III.1. Analyse Thermogravimétrique (ATG)64
III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)64
III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) 64 IV. Caractérisations mécaniques des nanocomposites 64
 III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

CHAPITRE 3 LES ENJEUX D'UNE BONNE DISPERSION DES PARTICULES DANS LE

<u>NANOCOMPOSITE</u>

PRÉAMBULE CHAPITRE 3	67
ARTICLE A	69
I. Abstract	69
II. Introduction	69
III. Experimental details	71
III.1. Reagents	71
III.2. Particles synthesis	71
III.3. Instrumentation and methods	72
III.4. Processes	73
III.5. Statistical analysis: Weibull approach	75
IV. Results and discussions	76
IV.1. Particles analysis and dispersion study	76
IV.2. Elaboration process: Influence on the dispersion	77
IV.3. Mechanical properties	82
V. Conclusion	86
VI. Acknowledgements	86

BILAN CHAPITRE 3	87
CHAPITRE 4 AFFINITÉ PARTICULE/MATRICE : AMÉLIORATION PAR LA FO	NTIONNALISATION
PREAMBULE CHAPITRE 4	
PARTIE 1 FONCTIONNALISATION DE PARTICULES DE GRAPHÈNE	
ARTICLE B	
I. Introduction	
II. Experimental section	
II.1. Raw materials	
II.2. Synthesis of grafting agents	
II.3. Graphene modification	
III. Characterization	
IV. Preparation of nanocomposites	
V. Results and discussions	
V.1. Characterization of the functionalization	
V.2. Dispersion and interface characterizations	
VI. Conclusion	
VII. Acknowledgements	
VIII. Supporting information	
PARTIE 2 FONCTIONNALISATION DE PARTICULES DE SILICE	107
I. Fonctionnalisation type « cheveux »	
I.1. Synthèse	
I.2. Caractérisations	
I.3. Propriétés mécaniques	
II. Fonctionnalisation type « boucles »	
II.1. Synthèse	
II.2. Caractérisation	
II.3. Propriétés mécaniques	
BILAN CHAPITRE 4	125

CHAPITRE 5 CORRÉLATION EXPÉRIMENTATION/MODÉLISATION (CAS DU COMPOSITE

PMMA/SILICE)	
	===

PRÉAMBULE CHAPITRE 5	127
ARTICLE C	128
I. Abstract	
II. Introduction	
III. Materials and experiments	
III.1. Materials under study	
III.2. Synthesis of the PMMA grafting agent	
III.3. Synthesis of silica particles	
III.4. Silica functionalization	
III.5. Preparation of PMMA/silica composites	
IV. Characterization	
IV.1. Dynamic rheology	
IV.2. Dispersion and distribution characterization	
IV.3. Mechanical tests	
IV.4. Thermogravimetric analysis (TGA)	
IV.5. Size-exclusion chromatography (SEC)	
V. Results and discussions	
V.1. Microstructural characterization and composition	
V.2. Rheological properties	
V.3. Mechanical testing	
VI. Modelling and discussion	
VI.1. Matrix Behavior	
VI.2. Predictive modelling of the composites	
VII. Conclusions	
BILAN CHAPITRE 5	154
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	156
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES FIGURES
LISTE DES TABLEAUX
LIST OF TABLES
RÉSUMÉ
ABSTRACT

GLOSSAIRE

Agglomérat : Assemblage labile de particules ou d'agrégats dont la surface externe globale correspond à la somme des surfaces de ses constituants individuels (recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux).

Agrégat : Particule constituée de particules liées entre elles par des forces iono-covalentes ou fusionnées (recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux).

Analyse calorimétrique différentielle (DSC) : Méthode de thermo-analyse permettant de révéler des phénomènes endothermiques, comme la fusion, ou exothermiques, comme la cristallisation. En effet, l'échantillon testé demandera ou produira plus de chaleur que la référence, à cause des chaleurs latentes mises en jeu. C'est la méthode la plus utilisée pour évaluer la cristallinité de matrices organiques et inorganiques.

Analyse thermogravimétrique (ATG) : Technique qui permet de suivre la masse d'un échantillon lors d'un processus physico-chimique, comme par exemple la décomposition ou l'oxydation. Une courbe thermogravimétrique représente la variation de masse de l'échantillon en fonction de la température ou du temps.

Dispersion : traduit le niveau d'agglomération ou d'agrégation des renforts dans l'échantillon.

Distribution : reflète l'homogénéité des renforts dans l'échantillon.

Granulométrie : Étude ayant pour objet la mesure de la taille et de la répartition statistique des particules constituant un ensemble.

Graphène : Forme allotropique du carbone composée d'un simple feuillet, cristal bidimensionnel, dont l'empilement parallèle constitue le graphite.

Microscope à force atomique (AFM) : Microscope à sonde locale permettant d'observer la surface d'échantillons en mesurant localement une force très faible (de l'ordre de 10⁻⁹ N) entre une pointe supportée par un levier très souple et la surface à analyser. Plusieurs modes de fonctionnement existent. On différencie les modes de fonctionnement de type «

contact », où la pointe de la sonde entre en contact avec l'échantillon, et les modes en « non contact », où la pointe ne touche pas l'échantillon. Dans ce dernier cas, l'analyse repose sur les interactions de Van der Waals existant entre la pointe et l'échantillon. La résolution obtenue avec cette technique est de l'ordre de la dizaine de nanomètres latéralement, et peut descendre jusqu'à quelques angströms verticalement.

Microscopie électronique à balayage (MEB): Technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. L'observation de l'échantillon est réalisée par la mesure du flux d'électrons secondaires émis ou du flux d'électrons rétrodiffusés, sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. L'intensité du flux d'électrons réémis au point d'impact dépend à la fois de la topographie de l'échantillon et de sa nature. Cette technique permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

Nanocomposite : Matériau biphasé constitué d'une matrice solide (métal, céramique, polymère...) dans laquelle des nano-objets (phase de renfort et/ou charge) sont incorporés. Les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement du caractère homogène ou non de la dispersion.

Nanomatériau : Matériau composé d'objets (particules, fibres ou tubes) dont la taille n'excède pas 100 nanomètres.

Particule : Fragment de matière possédant des contours physiques bien définis (recommandation de la commission du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux).

Nanoparticule : Nano-objet ayant au moins une des trois dimensions dans le domaine nanométrique (≤ 100nm). (Norme ISO/TS 27687:2008).

Surface spécifique : Surface totale d'une particule normalisée par la masse.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

A l'heure actuelle, il existe plus de 15.000 polymères disponibles sur le marché^{*}, chaque polymère présentant des propriétés physico-chimiques et mécaniques propres. Trois grandes familles peuvent être distinguées : les thermoplastiques (modelables avec l'augmentation de la température), les thermodurcissables (réticulables de manière irréversible après cuisson à haute température) et enfin les élastomères (classés selon leur type et leur taux de réticulation). Les thermodurcissables posent un réel problème quant à leur cycle de vie et leur impact environnemental. A l'heure actuelle, en fin de vie, ces matériaux sont généralement broyés pour être utilisés sous forme de renforts, incinérés (coûts énergétiques importants) ou encore enfouis (problème environnemental).

Les faibles propriétés mécaniques, électriques, ou de résistance au feu d'une majorité de polymères sont à l'origine du grand intérêt pour les composites. De nombreuses études ont rapporté l'intérêt d'incorporer des renforts tels que des fibres ou des microparticules dans des matrices organiques. Les renforts les plus couramment rencontrés dans la littérature sont la silice (SiO₂), le titane (TiO₂), l'alumine (Al₂O₃) ou les charges carbonées. Pour une fraction volumique donnée, l'incorporation de tels renforts a montré une amélioration des propriétés mécaniques et thermiques, ainsi que des propriétés électriques, ou encore de la durabilité de ces matériaux, comparées à celle des polymères purs. Les composites ainsi obtenus permettent d'atteindre des performances qui étaient jusqu'alors seulement accessibles aux polymères techniques (PEEK...) plus coûteux. Cependant, les composites renforcés par des microparticules peuvent conduire à des propriétés inférieures à celles du matériau vierge même en présence d'agent compatibilisant. C'est le cas par exemple de la résistance aux chocs et de la résistance à la traction si des particules rigides sont utilisées [1]. Dès lors, de nouvelles approches ont été étudiées afin de fournir au polymère des propriétés mécaniques optimales suivant l'application visée. L'utilisation de renforts de taille plus faible (les nanoparticules) a donc fait son apparition.

Plusieurs auteurs [2], [3] ont démontré les avantages à substituer les microparticules par des nanoparticules, du fait de l'augmentation de la surface spécifique lors de la diminution de la

^{*} Données Techniques de l'ingénieur (2017)

taille des particules. Cette substitution a permis de mettre en évidence, par exemple, l'augmentation du module d'élasticité [4], [5], de la contrainte que peut supporter le composite [6], de la conductivité électrique ou de la résistance thermique [7]. Le second avantage à l'utilisation des nanoparticules est que ces améliorations sont généralement observées avec des taux d'incorporation de renforts beaucoup plus faibles, par rapport à ceux des microparticules. Ceci pourrait compenser le coût plus élevé des nanoparticules.

Pour toutes ces raisons et du fait de la demande de matériaux de plus en plus performants et légers, les nanocomposites sont couramment utilisés dans les industries des transports, du sport ou encore de l'électronique. C'est en grande partie pour ces raisons que les recherches sur les nanocomposites ont montré un tel essor ces dix dernières années (Figure 1) mais aussi grâce à de nouveaux outils d'élaboration, d'observation et d'analyse. L'un des premiers nanocomposites industrialisé a été produit par le groupe Toyota qui, en 1991 produit les premiers nanocomposites Nylon-6/MMT à grande échelle [8]. Les nanocomposites sont en fait présents et utilisés depuis des milliers d'années sans qu'ils aient été identifiés comme tels. La nature est également à l'origine de nanocomposites, tels que la nacre constituée de cristaux d'aragonite (particules) séparés de couches minces de protéine (matrice), ou encore les coquillages qui sont constitués de protéines organiques et de carbonate de calcium. Mais ils ont aussi été identifiés dans les peintures Mayas où des nanoparticules, d'oxydes et métalliques, étaient incorporées dans des silicates amorphes.



Figure 1: évolution du nombre de publications par année dans le domaine des nanocomposites. Mot-clé : nanocomposite (données science direct)

Cependant, l'utilisation de nanoparticules demande des précautions supplémentaires à prendre en compte. Ces dix dernières années plusieurs études ont été menées afin de caractériser l'influence de la réduction d'échelle des objets sur leur toxicité [9]. Pour les

industries utilisant des nanoparticules, après le Grenelle 2 de 2010, des réformes ont été mises en place pour protéger ses utilisateurs. Utiliser des charges agglomérées plutôt que dispersées pour éviter le contact direct avec des charges nanométriques serait une des premières solutions pour contrer ce problème. Cependant, l'introduction de particules agglomérées nécessite le développement de moyens permettant de bien les disperser dans le composite final, afin d'obtenir de propriétés optimisées pour les matériaux finaux.

Malgré les progrès de ces dernières années, l'utilisation de nanoparticules pour le renfort mécanique des polymères (ou tout autre propriété), reste compliquée et demande de prêter beaucoup d'attention à la maitrise des procédés. Cette thèse se concentre essentiellement à établir un lien entre propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice thermoplastique et état de dispersion/distribution des particules dans la matrice. Une attention particulière a également été portée sur la maitrise et la caractérisation de la dispersion/distribution des particules sur toute la chaine de mise en œuvre du matériau composite.

L'ensemble de ce travail rapporté dans ce manuscrit s'organise en 5 chapitres.

Un *premier chapitre* est une étude bibliographique axée sur les nanocomposites à matrices organiques. La première partie fait état des propriétés de ces matériaux et des verrous scientifiques quant à la maîtrise de leurs propriétés finales. Après avoir mis en évidence les paramètres importants à prendre en considération afin d'obtenir des matériaux homogènes, la deuxième partie de ce chapitre aborde plus particulièrement la maitrise et la caractérisation de la dispersion/distribution des particules dans la matrice. La troisième partie s'intéresse à la modélisation des propriétés mécaniques des nanocomposites, et enfin la dernière partie est axée sur les matériaux étudiés au cours de ces travaux. Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente les différents matériaux et les techniques utilisées dans ce travail de thèse. Le troisième chapitre, concerne une première publication axée sur la maitrise de la dispersion/distribution des particules de silice et présente l'optimisation du procédé de mise en œuvre des nanocomposites. Dans ces travaux, chaque état de dispersion/distribution obtenu est relié aux propriétés mécaniques finales. Le guatrième chapitre, se compose de deux parties axées sur la fonctionnalisation de particules afin d'améliorer l'affinité de celles-ci avec la matrice. La première partie concerne une deuxième publication sur la fonctionnalisation de feuillets de graphène. Trois polymères

thermoplastiques différents ont été choisis afin de montrer que le protocole de fonctionnalisation développé dans ces travaux est une méthode simple à mettre en œuvre et adaptable à de nombreuses matrices organiques. La deuxième partie est quant à elle axée sur la fonctionnalisation de particules de silice et l'influence de cette fonctionnalisation sur les propriétés mécaniques des composites. Pour finir, *le chapitre 5*, présente une troisième publication relatant de la corrélation entre les résultats expérimentaux et la modélisation des propriétés mécaniques des nanocomposites étudiés au cours de cette thèse.

CHAPITRE 1 LES NANOPARTICULES POUR LE RENFORT DES POLYMÈRES



PRÉAMBULE CHAPITRE 1

Le terme « nano » est utilisé en référence à l'échelle du nanomètre. La réduction d'échelle a fait apparaître de nouveaux phénomènes, jusque-là négligés, avec les renforts micro. Certaines propriétés spécifiques (interphase, amélioration des propriétés mécaniques à partir d'un faible pourcentage de renfort...) n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre [10], [11]. Les microcomposites ont montré plusieurs limites. Par exemple, l'amélioration de la résistance mécanique se fait au détriment de la plasticité ou de la transparence optique. Tandis que les nanocomposites permettront l'amélioration de ces propriétés mécaniques sans compromettre la ductilité du matériau car la faible taille des particules ne crée pas de larges concentrations de contrainte, si les nanoparticules sont bien dispersées. De la même manière, les nanoparticules, ayant une dimension inférieure à la longueur d'onde de la lumière (380-780 nm), permettent de conserver les propriétés optiques (transparence) du matériau [12].

La forme, la taille et la dispersion/distribution des particules, ou encore les interactions entre le renfort et la matrice jouent un rôle sur le comportement local et macroscopique du composite final. L'intérêt d'incorporer des renforts « nano » dans un polymère est multiple, notamment l'amélioration des caractéristiques initiales de la matrice (telles que les propriétés mécaniques ou électriques, la réaction au feu...) avec un plus faible taux d'incorporation par rapport aux microcomposites. La forte amélioration des propriétés a fait apparaitre le concept de l'« effet nano » [13], qui est attribué à l'échelle nanométrique des renforts. Les travaux de recherche vont de la synthèse chimique, de l'étude du nanoobjet individuel, à la mise en forme, et aux propriétés intrinsèques des matériaux.

Cette étude bibliographique vise à faire un bilan sur les recherches actuelles concernant les nanocomposites à matrices polymères. Cette étude sera avant tout axée sur l'étude des caractérisations possibles à toutes les étapes de mise en œuvre/forme de ces matériaux et sur la caractérisation de leurs propriétés finales et plus spécifiquement des propriétés mécaniques. Ensuite, les verrous scientifiques freinant leur développement seront abordés. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux polymères thermoplastiques, famille de polymères qui sera par la suite étudiée dans cette étude.

PARTIE 1 NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE

Cette partie a pour but de donner un aperçu général sur les nanocomposites à matrices organiques. Après un zoom sur les différents types de morphologie des nano renforts disponibles sur le marché, nous nous intéresserons aux propriétés des matrices thermoplastiques. Enfin, nous nous focaliserons sur les principaux paramètres et verrous à prendre en compte pour l'obtention de nanocomposites.

I. Les renforts

Dans un premier temps, il est important de différencier le terme charge du terme renfort. On appelle renfort (ou charge renforçante) tout corps immiscible permettant de modifier les propriétés mécaniques, électriques ou thermiques d'un polymère... [14]. Le terme de charge est utilisé pour qualifier un corps visant à améliorer l'aspect de surface ou à diminuer le prix de revient du composite final.

Il existe trois principaux types de renforts : les renforts organiques (fibres de lin, fibres de carbone, graphène...), les renforts inorganiques (mica, fibres de verre, silice..) et les renforts métalliques (fibres de bore, aluminium...). Ces renforts peuvent se trouver sous forme de particules, de fibres courtes ou longues, tissées ou non. Chaque type de renfort ayant des avantages (amélioration de la stabilité vis-à-vis d'un vieillissement UV pour les charges particulaires [15]...) et des inconvénients (impossibilité d'extrusion des fibres longues, difficulté d'imprégnation des fibres dans les thermoplastiques...). Dans le cadre de cette étude, seuls les renforts particulaires seront étudiés. Ils peuvent être classés en fonction de leur géométrie.

I.1. <u>Renforts de géométrie 3D</u>

Ces renforts sont isodimensionnels, c'est-à-dire que les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Dans la plupart des cas, ces renforts ont l'avantage d'être facilement synthétisables et peu coûteux (exemple : billes de silice). Ils sont , entre autres, utilisés pour apporter brillance, renfort mécanique [16] ou encore pour modifier la viscosité du matériau. On les retrouve dans diverses applications telles que le packaging [17], la santé [18], l'industrie du pneumatique [19]...

I.2. <u>Renforts de géométrie 2D</u>

Deux dimensions sont de l'ordre du nanomètre formant ainsi une structure fibrillaire telle que les nanotubes de carbone. De tels renforts conduisent à des matériaux ayant des propriétés exceptionnelles en particulier en matière de rigidité. Malgré leur coût élevé, ces renforts sont très intéressants pour les applications électroniques grâce à leur forte conductivité [20], pour la fabrication de matériaux composites pour leurs excellentes propriétés mécaniques [21] et pour des applications d'emballage du fait de leur perméabilité aux gaz [22].

I.3. <u>Renforts de géométrie 1D</u>

Une seule des trois dimensions est de l'ordre du nanomètre ; ils se présentent sous forme de plans d'épaisseur nanométrique avec une dimension latérale allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns. Parmi les plus utilisés on peut citer les argiles telles les montmorillonites ou encore le graphène. Ce type de renfort présente d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et est conducteur dans le cas du graphène.

Même si les renforts apportent résistance mécanique et rigidité au composite final, les propriétés intrinsèques de la matrice jouent également un rôle très important sur les propriétés finales du composite. Au cours de cette étude nous nous focaliserons sur les thermoplastiques, bien que ces derniers ne soient pas les plus présents sur le marché des composites.

II. Polymères thermoplastiques

Les thermoplastiques, pour la majorité, sont peu coûteux et facilement mis en forme. Ces caractéristiques les rendent très intéressants dans le milieu industriel. A la différence des thermodurcissables, les thermoplastiques sont plus facilement recyclables par broyage et reformables en les chauffant, avec peu d'altération des propriétés du polymère [23]. De manière générale, parmi les autres avantages des matériaux polymères, on peut compter sur leur légèreté et leur résistance à la corrosion. Les thermoplastiques sont des polymères linéaires, plus ou moins ramifiés, non réticulés. Le Tableau 1 répertorie les principaux thermoplastiques utilisés et quelques exemples de leurs domaines d'application.

Polymères	Symboles	Utilisations	Prix
Polyéthylène	PE	Emballages, vêtements jetables	~1.4€/Kg
Acrylonitrile butadiène styrène	ABS	Jouets, enjoliveurs de voiture	~2.3€/Kg
Polypronylène	PP	Câbles, gazon artificiel, pare-chocs de	~15f/Kg
rorypropylene		voiture	/~1.5€/ Kg
Polystyrène	PS	Emballages, gobelets	~1.5€/Kg
Polyméthacrylate de méthyle	ΡΜΜΑ	Fenêtres d'avion, feux arrière de voiture,	~2.5€/Kg
		lentilles de contact	

Tableau 1 : Les polymères les plus utilisés et leurs applications (données logiciel Granta CES selector)

Les composites à matrice thermoplastiques doivent faire face en service à des sollicitations de nature diverses (chimique, physique, mécanique) imposées par leur environnement. La réponse des matériaux à ces agressions, ou autrement dit les propriétés de ces matériaux, dépend essentiellement de leur nature, de leur architecture macromoléculaire comme détaillé dans la suite de cette partie.

II.1. Propriétés physico-chimiques

La nature chimique des atomes présents dans les polymères et la structure macromoléculaire déterminent leurs propriétés. De manière générale, la composition chimique et la structure d'une chaîne macromoléculaire va induire des propriétés intrinsèques surface telles qu'une énergie de induisant un caractère hydrophile/hydrophobe/oléophobe ou autre, des énergies de liaison entre les atomes présents expliquant la résistance thermique globale du matériau ou de la même manière la résistance à l'oxydation en fonction des groupements fonctionnels présents. La composition chimique pourra également permettre de prédire la résistance aux solvants. Prenons pour exemple, le polytétrafluoroéthylène (couramment appelé Téflon[®]), les atomes de fluor présents lui procurent des propriétés d'anti-adhérence et de résistance à la chaleur, d'où son utilisation dans les ustensiles de cuisine.

L'organisation structurelle ou la longueur des chaînes macromoléculaires au sein d'un matériau polymère est très importante et impacte fortement ses propriétés finales. Par exemple, dans le cas d'une structure amorphe (PMMA, PS, PE...), les macromolécules sont flexibles et disposées de façon aléatoire mais homogène. Cette organisation est à l'origine

de la transparence de ce type de matériau. La structure du polymère influence la température de transition vitreuse (T_g), propriété physique dépendante également de la nature chimique de la chaine macromoléculaire considérée. Ce paramètre est la température pour laquelle le polymère passe de l'état vitreux (amorphe) à l'état caoutchoutique (le polymère commence à s'écouler). C'est cette T_g qui déterminera la température de travail pour sa mise en œuvre/forme.

II.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques permettent de décrire le comportement du matériau répondant à des sollicitations extérieures. Ces propriétés mécaniques peuvent être déterminées à l'état fondu (rhéologie par exemple) ou solide. Pour les essais à l'état solide, les plus classiques sont ceux de traction, de compression et de flexion. Les résultats dépendront principalement de la structure du polymère (enchevêtrement des chaines, cristallinité du polymère...).

Pour leur simplicité de mise en œuvre et d'interprétation, les essais en traction simple sont les plus couramment utilisés dans la littérature [24]–[26]. La Figure 2 représente un comportement classique d'un matériau ductile au cours d'un essai de traction (contrainte en fonction de la déformation du matériau). Pour cet essai, trois zones peuvent être différenciées sur la courbe. Si le matériau casse dans la zone 1, il sera considéré comme fragile. Le matériau sera ductile, s'il peut subir des déformations plastiques importantes avant rupture. Il est aussi important de noter que le comportement des thermoplastiques, au cours d'un essai de traction, est très dépendant de la vitesse de sollicitation appliquée.



Figure 2 : Courbe classique d'un essai de traction simple

La rigidité des renforts fait que la majorité de la déformation du composite est supportée par la matrice. Localement la matrice atteint des niveaux de déformation bien supérieurs à celui imposé macroscopiquement et donc la déformation à la rupture diminue avec l'ajout des renforts. Quand la déformation à la rupture augmente par rapport au polymère vierge c'est qu'il y a des mécanismes de rupture et des dissipations qui permettent de protéger la matrice (particle pull and crack pinning). L'ajout de renforts peut alors permettre une certaine ductilité à la matrice et limiter la propagation de fissures [27].

Les comportements mécaniques intrinsèques des matériaux thermoplastiques n'étant pas suffisants pour envisager leur utilisation dans l'industrie, en remplacement de pièces métalliques, les composites ont été développés comme cela a été présenté précédemment. L'évolution des recherches a ensuite conduit à l'émergence des nanocomposites.

III. <u>Les nanocomposites</u>

Un nanocomposite est défini comme un matériau constitué de plusieurs phases dont au moins une matrice (polymère, céramique ou métallique) dans laquelle des objets, ayant au moins une de leurs dimensions inférieure à 100nm (phase de renfort), sont incorporés. Ces matériaux sont notamment présents dans l'industrie automobile (peintures renforcées, pièces moteurs...), textile (fibres ignifugées, conductrices...), de la santé (implants, traitements médicaux...) ou encore dans le domaine du sport (skis, vélo, raquettes de tennis...).

La formulation des nanocomposites, en comparaison des microcomposites, implique une plus faible quantité de particules à introduire dans la matrice tout en obtenant de meilleures propriétés finales (mécaniques...). D'une manière générale, les microcomposites sont chargés à hauteur de 40 à 60% en volume pour atteindre les propriétés mécaniques souhaitées. A la différence les nanocomposites nécessitent uniquement de 0,5 à 5% en volume de nanoparticules pour atteindre les mêmes objectifs. Cela s'explique par les surfaces spécifiques supérieures des nanoparticules comparées à celle des microparticules (pour une même masse de matière).

La dispersion et la distribution des nanoparticules sont des données importantes dans l'étude des nanomatériaux. La dispersion désigne un niveau d'agglomération des renforts

tandis que la distribution exprime leur homogénéité (ou répartition spatiale) dans l'échantillon (Figure 3).



Figure 3 : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion [28] L'industrie du pneumatique est l'un des secteurs les plus représentatifs de l'ajout de renfort dans ses produits. Les charges renforçantes sont très utilisées pour modifier les propriétés du caoutchouc (résistance à l'abrasion, dureté...). Au tout début, le noir de carbone (NC) était la charge la plus utilisée. C'est en 1992, que *Michelin* remplaça en partie le NC par de la silice hautement dispersible et créa ainsi le « pneu vert » (Figure 4) [29]. Pour ces applications, la dispersion de ces particules reste un chalenge afin d'obtenir de meilleures propriétés [30], [31]. En effet, l'adhérence, la résistance à l'usure et au roulement sont des propriétés dépendantes de la dispersion des particules dans le polymère (ici, élastomère) [32].



Figure 4 : Comparaison des propriétés des pneumatiques en fonction de la charge renforçante utilisée [29]

Des matériaux comportant des objets mal dispersés et/ou mal distribués seront plutôt assimilés à des « micro » composites d'un point de vue de leurs caractéristiques et propriétés. Il est également important de souligner que des phénomènes d'agglomération peuvent avoir lieu et les agglomérats peuvent jouer le rôle de défauts et causer l'effet inverse de celui souhaité. Une des limitations au développement des nanocomposites est donc liée au développement d'un procédé de fabrication permettant une dispersion/distribution homogène et reproductible des particules au sein de la matrice et empêchant leur agglomération.

III.1. <u>Etat de dispersion</u>

Les propriétés macroscopiques d'un nanocomposite dépendent fortement de l'état de dispersion des renforts dans la matrice. C'est pourquoi la maîtrise de la dispersion et sa caractérisation est très importante pour la compréhension des propriétés finales du matériau [33].

Cependant, la difficulté d'obtention d'un état parfaitement dispersé des renforts au sein du polymère freine l'utilisation des nanoparticules dans certains domaines. Les phénomènes d'agglomération sont d'autant plus marqués que la particule est petite. Si l'on prend pour exemple une particule sphérique, la relation (1) montre que plus le rayon de particule est faible plus la surface spécifique S_{spe} est élevée. Cette valeur de S_{spe} correspond au rapport de la surface totale de la particule (rugosité et porosité compris) sur la masse de celle-ci et s'exprime en m²/g.

$$S_{spe} = \frac{3}{\rho r} \tag{1}$$

Avec ρ la masse volumique et r le rayon de la particule.

D'après l'étude de Donnet [34] , plus la surface spécifique est élevée, plus l'énergie nécessaire pour disperser les particules sera élevée.

Yasser Zare [35] a finalement démontré numériquement, que l'agglomération ou l'agrégation de particules entraine une diminution du volume effectif de surface disponible de particules dans le matériau ce qui entraîne une diminution des propriétés mécaniques finales. Des études, cette fois expérimentales, confirment ces conclusions. Plus l'agglomération des renforts est importante, moins le matériau possèdera d'interfaces matrice/particule qui permettent le renfort de celui-ci [36].

De la même manière, une étude sur le renfort de matrice époxy par des nanotubes de carbone (CNT) a démontré que les propriétés de conductivité thermique dépendaient de la dispersion des charges renforçantes dans la matrice [37]. La Figure 5 montre bien que la conductivité thermique est nettement améliorée dans le cas de particules dispersées par ultrasons. De plus, en augmentant le taux de renforts, on se rend compte qu'avec des particules agglomérées, les propriétés sont même détériorées. En effet, plus le pourcentage de CNT augmente dans la matrice plus les phénomènes d'agglomération sont importants [38]. De ce fait, dans le cas d'un pourcentage massique élevé, la surface de renfort disponible est moindre ; les propriétés macroscopiques sont alors dégradées par rapport aux plus faibles ratios de CNT.



Figure 5 : Variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage massique pour des composites dispersés (courbe noire) et agglomérés (courbe rouge) à 30°C [37].

Dans certains cas en revanche, la formation d'un réseau interconnecté entre les particules (dispersées ou non), peut être très intéressant si les propriétés recherchées sont des propriétés de conductivité électrique. On parle ici de percolation [39]. Les particules vont former un réseau qui va permettre de conduire l'électricité et ainsi rendre conducteur un polymère initialement isolant électrique [40].

Il est donc très important suivant l'application visée de pouvoir maîtriser l'état de dispersion des renforts dans une matrice polymère.

Xie et al [41] ont reporté plusieurs stratégies possibles pour améliorer cette dispersion :

- la fonctionnalisation des particules. Cette méthode permet l'augmentation de l'affinité renfort/matrice, et peut aider à la dispersion des renforts,
- la maîtrise du procédé de mise en œuvre du nanocomposite.

III.2. Interface et/ou interphase renfort/matrice

Les propriétés des nanocomposites ne dépendent pas seulement des propriétés de ses constituants. En plus de la dispersion/distribution, les forces d'interaction entre la matrice et son renfort sont des facteurs impactant les propriétés finales du matériau [42].

Il faut bien distinguer les termes interphase et interface. L'interface est la limite bidimensionnelle entre deux surfaces, tandis que, l'interphase est la région tridimensionnelle entre deux phases (Figure 6). Plusieurs études ont montré qu'il existait une zone entre le renfort et la matrice pouvant avoir un impact de longue portée sur les chaines de polymères proche du renfort [35], [43], [44]. Cette région est appelée interphase, zone ou région interfaciale. L'intensité d'interaction entre le renfort et sa matrice, dépendra de la structure et de la chimie de surface du renfort.



Figure 6: Schématisation de la différence entre interphase et interface.

Dans le cas où l'affinité entre la charge renforçante et la matrice est faible, l'agglomération des renforts est d'autant plus favorisée que la masse molaire de la matrice est élevée. En revanche, si l'affinité renfort/matrice est bonne, la masse molaire n'a plus d'influence sur cette agglomération [45]. Enfin, la zone perturbée autour de la charge (interphase) peut avoir une densité plus faible ou plus importante (variation de la structure moléculaire) que la matrice en fonction de l'affinité renfort/matrice [46], [47].

Pour une fraction volumique de renfort donnée, plus la taille des particules est faible, plus elles sont nombreuses et proches. De ce fait, pour des nanoparticules, en plus des interactions renfort/matrice, il est important de prendre en compte les interactions particule/particule (interactions faibles de Van der Waals). E. Chabert [48] a démontré que les interactions entre les particules dans la matrice favorisent la création d'un réseau. De ce fait, moins il y a d'interaction entre les particules, plus le renforcement est faible. En revanche, dans le cas d'une matrice élastomère avec des renforts bien dispersés, même en l'absence d'interaction spécifique renfort/matrice, les chaines de polymères autour de la particule relaxent 2,3 fois plus lentement que la matrice elle-même [49], prouvant l'existence d'une interphase.

La compatibilité entre renfort et matrice est influencée par les énergies de surface des matériaux liées à leur nature chimique. C'est pourquoi le traitement de surface des particules, en plus d'améliorer la dispersion dans certains cas, permet d'augmenter cette affinité renfort/matrice et ainsi les propriétés finales du composite [50]. La fonctionnalisation des particules entraine un changement des propriétés de l'interphase. Finalement, dans le cas des nanotubes de carbone par exemple, Xie et al. ont démontré qu'entre la maitrise du procédé (mélange physique optimisé et polymérisation in situ) ou la fonctionnalisation, cette dernière apparait être la meilleure façon d'améliorer la dispersion des renforts, et ainsi, les propriétés mécaniques, thermiques, électriques...[41]. Cependant, la fonctionnalisation des renforts reste relativement coûteuse et demande un savoir-faire important.

Pour les nanocomposites, plus la taille des particules est faible et plus l'interaction avec la matrice est forte, plus la fraction volumique d'interphase augmente. D'après l'étude de Mortezaei et al. [51], ce phénomène augmente la température de transition vitreuse du composite. De ce fait, la taille de l'interphase entre renfort et matrice peut être évaluée au regard de l'évolution de cette transition vitreuse [52]. Ainsi, l'interphase peut être vue comme une fraction de polymère immobilisée. Il est possible de quantifier le taux immobilisé de matrice par calorimétrie (exemple sur du PMMA/Silice [53]).

III.3. Granularité des renforts

Comme cela vient d'être mentionné dans les sections précédentes, la diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une augmentation très importante de la surface d'échange entre la matrice et le renfort, et cela se répercute sur l'épaisseur de

l'interphase matrice/renfort [54]. C'est pourquoi plus le renfort est petit et dispersé, plus les propriétés initiales sont modifiées. C'est ce que l'on appelle « l'effet nano » [13].

Dans certains cas une taille critique de particule a été observée, c'est le cas du graphène. L'étude de Gong et al. [55] montre que la taille critique (dimension latérale), pour un bon renfort de la matrice, est d'environ 3µm au vu de la faible force d'interaction entre le graphène et les matrices polymériques (~1MPa). A titre de comparaison une fibre de carbone a une force d'interaction renfort/matrice de 20-40 MPa. Une autre étude compare l'effet de cette taille latérale du graphène sur les propriétés mécanique du PMMA [56]. Cette étude montre que, plus la dimension latérale du graphène augmente, plus les interactions avec la matrice sont importantes et donc plus le PMMA est renforcé mécaniquement.

Dans certains cas, c'est la forme du renfort qui influence les interactions avec la matrice. Pour des particules sphériques, d'après l'étude numérique de Mortazavi et al. [57], l'effet de l'interphase est plus important que pour les renforts plaquettaires. Une autre étude montre que, les nanotubes de carbone, à dispersion et fraction volumique égale, engendrent une plus grande zone d'interphases que les renforts plaquettaires de graphite [58]. Ceci expliquerait pourquoi les matériaux renforcés par du graphite n'atteignent pas les performances obtenues avec des nanotubes.

III.4. Procédés de mise en œuvre/forme

La maîtrise du procédé de mise en œuvre/forme des thermoplastiques est une étape importante pour l'élaboration de nanocomposites homogènes. Les problèmes de dispersion ou d'interphase peuvent être palliés par la maîtrise des procédés [59], [60].

Les trois procédés de mise en œuvre/forme les plus utilisés pour les thermoplastiques sont les suivants:

Mise en œuvre par extrusion. Il s'agit d'un procédé en continu. Le polymère fondu est entraîné par une ou plusieurs vis sans fin dans une filière. Suivant le choix de la filière, la matière première sous forme de granulés est transformée en jonc, gaine, films, tubes... (Figure 7).



Figure 7 : Schéma de la mise en œuvre par extrusion bi-vis [61].

Ce procédé est probablement le plus utilisé pour la mise en œuvre de composites. Cette technique est utilisée pour améliorer la dispersion des renforts dans le polymère. Cependant, si dans le cas des microcomposites cette technique s'est avérée efficace, le cisaillement appliqué peut s'avérer insuffisant pour des particules nanométriques et la dispersion par ce procédé reste un exercice compliqué [41], [62]. La température d'extrusion, la vitesse de rotation des vis et la configuration des vis (profil) sont des paramètres à prendre en compte pour l'obtention d'un matériau homogène [63].

Mise en forme par injection. Le moulage par injection est très répandu. Cette méthode est utilisée pour produire des pièces identiques rapidement. Elle est par exemple utilisée pour mouler des enjoliveurs de voiture. Le déroulement du procédé est le suivant : la matière plastique est ramollie. Elle est ensuite injectée sous forte pression dans un moule froid (à l'aide d'une vis ou un piston). Au contact des parois froides, la matière se solidifie. L'objet est ensuite démoulé.



Figure 8 : Schéma de la mise en forme par injection [64].

Mise en forme par calandrage. Ce procédé consiste à « écraser » le polymère fondu entre plusieurs cylindres chauffés. Le polymère est entrainé mécaniquement pour former des films d'épaisseur inférieure à 100µm (ou feuilles si l'épaisseur est supérieure à 100µm). C'est une

des méthodes utilisées pour la fabrication d'emballages plastiques, avec l'extrusion-gonflage ou le soufflage. Ce procédé permet un cisaillement de la matrice polymère chargée grâce à des rouleaux. Des études ont montré que ce procédé pouvait poser des problèmes de dispersion des renforts s'il n'était pas maitrisé [65]. Par exemple la distance entre les cylindres peut impacter cette dispersion [66].



Figure 9 : Schéma de la mise en œuvre par calandrage.

Quel que soit le procédé de mise en œuvre/forme, un des facteurs importants à prendre en compte est la prise en eau des polymères [67]. Dans certains cas l'étuvage du polymère avant sa mise en œuvre par extrusion par exemple est obligatoire afin d'éviter toute trace d'humidité qui entrainerait la dégradation du matériau obtenu.

Dans cette partie, il a été mis en évidence que la dispersion des renforts dans la matrice jouait un rôle très important sur les propriétés des nanocomposites. Il est donc essentiel de maitriser ce paramètre clé, afin de mieux comprendre les propriétés finales de ces matériaux.
PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER ET LA CARACTÉRISER

Cette partie s'intéresse aux forces impliquées dans la dispersion et l'agglomération des particules. Nous nous intéresserons également aux techniques de caractérisation et aux outils utilisés pour étudier et maîtriser cette dispersion particulaire en milieu liquide (suspension), solide ou fondu.

I. Les interactions présentes en suspension et en fondu

Le terme suspension désigne un système présentant une phase solide divisée et dispersée dans une phase liquide (phase dispersante). Le cas de figure le plus représenté est une suspension biphasique. Pour exemple de suspension, nous pouvons citer les peintures et les encres (suspensions de pigment dans un solvant), ou même les fluides industriels en général...

Même si elles sont instables thermodynamiquement, elles peuvent être stabilisées cinétiquement, en fonction de l'utilisation visée. Cette stabilité dépend des interactions particules/milieu dispersant, de la nature chimique et des caractéristiques granulaires des particules mais aussi des propriétés physico-chimiques du liquide dans lequel se trouvent les particules. Lorsqu'une instabilité est observée elle peut être liée au phénomène d'agglomération des particules. Pour pouvoir comprendre ce phénomène d'agglomération, il est important de connaitre les mécanismes qui rentrent en jeu et qui conditionnent naturellement l'état de dispersion du système.

I.1. Les interactions mises en jeu

On distingue plusieurs forces (ou potentiel) interparticulaires en suspension: les forces de Van der Waals, électrostatiques, de déplétion ou stériques.

I.1.1. Potentiel attractif : les forces de Van der Waals

En 1873, pour décrire les états des gaz et des liquides, Johannes Diderik Van der Waals met en évidence les forces de Van der Waals [68] en modifiant la loi de Boyles datant de 1662. Les forces de Van der Waals mettent en évidence les interactions qui agissent sur les dipôles chimiques (comme pour les interactions intermoléculaires).

PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER ET LA CARACTÉRISER

Nous comptons trois types de forces de Van der Waals [69] : les forces d'interactions dipôle permanent/dipôle permanent, appelées aussi les forces d'orientation ou forces de Keesom, les forces d'interactions dipôle permanent/dipôle induit, appelées forces d'induction ou forces de Debye et les forces d'interactions entre dipôles instantanés, appelées forces de dispersion ou forces de London.

En 1937, Hamaker constate dans ses travaux que les forces de Van der Waals entre deux mêmes particules sphériques présentes en suspension sont toujours attractives [70]. Aujourd'hui, les forces de Van der Waals peuvent être calculées en utilisant la théorie de Lifshitz (théorie macroscopique pour les interactions de Van der Waals) sur un large panel de matériaux de différentes formes géométriques [71].

Ces forces présentent en suspension sont également présentes dans le polymère en fondu, entre les particules mais aussi entre la particule et les molécules du polymère.

I.1.2. Potentiel répulsif : force de double couche ionique

Lorsqu'un liquide est en contact avec une surface solide, celle-ci se charge, dû à la dissociation des fonctions de surface. Par exemple, pour une particule de silice, contenant des groupements silanols (SiOH), les protons H⁺ sont libérés, laissant des SiO⁻ sur la surface. Cette dissociation est très dépendante des espèces présentent dans la solution et de son pH. Typiquement, dans de l'eau à pH basique ou acide, la silice s'ionise donnant naissance respectivement à des charges négatives ou positives tous les 16nm² environ. Il apparait alors un potentiel électrique de surface noté Ψ_{0} .

Ces groupements chargés ou polaires interagissent avec les espèces en solution formant ainsi, autour de la particule en suspension, une interphase (appelée double couche ionique) (Figure 10) d'épaisseur $1/\kappa$ (longueur de Debye), où κ est le paramètre de Debye-Hückel.



Figure 10: Distribution ionique et potentiel électrique environnant la particule

Le modèle habituellement représenté est une combinaison du modèle de Helmholtz et du modèle de Gouy-Chapman, appelé modèle de Gouy-Chapman-Stern. En 1879, Helmholtz assimile la double couche à un condensateur, dont la surface adsorbe une couche d'ions. Le modèle Gouy-Chapman datant des années 1910, met en évidence que la valeur du potentiel de surface décroit exponentiellement dû à l'adsorption des contre-ions à la surface de la particule [72]. Ce modèle suit la loi de Poisson-Boltzmann (*équation 3*).

$$\Psi_X \approx \Psi_0 \, \mathrm{e}^{-\kappa X} \tag{3}$$

Pour le modèle Gouy-Chapman-Stern, les ions sont considérés comme des charges ponctuelles, seules les interactions coulombiennes sont significatives, la permittivité électrique est constante dans la double couche et le solvant est uniforme à l'échelle atomique.

Quand deux particules se rapprochent leurs doubles couches ioniques interagissent, créant la force de répulsion électrostatique (Figure 11).



Figure 11 : Interaction entre deux particules par recouvrement de leur double couche électrique [73]

Le potentiel électrostatique de répulsion V_{elect} entre ces deux particules sphériques de même diamètre suit les relations (4) et (5) suivantes [74] :

$$V_{elect} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 a\Psi_0^2 \ln[1 + (-\kappa H)] \qquad (4) \qquad \kappa = \sqrt{\left(\frac{2\pi C_i Z^2 e^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 k_B T}\right)} \qquad (5)$$

Avec, a le rayon de la particule, H distance minimale entre deux sphères, $\varepsilon \, {\rm et} \, \varepsilon_0$ respectivement les constantes diélectriques du solvant et du vide, C_i la concentration en ion, Z la charge électrique, T la température, k_B la constante de Boltzmann et e la charge élémentaire.

I.1.3. Théorie D.L.V.O.

Les forces d'interactions entre particules sont décrites par la théorie DLVO (théorie de **D**ejaguin, **L**andau , **V**erwey et **O**verbeeck) [75], qui a été développée pour évaluer quantitativement la stabilité d'une suspension. Cette théorie prend en compte le potentiel d'interaction total entre deux particules sphériques. Ce potentiel correspond à la somme du potentiel attractif dispersif (forces de Van der Waals), du potentiel répulsif (forces de double couche électrique).

Comme vu précédemment, que ce soit pour les forces de Van der Waals ou les forces de répulsion électrostatiques, la distance entre les particules, et donc la fraction massique de la suspension, rentre en compte et va jouer un rôle déterminant dans le comportement de la suspension.

L'évolution de l'énergie d'interaction en fonction de la distance inter-particulaire est schématisée Figure 12. Il en ressort que pour éviter l'agglomération des particules, l'énergie potentielle d'interaction doit être supérieure à l'énergie thermique k_BT (où $k_B=1,38.10^{-23}$ m².kg.s⁻².K⁻¹).

23



Figure 12 : Courbe représentant l'énergie potentielle d'interaction en fonction de la distance inter-particulaire selon la théorie DLVO [76].

Pour une distance inter-particulaire H élevée, les interactions seront négligeables. Au fur et à mesure que les particules se rapprochent, un minimum secondaire apparait, se rapprochant de la courbe de force attractive de Van der Waals. Il s'agit ici d'un état de faible agglomération, facilement réversible par faible cisaillement. Si la distance entre les particules diminue encore, nous arrivons à une barrière cinétique. Elle empêche les particules de se rapprocher. Dans ce cas, les énergies électrostatiques répulsives dominent dans le milieu. Si les particules arrivent à franchir cette barrière, le premier minimum est atteint. La distance entre les particules est alors très faible. Cette énergie correspond généralement à une agglomération irréversible.

I.1.4. Forces en présence de polymères : forces de déplétion et répulsion stérique

Lorsque des macromolécules sont présentes en solution ou aux interphases solide/liquide, des forces de déplétion et/ou une répulsion stérique apparaissent.

Forces de déplétion (polymère en solution)

Par exemple, quand deux particules sont en suspension dans une solution contenant un polymère solubilisé, et qu'elles sont éloignées d'une distance de l'ordre de grandeur de ce polymère, la macromolécule ne peut pas être présente dans la zone inter-particulaires. Un mouvement du solvant vers l'extérieur est alors créé par la différence de pression osmotique dans cette zone (Figure 13). Ce mouvement impliquant un rapprochement des particules, entraine l'agglomération de ces particules [69].



Figure 13 : Schématisation des forces de déplétion attractives ou répulsives

Forces de répulsion stérique (à l'interphase solide/liquide)

Quand deux particules sphériques, dont la surface est recouverte par des macromolécules (en situation de « bon solvant »), se rapprochent, le recouvrement du polymère adsorbé engendre une barrière stérique suffisante pour maintenir le système à l'état dispersé [77], [78] (Figure 15).



Figure 14 : Schématisation des forces de répulsion stérique.

L'énergie potentielle d'interaction entre ces deux particules est donnée par l'équation (6) suivante :

$$V_{steric} = \left[(2\pi)^{5/2} \right] (< r_0^2 > w^2)^{3/2} p^2 (w^2 - 1) w S k_B T \quad (6)$$

Il s'agit d'une force répulsive où $< r_0^2 >^{1/2}$ représente la distance moyenne entre les bouts de chaine en solution, p est le nombre de chaînes adsorbées par unité de surface, w le coefficient d'expansion et S une fonction de la distribution de densité de segment.

Dans la plupart des cas, on cherche à obtenir des forces de répulsion qui combinent les forces de répulsions électrostatiques et les forces de répulsions stériques, on parle alors de forces électro-stériques.

I.2. <u>Fonctionnalisation des particules</u>

Pour jouer sur la dispersion et donc sur les interactions entre particules, la fonctionnalisation des particules est une solution très répandue dans la littérature. Les interphases créées peuvent être de nature physique ou de nature chimique.

Des études comparatives ont mis en évidence que suivant la nature chimique de la fonctionnalisation, les améliorations de stabilité et de dispersion des particules en solution peuvent varier considérablement [79].

La dispersion des particules en suspension est un enjeu industriel important. Dans l'industrie de la peinture par exemple, l'agglomération (très souvent de particules de TiO₂) affecte les propriétés de brillance, d'opacité, mais aussi diminue considérablement la stabilité et donc la durée de vie de la suspension. L'ajout de dispersants polymériques dans la suspension est une technique utilisée dans de nombreux secteurs industriels pour générer des forces de répulsions stériques voire électro-stériques. Les macromolécules vont venir s'adsorber sur la surface des particules et ainsi créer une couche autour de la particule. Ces macromolécules doivent alors avoir une longueur de chaine suffisante pour pouvoir surmonter les forces d'attractions de Van der Waals entre les particules [80].

Dans le domaine de la plasturgie, la fonctionnalisation de la particule peut se faire de deux manières différentes [81] : comme schématisé Figure 15, soit la fonctionnalisation se fait par un greffage de chaines polymères directement sur la surface de la particule (grafting-to) [82] soit la fonctionnalisation se fait par polymérisation directe à la surface de la particule (grafting-from) [83]. L'avantage du grafting-from par rapport au grafting-to, est qu'il est possible d'obtenir une large gamme de densité de chaines et de poids moléculaire à partir d'un monomère à la surface de la particule [84].



Figure 15: Différentes stratégies pour la fonctionnalisation de surfaces [85].

I.3. Techniques de caractérisation des suspensions

I.3.1. Granulométrie laser

La granulométrie laser, dont le principe est basé sur la diffraction de Fraunhofer, permet de mettre en évidence la distribution en taille des particules (agglomérées/agrégées ou non) en suspension dans un milieu porteur (air ou liquide) sous la forme d'une distribution granulométrique (Figure 16). Il est intéressant de corréler cette méthode à de la microscopie optique ou électronique par exemple pour caractériser l'état de dispersion [86].





I.3.2. Potentiel zêta $\pmb{\zeta}$

La mesure du potentiel zêta caractérise le potentiel au niveau du plan de glissement (Figure 10) au sein de l'interphase particule/milieu porteur. Il s'agit du potentiel qui se situe au plan de glissement. La valeur de ce potentiel définie la charge de la particule quand elle est en suspension. Il dépend de plusieurs paramètres : la charge de surface de la particule, du pH ou de la concentration des ions en solution. Cette technique permet de déterminer le Point Iso-Electrique (PIE). Il s'agit du pH pour lequel la particule possède une charge nulle. Cette technique est utilisée dans la littérature pour quantifier les forces de répulsion électrostatiques et ainsi caractériser la stabilité de la suspension directement liée à l'état de dispersion des particules [90], [91].

I.3.3. Spectroscopie UV-Vis

La spectroscopie UV-Vis est une technique dont le principe est basé sur la loi de Beer-Lambert permettant de mesurer l'absorbance de la suspension. Mendoza Reales et al. [92] ont par exemple utilisé cette technique pour caractériser la dispersion de nanotubes de carbone multicouches dans une pâte de ciment. Ils ont montré que plus l'absorbance de la suspension était élevée plus les particules était dispersées.

II. <u>La dispersion dans le composite</u>

Comme expliqué dans la PARTIE 1 NANOCOMPOSITES À MATRICE POLYMÈRE, la dispersion/distribution des nanoparticules est un paramètre clé pour contrôler les propriétés macroscopiques des nanocomposites à l'état solide. Les techniques de caractérisation de la dispersion de renforts au sein de la matrice polymère ont beaucoup évoluées ces dernières années. Rueda et al. [93] ont listé dans un état de l'art, les techniques les plus utilisées pour la caractérisation de cette dispersion dans le composite (Tableau 2).

Techniques		Remar			
d'analyses	Nemarques				
Techniques	MFB et MFT	•	Méthode qualitative		
d'imageries		•	Quantitative, si couplée à un traitement d'image		
	Tomographie	-	Méthode quantitative		
Techniques par	MEB-EDX	-	Méthode quantitative		
diffraction de RX	WAXD	-	Méthode quantitative		
Analyses globales	ATG	-	Méthode qualitative		
	Rhéologie	-	Méthode qualitative		

Tableau 2 : Techniques pour la caractérisation de la dispersion.

Nous verrons dans cette partie les techniques dites « conventionnelles », mais aussi des techniques moins utilisées mais tout aussi efficaces pour caractériser ce paramètre. Parmi les techniques les plus utilisées dans la littérature pour caractériser la dispersion, nous pouvons citer par exemple la microscopie électronique et la microscopie à force atomique.

II.1. <u>Microscopie Électronique à Balayage (MEB)/Microscopie Électronique</u>

<u>à Transmission (TEM)</u>

Les micrographies MEB ou MET sont utilisées pour déterminer qualitativement l'état de dispersion des charges dans le composite (Figure 17). Cependant, il est aussi important de quantifier cette dispersion/distribution. En effet, déduire la qualité de la dispersion dans le composite à partir de micrographies est trop subjectif et peu représentatif si l'on ne traite pas un nombre très important d'images.



Figure 17 : Dispersion de nanotubes de carbone dans une résine epoxy par différentes techniques A) bain à ultrasons, B) extrusion, C) sonde à ultrasons D) calandrage [65].

PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER ET LA CARACTÉRISER

Il est possible à partir de micrographies traitées en noir et blanc, de quantifier cette dispersion/distribution via un code Matlab [94], qui va permettre de calculer des distances inter-particulaires. Ce code permet de déterminer un espace libre en particule, représenté par les carrés rouges dans la Figure 18. Plus cet espace L_f est faible plus la dispersion est uniforme, à l'inverse, plus L_f est grand plus il y a d'agglomération dans le composite, pour un pourcentage total de particules identique.



Figure 18 : Dispersion de particules de 30nm a) dispersion uniforme Lf=73nm b) dispersion aléatoire Lf=106nm c) dispersion regroupée Lf=220nm d) agglomération Lf=460nm[94].

II.2. Microscopie à Force Atomique (AFM)

Wu et al. [95] utilisent dans leur étude cette technique pour mettre en évidence la dispersion de nanosilices dans une matrice PLLA avant et après fonctionnalisation des charges.

En plus de déterminer avec précision la dispersion des renforts dans le composite, cette technique permet également de mettre en évidence la présence d'interphase. Pour cela, plusieurs modes sont utilisés. On peut citer par exemple le mode FFM, où la pointe va déterminer un module en chaque point par nano-indentation [96] ou le mode AM-FM [97]. Il

PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER ET LA CARACTÉRISER

est admis qu'à l'interphase, la mobilité des chaines est perturbée, la mesure thermique par AFM permet alors de déterminer une taille d'interphase en fonction du changement de T_g dans le matériau [98].

II.3. Diffraction aux Rayons-X (DRX)

Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des structures lamellaires, tels que les composites renforcés par du graphène ou des argiles. La position du pic de diffraction du plan [001] d'empilement de feuillets permet d'évaluer directement l'espace entre les feuillets (distance interfoliaire). La largeur du pic de diffraction, permet également d'indiquer le degré de désordre dû au phénomène d'intercalation de la matrice [99]. Giannelis et al.[100] ont montré, par cette technique, le niveau de dispersion de montmorillonite dans une matrice polyéthylène.



Figure 19 : DRX du composite PE/montmorillonite [100].

Cette technique peut être complémentaire à la microscopie électronique, ce qui permet de vérifier si le composite est soit exfolié soit intercalé.

II.4. Rhéologie en fondu

Cette méthode est très sensible à la structure, la taille, la forme et le traitement de surface des particules présentes dans le polymère. Les variables exploitées par ces essais sont la viscosité complexe (η^*), le module de conservation (G') et le module de perte (G''). Par ailleurs, à partir des modules de conservation et de perte il est possible de déduire une fonction continue de temps relaxation (fonction notée H dans les équations 7 et 8) permettant d'accéder à l'étude de la relaxation des chaînes du composite testé.

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau$$
(7)

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau$$
(8)

Cet essai peut aussi mettre en évidence, de manière indirecte, l'état de dispersion du nanocomposite [95].

La Figure 20 représente l'évolution de la viscosité au cours d'un essai de rhéologie plan-plan. Aux petites fréquences, plus le système est dispersé, plus la valeur de la viscosité augmente. Pour un composite ayant un faible pourcentage de renfort, l'augmentation de cette fin de courbe peut s'avérer moindre. Pour la matrice sans renfort, un plateau Newtonien sera observé à ces mêmes fréquences.



Figure 20 : Représentation d'une courbe d'essai de rhéologie [101].

La loi de comportement de Carreau-Yasuda à seuil (équation 9), est un modèle qui permet de reproduire l'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence de sollicitation en prenant en compte la possible augmentation de viscosité aux basses fréquences. Cette loi est utilisée dans la littérature pour décrire le comportement de polymères nanochargés [102], [103].

$$\eta^{*}(\omega) = \frac{\tau_{0}}{\omega} + \eta_{0}^{*} [1 + (\lambda \omega)^{a}]^{\frac{m-1}{a}}$$
(9)

Avec η^* la viscosité complexe (Pa.s), η_0^* la viscosité à cisaillement nul, ω la vitesse de cisaillement (s⁻¹), τ_0 la contrainte limite (Pa), λ la constante de temps (s), a le paramètre de Yasuda et m l'indice de la loi de puissance.

PARTIE 2 LA DISPERSION, UN PARAMÈTRE CLÉ : LES OUTILS POUR LA MAITRISER ET LA CARACTÉRISER

Dans leur étude, traitant de nanocomposites polypropylène/nano-argile, Lertwimolnun et Vergnes [104] ont montré que plus la contrainte seuil était élevée plus les nanoplaquettes étaient dispersées . En effet, ils observent dans un premier temps une augmentation de l'espacement entre les feuillets sans augmentation de la contrainte seuil, ils attribuent cela à une simple intercalation de polymère entre les feuillets. En revanche, à partir de 10% de PP-g-MA, servant à la compatibilisation entre la matrice et l'argile, la contrainte est fortement augmentée. Cela montre qu'à partir de ce taux, les feuillets sont intercalés avec une forte augmentation de feuillets unitaires dans la matrice.



Figure 21 : Comparaison entre l'espacement des feuillets et la contrainte limite en fonction de la concentration de PP-g-MA dans le composite PP/PP-g-MA/argile.

La valeur τ_0 est donc un paramètre intéressant à prendre en compte afin de quantifier indirectement la dispersion des particules dans le composite. Cette loi peut également s'avérer très utile afin de compléter les analyses de DRX des systèmes lamellaires vus dans le point précédent.

II.5. <u>Autre technique</u>

En plus des techniques « classiques » (MEB, TEM, AFM, DRX...) pour caractériser la dispersion des renforts dans une matrice, une étude intéressante a mis en relation les propriétés diélectriques du nanocomposite et la dispersion. Cette étude a été menée en 2016 par une équipe de l'université de Tarbia Moderes en Iran [33]. Ils ont montré que la constante diélectrique effective peut être un outil pertinent pour estimer quantitativement l'agglomération de renforts diélectriques dans une matrice non polaire.

PARTIE 3 MODÉLISATION DE L'EFFET NANO

Deux échelles sont utilisées pour modéliser le comportement des nanomatériaux: l'échelle mésoscopique (mécanique des milieux continus) et l'échelle moléculaire (dynamique moléculaire). Dans cette étude nous nous sommes focalisés uniquement sur la première échelle. Il est possible d'élaborer des modèles physiques qui permettent de prendre en compte à la fois la géométrie des phases (forme des objets et orientation) et leurs comportements. On peut citer 3 types d'approches : la modélisation phénoménologique, la modélisation micromécanique et la modélisation par éléments finis (Figure 22). Chaque approche ayant ses avantages et ses inconvénients, nous verrons dans cette partie les principales méthodes de calcul pour la prédiction des propriétés élastiques des nanocomposites.



Figure 22 : Les différentes approches d'homogénéisation.

Pour plus de clarté dans cette partie, les notations liées au comportement élastique sont répertoriées dans le Tableau 3 suivant :

Symbole	Nom	Symbole	Nom
Ec	Module d'Young du composite	E _m	Module d'Young de la matrice
Er	Module d'Young du renfort	Φr	Fraction volumique de renfort
ν _c	Coefficient de Poisson du composite	v _r	Coefficient de Poisson du renfort
ν _m	Coefficient de Poisson de la matrice		

Tableau 3: Paramètres élastiques des modèles

I. Les modèles phénoménologiques

La méthode la plus simple et la plus intuitive pour déterminer l'impact des renforts dans la matrice sur les propriétés des composites est d'utiliser la loi des mélanges. On peut citer les lois séries ou parallèles également appelées bornes de Voigt et Reuss qui conviennent pour décrire le comportement élastique de composites unidirectionnels. Dans le cas d'un composite particulaire, la valeur du module d'Young homogénéisé est en principe comprise entre ces deux bornes.

I.1. Bornes de Voigt, Reuss et modèles dérivés

Borne de Reuss (ou loi série) [105] : loi basée sur l'hypothèse d'uniformité des contraintes. Toute la déformation est supportée par la matrice, le module du composite est faible et représente la borne inférieure.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\Phi_r}{E_r} + \frac{(1 - \Phi_r)}{E_m}$$
(10)

Borne de Voigt (ou loi parallèle) [106] : la déformation est uniforme et toute la contrainte est supportée par le renfort. Le module du composite est élevé et représente la borne supérieure.

$$E_c = \Phi_r E_r + (1 - \Phi_r) E_m \tag{11}$$

Pour ces lois, les phases sont sous contraintes ou déformations constantes. Or, expérimentalement, cette hypothèse n'est pas aussi évidente. Certains modèles ont pris en considération ces limites. Les bornes de Hashin et Shtrikman [107], par exemple prennent en compte l'isotropie de la distribution des phases, ce qui conduit à la définition de bornes plus resserrées que celles de Voigt et Reuss.

D'autres modèles dérivent des bornes de Voigt et Reuss et prennent en compte des paramètres expérimentaux : on peut citer sans être exhaustifs les modèles d'Halpin-Tsaï [108], de Kelly et Tyson [109] ou encore Cox [110] plus adaptés aux composites fibreux.

I.2. <u>Les modèles avec paramètre ajustable</u>

Les modèles de Hirsch [111] et Takayanagi [112] prennent en compte une moyenne pondérée des bornes de Voigt et Reuss. Pour chacun d'entre eux le paramètre de pondération ajustable a une signification physique.

Modèle de Hirsch :

Dans ce modèle le module d'Young du composite est déduit des propriétés élastiques des phases, des proportions et d'un paramètre ajustable λ qui peut être relié à l'adhésion matrice/renfort.

$$E_{c} = \left(\frac{\lambda}{(1-\Phi_{r})E_{m}+\Phi_{r}E_{r}} + \frac{(1-\lambda)}{E_{r}}\right)^{-1} \text{ avec } \lambda \in \mathbb{R}$$
(12)

Modèle de Takayanagi :

Le modèle de Takayanagi, est sans doute le modèle le plus utilisé. Il se base sur les bornes de Voigt et Reuss en y ajoutant un paramètre ajustable λ (équation 13). Avérous et al. [113] ont montré que le modèle de Takayanagi donnait une prédiction du module d'Young pour des

biocomposites PBAT/paille de blé, avec $\lambda = 4.5$ (Figure 23) pour des fractions volumiques de renforts variables.



$$E_{c} = (1 - \lambda)E_{m} + \frac{\lambda}{\frac{1 - \Phi_{r}}{E_{m}} + \frac{\Phi_{r'}}{E_{r'}}} \text{ avec } \lambda \in \mathbb{R}$$
(13)

Figure 23 : comparaison expériences/modèles de biocomposites. Evolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de renfort [113].

Ces modèles phénoménologiques ont cependant des limites pour la prédiction du comportement mécanique des nanocomposites. En effet, ils ne prennent en compte que la fraction volumique des renforts, alors que pour les nanocomposites des études montrent que leurs interphases, dispersions et distributions des charges jouent un rôle important dans ce comportement. Des méthodes permettant de prendre en compte la microstructure se sont alors développées afin de relier propriétés mécaniques des matériaux avec les propriétés de ses constituants et leur morphologie. Ces méthodes sont appelées méthodes d'homogénéisation micromécaniques.

II. Les modèles micromécaniques

Avant toute chose et d'après le principe de correspondance de Hashin [114], il est important de souligner que les modèles élaborés dans le domaine élastique sont transposables dans le domaine viscoélastique en remplaçant les constantes élastiques par leurs homologues complexes.

L'utilisation, d'un modèle micromécanique se décompose en trois étapes :

- Étape de représentation, qui consiste à déterminer le volume élémentaire représentatif (VER)
- Étape de localisation, il s'agit de l'étape la plus importante mais la plus difficile. Dans un premier temps, il est nécessaire pour cette étape de déterminer les conditions aux limites (contrainte ou déformation homogène au contour). Ensuite, il faut relier les contraintes et déformations locales (σ_{ij}, ε_{ij}) aux contraintes et déformations macroscopiques (E_{ij}, Σ_{ij}) correspondant à la moyenne des champs locaux dans le VER.
- Étape d'homogénéisation, qui consiste à moyenner sur tout le volume du VER les champs mécaniques locaux, afin d'obtenir le comportement global du composite.

Le point de départ de la plupart des modèles utilisés en homogénéisation est la résolution du problème d'inclusion d'Eshelby.

II.1. <u>Modèle Eshelby</u>

Le modèle d'Eshelby considère une inclusion de forme ellipsoïdale ayant une matrice de rigidité **C**_r, dans un milieu D. Ce milieu est supposé infini avec une matrice de rigidité noté **C**_m subissant une déformation **E** (Figure 24). Ces matrices de rigidité sont déduites des paramètres élastiques (des coefficients de Lamé) de chacune des phases :

$$C_{k} = \begin{bmatrix} L_{k} + 2G_{k} & L_{k} & L_{k} & 0 & 0 & 0 \\ L_{k} & L_{k} + 2G_{k} & L_{k} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G_{k} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{k} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G_{k} \end{bmatrix},$$

$$L_{k} = \frac{\nu_{k}E_{k}}{(1 + \nu_{k})(1 - 2\nu_{k})}, G_{k} = \frac{E_{k}}{2(1 + \nu_{k})}, k = m, r$$

Figure 24: Schéma de l'inclusion d'Eshelby

Après homogénéisation, on obtient une matrice de rigidité C_c du composite par la formule :

$$\boldsymbol{C}_{\boldsymbol{c}} = \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{m}} + \phi_r (\boldsymbol{C}_r - \boldsymbol{C}_{\boldsymbol{m}}) \langle \boldsymbol{A}_r \rangle_r$$

Où le tenseur de localisation $\langle A_r \rangle_r$ s'écrit $(1 + S_r^{c_m} C_m^{-1} (C_r - C_m))^{-1}$, $S_r^{c_m}$ est le tenseur d'Eshelby qui prend différentes formes en fonction de la géométrie des inclusions.

De cette matrice, il est possible de déterminer le module d'Young E_c et le coefficient de Poisson du composite v_c , grâce aux équations 14 et 15 suivantes :

$$E_{c} = \frac{G_{c}(2G_{c} + 3L_{c})}{G_{c} + L_{c}}$$
(14)

$$\nu_c = \frac{L_c}{2(L_c + G_c)} \tag{15}$$

Ce modèle ne prend pas en compte les interactions entre les inclusions et n'est seulement valable que pour des fractions volumiques de renforts faibles. Pour prendre en compte ces interactions il est nécessaire d'utiliser d'autres modèles, basés sur le modèle d'Eshelby, comme le modèle Mori-Tanaka par exemple.

II.2. Modèle de Mori-Tanaka

Ce modèle à deux phases (Figure 25) prend en considération un domaine D soumis à une déformation E pour lequel les renforts induisent un terme de déformation supplémentaire dit de perturbation, terme pris en compte dans la déformation globale.



Figure 25: Modèle à deux phases de Mori-Tanaka.

Dans ce cas le tenseur de localisation s'écrit :

$$\langle A_r \rangle_r = \left(\mathbf{1} + S_r^{\mathcal{C}_m} \mathcal{C}_m^{-1} (\mathcal{C}_r - \mathcal{C}_m) \right)^{-1} (\phi_m \mathbf{1} + \phi_r (\mathbf{1} + S_r^{\mathcal{C}_m} \mathcal{C}_m^{-1} (\mathcal{C}_r - \mathcal{C}_m))^{-1})^{-1}$$

D'après la littérature, la prédiction des propriétés des microcomposites par la méthode de Mori-Tanaka semble efficace, particulièrement pour de faibles taux de renforts, [115], [116]. A cette échelle, l'impact des atomes près des interfaces est négligé et un modèle à deux phases semble suffire car leur nombre est très faible devant le nombre total d'atomes dans le matériau. Dans le cadre de l'étude du comportement des nanomatériaux, cette hypothèse n'est plus valide [117]. Les nanoparticules ont une surface spécifique importante et donc un nombre d'atomes aux interfaces important [1]. Les chaines de polymère viennent alors s'adsorber sur les sites actifs présents à la surface de ces nanoparticules, entrainant la formation d'une interphase. C'est alors que le développement de modèles à plus de deux phases est nécessaire.

II.3. <u>Modèles à 3 phases et (n+1) phases</u>

L'interphase possède des propriétés différentes de la matrice, ce qui nécessite de décrire le comportement de la zone perturbée dans le formalisme de la mécanique des milieux continus. Deux approches sont envisageables : décrire la zone perturbée par une interface imparfaite c'est-à-dire, faire l'hypothèse d'une discontinuité du vecteur contrainte et continuité du déplacement à travers l'interface [118] ou par une interphase qui peut être décrite par un gradient de propriétés [119]–[122]. Les modèles d'interface ne font pas d'hypothèses sur la rigidité ou l'épaisseur de la zone perturbée contrairement aux modèles d'interphase [123], [124].

Les modèles à 3 phases développés par Christensen et Lo [125] permettent de calculer une solution homogénéisée numérique. Il s'agit d'assemblage d'inclusions homothétiquement enrobées de matrice en épaisseur proportionnelle à la taille de l'inclusion. Cette inclusion composite étant placée dans le milieu homogène équivalent.

La généralisation au cas d'inclusions à n couches (le cœur et n-1 couches concentriques) conduit à un modèle à n+1 phases : les n phases du matériau placées dans le milieu homogène équivalent. Une solution analytique a été donnée par Hervé et Zaoui pour des

40

sphères [122]. Cette solution analytique permet par exemple de prendre en compte une interphase mais aussi la présence de matrice occluse piégée [126].

On constate donc que l'interphase joue un rôle clé dans les propriétés élastiques des nanocomposites, et qu'il est important de la prendre en compte dans les modèles afin d'obtenir des résultats numériques proches des résultats expérimentaux [127], [128].

Les modèles micromécaniques sont intéressants pour décrire les propriétés élastiques, voir viscoélastiques, de ces matériaux. La modélisation par éléments finis permet quant à elle de faire une étude très locale des phénomènes mis en jeu contrairement à l'homogénéisation. De plus elle permet aussi d'aborder des comportements mécaniques plus complexes [3], [129].

III. Simulation par éléments finis (EF)

La simulation par EF peut aussi être utilisée comme une technique d'homogénéisation. Dans ce cas il n'y a aucune limite dans la microstructure considérée excepté une limite en temps de calcul. Une fois la microstructure du composite générée (VER) et les comportements mécaniques identifiés, le VER est maillé (Figure 26) et soumis à des conditions aux limites. Le problème par « éléments finis » est alors résolu numériquement.



Figure 26: Maillage du VER par la simulation des EF

Utilisée dans le cas de micro composites ce type d'analyse s'avère très efficace. Dans le cas des nanocomposites B. Mortazavi et al. [130] ont remarqué que ces modèles sousestimaient les résultats expérimentaux obtenus. Les principales difficultés sont les estimations du comportement du polymère lors de l'ajout de nanoparticules et surtout l'estimation de l'interaction entre la matrice et son renfort. Pour montrer la complexité de ces simulations numériques nous pouvons citer l'étude par EF de Wang et al. [3]. Cette étude

PARTIE 3 MODÉLISATION DE L'EFFET NANO

différencie les propriétés des interphases de nanoparticules (NPs) isolées et de NPs agglomérées. Ils estiment que les propriétés des interphases différent lorsque les particules sont proches les unes par rapport aux autres. La méthode par EF permet une interprétation quantitative de l'effet de l'interphase mais aussi de la dispersion des renforts dans le composite puisque la microstructure « réelle » est décrite et discrétisée [131]. Il est par ailleurs possible dans ce type de simulation d'introduire un gradient de propriétés dans l'interphase [132].

Si la méthode par EF permet facilement de modéliser une interphase [133], une des difficultés est de la caractériser (à la fois en taille : certains auteurs considèrent que son épaisseur est de l'ordre de grandeur du diamètre des particules [134]–[137] ou en comportement).

Dans le cas de matériaux composites, la simulation par EF permet aussi de prendre en compte une possible décohésion entre les charges et la matrice qu'elles soient microniques ou nanoscopiques. Ce cas de figure permet notamment de modéliser des cas où l'affinité charges/matrice est inexistante.

PARTIE 4 PMMA RENFORCÉ PAR DES PARTICULES DE SILICE ET DE GRAPHÈNE

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est utilisé généralement pour sa transparence, sa résistance à la corrosion et aux acides et bases. Cependant, un des freins à son utilisation dans certains domaines reste ses faibles propriétés mécaniques et thermiques. Nous nous intéressons dans cette partie, à l'amélioration des ces propriétés par l'ajout de deux renforts: la silice (Figure 27) et le graphène (Figure 28).



Figure 27: Micrographie de billes de silice synthétisées par méthode Stöber modifiée

Figure 28: Micrographie de feuillets de graphène (Knano® KNG-G5)

I. <u>PMMA/Silice</u>

On appelle silice la forme naturelle du dioxyde de silicium (SiO₂). Elle peut être naturelle ou synthétique. La silice existe sous deux formes différentes, une forme cristalline et une forme amorphe (Figure 29).



Figure 29: Organigramme représentant les différentes formes de silices (source: CEFIC-ASASP, 2002)

PARTIE 4 PMMA RENFORCÉ PAR DES PARTICULES DE SILICE ET DE GRAPHÈNE

La silice peut être facilement synthétisée en laboratoire. Une des méthodes les plus utilisées est la méthode de Stöber [138]. Ce procédé est basé sur l'hydrolyse du TEOS (Orthosilicate de tétraéthyle) suivie par une réaction de condensation qui engendre la formation de particules de silice. Il est possible de jouer sur la taille de silices obtenues avec cette méthode en changeant plusieurs paramètres comme le rapport TEOS/eau de la réaction par exemple [139]. Cette synthèse a l'avantage d'être simple et rapide.

Cette charge renforçante est très utilisée, entre autres, dans l'industrie alimentaire, cosmétique et du pneumatique (Figure 30). Elle est principalement utilisée pour sa capacité à améliorer les propriétés de brillance des matériaux, comme renfort mécanique ou encore comme agent viscosant. Pour exemple, la silice est utilisée pour renforcer les semelles de chaussures de sport, jusque-là le noir de carbone était utilisé mais présentait l'inconvénient de laisser des traces noires sur le sol.



Figure 30: Répartition des différentes applications pour la silice synthétique [140] La littérature a très largement mis en évidence l'intérêt de la silice afin d'obtenir des composites présentant des propriétés mécaniques et thermiques améliorées par rapport à la matrice seule [141], [142].

La Figure 31 schématise l'organisation des chaines de PMMA adsorbées à la surface d'une silice par des liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyl du PMMA et le groupement silanol de la silice [143]. La bonne affinité entre les deux est en partie la raison pour laquelle la silice est un bon renfort pour le PMMA. En règle générale, la littérature rapporte que pour un bon renfort du PMMA par des particules de silice, les nanocomposites sont chargés entre 1wt% et 5wt%.

Les liaisons entre la silice et le polymère permettent de limiter la propagation de fissures. En effet, ces liaisons permettent de dissiper davantage l'énergie appliquée lors de sollicitations mécaniques [144]. R. Tannenbaum et al. ont démontré qu'il existait une relation permettant de calculer le nombre d'ancrages possible du PMMA sur la surface d'une particule par méthode couplée MET/ATG [145]. Dans cette étude, pour une particule d'oxyde de cobalt, ce nombre d'accroches δ serait proportionnel à la masse molaire M_w puissance 5/3.



Figure 31 : Représentation schématique de l'interphase entre la matrice et la particule [143].

De nombreux renforts permettent de renforcer mécaniquement ou thermiquement le PMMA (alumine [146], halloysite [147]...), mais l'avantage de la silice est qu'elle permet d'améliorer les performances de ce polymère sans altérer ses propriétés de transparence [148], [149]. En effet, en plus de la taille nanométrique de la particule, un indice de réfraction proche entre la particule (n_{silice}=1.46) et la matrice (n_{PMMA}=1.49) permet de conserver la transparence de celle-ci. Le second avantage de la silice est sa forme sphérique. Pour des études de modélisation et la compréhension des mécanismes, la silice permet ainsi d'obtenir plus facilement des matériaux modèles.

Il a également été démontré dans plusieurs études que la silice permettait de retarder la dégradation thermique du PMMA sans changer la microstructure de celui-ci [150], [151]. Cette amélioration des propriétés est notamment très intéressante pour la mise en œuvre (par extrusion par exemple) des composites à matrice PMMA.

II. <u>PMMA/Graphène</u>

Le renfort qui connaît à l'heure actuelle un essor à l'échelle mondiale est le graphène (Figure 32). Ce dernier fut découvert et obtenu par hasard en 2004 par une équipe de l'Université de Manchester, leur valant un prix Nobel en 2010. Depuis, de nombreux programmes pour l'étude de cette particule ont été lancés et notamment le programme Européen *Graphene Flagship* [152]. Cet essor est notamment dû aux propriétés « remarquables » du graphène: transparence, conduction, légèreté, module d'Young élevé (1 TPa).



Figure 32: Revenus du marché mondial du Graphène [153].

Plusieurs procédés sont utilisés pour fabriquer ce renfort. La technique permettant l'obtention d'un graphène quasi « parfait » (sans défaut de surface) est la fabrication par exfoliation mécanique du graphite [154]. Il est important de noter que la qualité du graphène influence grandement les propriétés finales des matériaux. Raccichini et al. [155] ont reporté dans leurs travaux le rapport qualité/prix du graphène en fonction du procédé de fabrication utilisé.



Figure 33 : Les principales caractéristiques des méthodes de production de graphène les plus courantes sur une échelle de 0 à 3; (G) se réfère à la qualité du graphène, (C) se réfère au coût de production (une valeur faible correspond au coût de production élevé), (S) se réfère à l'évolutivité, (P) se réfère à la pureté et (Y) se réfère au rendement de chaque voie de préparation [155].

A l'heure actuelle, le graphène est peu utilisé dans l'industrie, en grande partie à cause de son prix de revient élevé. Il est donc essentiellement utilisé pour des applications de hautes performances ou pour des matériaux à grandes valeurs ajoutées. Il a notamment été utilisé en 2017 par le constructeur automobile Libanais, *W Motors*, pour la fabrication de la Fenyr SuperSport.

Le graphène correspond à un feuillet de carbones hybridés sp² formant une structure «nid d'abeille» composée d'hexagones d'atomes de carbone. Il a une épaisseur de 0,34nm et sa dimension latérale peut varier du nano à quelques microns. Sa conformation lui donne des propriétés électriques, thermiques et mécaniques très supérieures à beaucoup d'autres matériaux. Sa structure 2D et l'absence d'encombrement stérique facilite la circulation des électrons conducteurs, c'est l'une des raisons pour laquelle les propriétés du graphène sont si intéressantes. Ses propriétés électriques par exemple en font un candidat très prometteur pour le stockage de l'énergie.

Il est important de mettre en évidence l'abus de langage existant concernant le mot « graphène ». Aujourd'hui, ce terme est très souvent utilisé, plus pour faire référence à une famille de matériaux qu'au graphène à proprement parlé. Il existe en effet, des graphènes de différente nature en lien avec leurs modes de fabrication. Dû au large nombre de « types » de graphène rencontrés, une nomenclature a été proposée par Bianco A. et al. [156]. Les principales classes de graphène rencontrées dans la littérature sont résumées dans le Tableau 4.

Nom Français	Nom Anglais	Abréviation	Définition
Graphène	Graphene	G	Correspond à un seul feuillet 2D isolé
Graphène multicouche	Multi-layer graphene	MLG	Correspond à un empilement de 2 à 10 couches de graphène
Graphène à faible nombre de couches	Few-layer graphene	FLG	Correspond à un empilement de 2 à 5 couches de graphène
Graphène oxydé	Graphene-oxide	GO	Graphène chimiquement modifié par oxydation
Graphène oxydé réduit	Reduced graphene- oxide	rGO	Graphène chimiquement modifié par oxydation puis réduit pour diminuer le nombre d'oxygène à la surface

Tableau 4: Nomenclature des classes de graphène proposée par Bianco et al.

Il existe aussi toute une famille de graphite s'approchant des propriétés du graphène. On peut citer, par exemple, le graphite exfolié où l'on obtient par exfoliation du graphite un paquet de couches avec un arrangement 3D et non plus 2D comme le graphène pur mais avec des propriétés tout aussi intéressantes [157], [158]. Il est très important de bien connaître cette nomenclature pour comprendre les propriétés finales des composites. En effet, il est évident qu'un graphène G ne donnera pas les mêmes propriétés à la matrice qu'un graphène oxydé ou qu'un graphite exfolié.

L'utilisation du graphène dans les polymères fait partie de la quatrième division du projet Européen *Graphene Flagship*, ayant pour objectif de procurer au polymère les propriétés nanométriques du graphène à l'échelle macroscopique du matériau. C'est pourquoi le renfort des polymères par le graphène est largement étudié dans la littérature. La grande surface spécifique du graphène [159] engendre une large interface avec sa matrice. De ce fait, le graphène est un excellent candidat pour le renfort mécanique du PMMA [160], [161].

PARTIE 4 PMMA RENFORCÉ PAR DES PARTICULES DE SILICE ET DE GRAPHÈNE

Une étude montre que seulement 1% en masse de graphène augmente de 80% le module élastique du PMMA et de 20% la contrainte à rupture [162]. Cette même équipe a également montré que parmi plusieurs nanoparticules carbonées ajoutées au PMMA, le graphène donnait les meilleures propriétés [163].

Le couple PMMA/Graphène s'est également montré très intéressant pour l'obtention d'un composite aux propriétés thermiques améliorées. Une étude montre que seulement 0.5wt% de graphène augmenterait de 200°C la stabilité thermique du PMMA [164].

Malgré sa capacité à améliorer les propriétés de la matrice, le graphène ne possède pas d'interactions fortes avec le PMMA. C'est la raison pour laquelle beaucoup de groupes de recherches cherchent à le fonctionnaliser augmenter pour la compatibilité graphène/polymère et améliorer davantage les propriétés finales du composite. L'étude de Qingshi et al. [165] ont mis en évidence l'utilité de cette fonctionnalisation. Ils ont prouvé que 2,9 vol% de graphène fonctionnalisé induit une augmentation de résistance à la rupture du PMMA d'environ 79% alors que pour le graphène non fonctionnalisé l'amélioration était d'environ 24%.

Pour résumer, l'avantage avec le graphène est qu'avec une très faible quantité des améliorations mécaniques, thermiques ou électriques de la matrice ont été obtenues (de 0,5 à 1wt% de graphène dans la matrice PMMA).

Cependant, les forces de London engendrées par les électrons délocalisés des orbitales p pures des carbones, entrainent une interaction attractive de Van der Waals (les forces de London étant les plus fortes) entre les feuillets. Ces interactions facilitent l'agglomération des particules. Or, au-delà de 4 couches de feuillets les propriétés singulières du graphène sont fortement diminuées. Ce phénomène est un frein à l'utilisation du graphène pour obtenir certaines propriétés telles que mécaniques. Il est donc important de bien caractériser les particules de graphène utilisées dans les composites afin de pallier ce problème.

Suivant le graphène utilisé la dispersion ne sera pas la même. La facilité de dispersion des feuillets en fonction de la nature de la particule utilisée suit la tendance suivante : « GO »> « rGO »> « G ». C'est pourquoi on peut retrouver dans la littérature beaucoup

49

d'études qui utilisent le graphène oxydé « GO » ou « rGO » [166] au lieu du graphène afin d'obtenir des matériaux avec une dispersion correcte. Dans certaines études, pour améliorer la dispersion des feuillets de graphène ils sont soumis aux ultrasons (US). Cependant, comme pour les nanotubes de carbone [65], il est possible qu'une trop grande sollicitation par des US puisse entraîner un désordre des liaisons carbones et ainsi une augmentation de défauts à la surface des feuillets, et de ce fait détériorer les propriétés finales. La fonctionnalisation de la particule peut également considérablement améliorer la dispersion de celle-ci. La fonctionnalisation passe dans la plupart des cas par l'oxydation du graphène par la méthode de Hummers [167]. Cependant, l'oxydation augmente également le nombre de défauts à la surface et ainsi, dans certains cas, peut avoir un impact négatif sur les propriétés du renfort. Un bon compromis doit alors être trouvé pour l'obtention de matériaux avec de bonnes propriétés. Tout cela met en évidence que la dispersion du graphène reste une voie à améliorer.

BILAN CHAPITRE 1

L'étude de nanocomposites se révèle souvent compliquée du fait de la complexité et de la quantité des phénomènes qui apparaissent à cette échelle. Il ressort de cette synthèse bibliographique que, malgré toutes les études sur les nanocomposites, beaucoup de difficultés demeurent quant à l'observation des phénomènes à cette échelle et à la maitrise des procédés de mise en œuvre permettant l'obtention de matériaux homogènes reproductibles et ayant une réelle structuration « nano ».

Nous avons pu observer dans cet état de l'art que l'ajout de nanoparticules entraîne incontestablement une augmentation des propriétés mécaniques du matériau. Il en ressort que plusieurs paramètres clés influençaient grandement les propriétés finales obtenues parmi lesquels :

- la nature des constituants,
- la taille et la forme des renforts,
- la fraction massique des renforts,
- la dispersion et l'orientation des renforts dans la matrice,
- les interactions renfort/matrice et leur interphase.

Par la suite, l'accent est mis sur plusieurs de ces paramètres clés. Notre étude s'intéressera donc à l'effet de taille couplée à la dispersion des renforts dans le polymère. En effet, un effet de taille serait plus compliqué à mettre en évidence si la majorité des particules était agglomérée. De plus, ce problème impliquerait des propriétés mécaniques assimilées à des micro- et non des nano-composites.

Nous avons choisi, dans un premier temps pour notre étude, des nanocomposites « modèles » constitués de particules de silice fonctionnalisées ou non dans un premier temps, puis de graphène multicouches, dispersées dans un polymère thermoplastique amorphe, afin d'éviter tout phénomène de nucléation ou de cristallisation [168]. Le PMMA a été choisi à cette fin. Les objectifs fixés ont été les suivants :

- développement d'un procédé de mise en œuvre simple et reproductible pour l'obtention de nanocomposites avec des renforts dispersés,
- caractérisation de la dispersion des particules en amont (en suspension) et en aval du procédé de mise en œuvre dans la matrice,
- étude du comportement mécanique en fondu aux faibles déformations par rhéologie plan/plan et jusqu'à rupture en solide par traction simple uniaxiale,
- comparaison de l'ensemble des résultats expérimentaux et confrontation aux modèles développés par éléments finis pour comprendre les mécanismes microstructuraux mis en œuvre lors d'un essai de traction.

Enfin, nous nous sommes également intéressés aux interactions renfort/matrice en jouant sur cette affinité, par le biais de la fonctionnalisation des renforts.

CHAPITRE 2

FORMULATION, ÉLABORATION ET

CARACTÉRISATION DE

NANOCOMPOSITES



PRÉAMBULE CHAPITRE 2

Dans ce chapitre 2, les matériaux de l'étude seront présentés ainsi que les procédés de mise en œuvre/forme. Il est rappelé qu'une attention toute particulière est apportée à la caractérisation et au suivi de la dispersion, tout au long du procédé de mise en œuvre des nanocomposites jusqu'à l'obtention d'éprouvettes. La caractérisation de propriétés mécaniques a ensuite permis l'étude, par simulation numérique, du comportement de nos matériaux (Figure 34).



Figure 34 : Approche de l'étude

PARTIE 1 MATÉRIAUX DE L'ÉTUDE

I. <u>Particules</u>

Deux types de particules ont été choisis dans cette étude pour leur facteur de forme et leurs propriétés mécaniques intéressantes : la silice (particule sphérique) et le graphène (particule plaquettaire).

I.1. <u>Silice</u>

Les silices utilisées sont des silices de type Stöber. Elles ont été synthétisées au cours de cette étude grâce à un protocole optimisé au laboratoire [169]. Le protocole sera détaillé dans l'article A (CHAPITRE 3 ; page 71). Deux tailles ont été obtenues : 470nm (noté silice L) et 170nm (noté silice M). Ces tailles ont été choisies pour faciliter l'observation et la caractérisation des poudres et des composites tout en gardant une taille assez petite pour voir apparaitre un « effet nano » dans les matériaux élaborés.

La taille des particules est fonction de la quantité d'eau utilisée au cours de la synthèse. Plus cette quantité est grande, plus le diamètre de la particule sera élevé.



Figure 35: Micrographie MEB de la silice L

I.2. <u>Graphène Multicouches</u>

Le graphène multicouches utilisé au cours de cette étude est une poudre commerciale fournie par la société Knano (Chine), sous la référence KNG-150 (Figure 36). Les caractéristiques du fournisseur sont résumées dans le Tableau 5.



Figure 36: Micrographies MEB du graphène multicouches KNG-150 utilisé dans cette étude (micrographie fournisseur).
	Epaisseur	Dimension latérale
KNG-150	5-15nm	3-6µm

Tableau 5 : Données fournisseur du graphène multicouches.

Cette poudre est une poudre nanoplaquettaire, c'est-à-dire qu'il s'agit d'empilements de multi-feuillets (généralement environ 10 couches) de graphène, spécialement conçu pour améliorer les propriétés thermiques et électriques des polymères.

II. Polyméthacrylate de méthyl (PMMA)

Le PMMA utilisé est un PMMA commercial de la société Arkema (France), l'Altuglas V825T, conditionné sous forme de granulé. Le V825T est un grade résistant aux hautes températures, de masse mololaire moyenne en poids M_w=93000g.mol⁻¹, et ayant de bonnes propriétés d'écoulement. Ce PMMA est obtenu par voie anionique, il est donc plus stable thermiquement par rapport à un PMMA obtenu par voie radicalaire [170].

Pour déterminer les conditions de mise en œuvre du PMMA nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse de Blandine Friederich. Elle a montré par analyse DTG (dérivée de l'analyse thermo gravimétrique ATG) que la dégradation thermique sous air du PMMA se trouve autour de 240°C alors que sous azote la dégradation ne commence que vers les 290°C (Figure 37). Pour éviter toute dégradation prématurée au cours de la mise en œuvre par extrusion et des caractérisations du polymère les protocoles sont tous effectués sous atmosphère inerte.



Figure 37: Courbe DTG d'un PMMA obtenu par voie anionique [170].

PARTIE 2 FORMULATION DES NANOCOMPOSITES

Le mélange maître précurseur des composites à matrice PMMA a été obtenu par voie solvant. L'obtention du composite nécessite un protocole en trois temps. D'abord une étape de mélange maître, elle est obligatoire pour pouvoir ajouter les particules dans le polymère, en effet il n'était pas possible d'ajouter directement des poudres dans l'extrudeuse utilisée. Ensuite, une étape d'extrusion pour la dilution du mélange, puis l'injection du jonc obtenu par extrusion afin de mettre en forme des éprouvettes type haltères ISO 1/2 ou pastilles respectivement en vue des essais mécaniques et rhéologiques à réaliser.

I. Dispersion en voie solvant des nanoparticules

La première étape pour la formulation des nanocomposites a été de choisir un solvant approprié à la dissolution du polymère (PMMA) ayant une bonne affinité avec les charges de silice et le graphène. La phase liquide a donc été choisie en fonction des paramètres de Hansen respectifs des différents composants [171]. Par rapport à ces paramètres et en prenant en compte la dangerosité des solvants, le choix s'est porté sur l'acétone.

Préalablement, le PMMA est dissous dans le solvant choisi. Pendant ce temps, les particules sont mises en suspension dans ce même solvant et dispersées soit par bain à ultra-sons soit par sonde à ultra-sons (Figure 38).



Figure 38: Sonde à ultra-son Branson digital sonifer 250 (à gauche) et bain à ultra-son Retsch UR1 (à droite)

Afin de déterminer le temps d'ultra-sons nécessaire à appliquer pour obtenir différents états de dispersion, l'évolution granulométrique est suivie par granulométrie laser pour différents temps d'exposition. Cette étape sera détaillée dans l'article A (page 77)

II. <u>Mélange maître</u>

Après la dispersion des particules, le PMMA est ajouté à la suspension puis mélangé mécaniquement à l'aide d'un agitateur magnétique. Une fois la solution bien homogène, le mélange est coulé dans une boite de Pétri et mis sous hotte ventilée pour évaporer complètement le solvant (Figure 39). Le film est récupéré et analysé par microscopie électronique à balayage afin de vérifier la microstructure obtenue.



Figure 39: Évaporation du solvant des films PMMA/silice (à gauche) et PMMA/graphène (à droite).

Le film obtenu est chargé volontairement à environ 2,5% en masse. Après l'évaporation totale de l'acétone il est récupéré puis concassé manuellement pour la mise en œuvre par extrusion.

III. <u>Mise en œuvre et mise en forme des nanocomposites</u>

Préalablement à l'extrusion, les films concassés obtenus précédemment et le PMMA vierge ont été séchés dans une étuve sous vide à 80°C pendant au minimum 12h afin d'éviter toute prise d'humidité.

L'extrusion a été effectuée avec un micro-compounder bi-vis DSM (Figure 40 A). Le mélange maître et le PMMA vierge sont insérés rapidement à l'aide d'une trémie (l'ajout de PMMA vierge permet d'ajuster le pourcentage massique de renfort final souhaité). La température de consigne est de 250°C avec une vitesse de vis de 80rpm. Après 4 minutes de mélangeage, on ouvre la filière pour obtenir un jonc ayant un diamètre de 3 mm de PMMA chargé de silice ou de graphène à 1% en masse (Figure 40 B et Figure 40 C). Pour 12g de polymère

inséré dans le micro-compounder seulement 6 à 7g peuvent être récupérés en sortie de filière.



Figure 40: Photographie du A) micro compounder DSM B) jonc de PMMA/Silice et C) jonc de PMMA/Graphène.

Comme pour l'extrusion, le jonc est préalablement étuvé avant injection. L'appareil utilisé est une mini presse Zamak mercator (Figure 41 A). La température de la cuve est fixée à 250°C et celle du moule à 80°C. Le mélange est maintenu à température dans la cuve 170 secondes pour faciliter son injection. La pression du piston lors de l'injection est réglée à 5,2bar et est maintenue 10 secondes. Les éprouvettes (Figure 41 B et C) sont ensuite retirées du moule. Un minimum de 3,4 g de matière est nécessaire pour injecter correctement deux éprouvettes.



Figure 41: Images A) de la mini presse B) d'éprouvettes haltères ISO 1/2 et C) de pastilles.

PARTIE 3 CARACTERISATION DES SUSPENSIONS ET NANOCOMPOSITES

I. <u>Caractérisations des poudres et suspensions.</u>

I.1. <u>Granulométrie laser</u>

Dans cette étude l'appareil utilisé est un granulomètre laser Beckman Coulter LS13320 (Figure 42), pouvant mesurer des tailles de particules allant de 17nm à 2mm de diamètre. Le principe physique de cet appareil est basé sur la diffraction laser où la valeur de l'angle de diffraction est fonction de la taille de la particule. Un système complémentaire permet de travailler également en diffusion, en utilisant un modèle optique adapté connaissant les indices de réfraction des phases solides et liquides (Tableau 6). Cette technique a été utilisée pour caractériser l'état de dispersion des particules en suspension, et plus particulièrement pour déterminer le temps d'application des ultra-sons nécessaire à l'obtention de l'état de dispersion désiré.



Figure 42: Granulométre laser Beckman Coulter LS13320.

	Indice de réfraction			
Phase	Réel	Imaginaire		
Eau	1,332	-		
Acétone	1,3589	-		
Silice	1,454	0,01		
Graphène	2,84	1,5		

Tableau 6 : Indices de réfractions des phases utilisées dans cette étude.

I.2. <u>Zétamétrie</u>

L'appareil utilisé dans cette étude pour mesurer la mobilité électrophorétique et en déduire le potentiel Zéta, est le Zéta Nano ZS de marque Malvern Instruments utilisant un titrateur (MPT-2, Malvern Instruments) permettant d'ajuster le pH et de déterminer le PIE. Cette technique nous a permis de déterminer dans un premier temps l'état de dispersion de la suspension. En effet, plus le potentiel Zéta est élevé en valeur absolue, plus le système est dispersé. Dans un deuxième temps, elle a permis de vérifier les charges de surface des particules avant et après fonctionnalisation de celles-ci.

I.3. <u>Stabilité physicochimique</u>

Afin de mesurer indirectement l'état de dispersion des particules de graphènes en lien avec les modifications de surface réalisées, un Turbiscan Lab (Formulaction) a été utilisé dans cette étude. Cet appareil permet de quantifier des phénomènes naissants d'instabilité dans des systèmes divisés concentrés [172]. Deux informations peuvent être obtenues, en transmission (pour les systèmes dilués) et en rétrodiffusion (pour les systèmes concentrés), régissant des formules suivantes :

$$T_r = e^{\frac{-r_i}{\lambda}}$$
 et $B_s = \frac{1}{\sqrt{\lambda^*}}$

Avec T_r et B_s respectivement l'intensité transmise et rétrodiffusé (en %) ; r_i le rayon interne de la cellule de mesure (μ m) et λ le libre parcours moyen des photons (μ m).

I.4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La DLS est une technique d'analyse spectroscopique, utilisant la diffraction de Rayleigh, permettant d'accéder à la distribution de taille de différents objets allant de 1 nm jusqu'à quelques microns en suspension dans un liquide porteur. Les contres-ions adsorbés ou les chaînes de polymères greffées à la surface des objets étudiés sont pris en compte par cette méthode. L'appareil utilisé dans cette étude est le même appareil que pour les mesures de potentiel zêta (Zeta Nano ZS, Malvern).

II. <u>Caractérisations microstructurales</u>

II.1. <u>Microscopie électronique à balayage (MEB)</u>

Ce mode de microscopie offre la possibilité d'observer la microstructure des échantillons dans leur état naturel sans traitement préalable susceptible de les altérer. La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une image de la surface d'un échantillon avec une résolution pouvant atteindre quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ.

Le microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) utilisé est un FEI Quanta 200 FEG. Un faisceau électronique balaye la surface de l'objet point par point et lorsqu'un électron incident rencontre un atome de l'échantillon observé, il lui transfère une partie de son énergie, ce qui mène à l'émission d'électrons de faible énergie dits secondaires. Étant donné que ces électrons sont émis à très faible profondeur, la moindre variation de la surface est détectée et permet notamment d'obtenir une image très informative sur la topographie de l'échantillon. Afin d'obtenir les meilleures micrographies possibles, chaque échantillon a été cryo-fracturé sous azote.

II.2. Granulométrie par analyse d'image

L'analyse d'image est une méthode adaptée pour déterminer quantitativement la dispersion/distribution des particules présentes dans la matrice polymère. Pour cela, plusieurs logiciels sont disponibles sur le marché. Pour cette étude l'analyse d'image a été menée avec le logiciel APHELION[™] de la société ADCIS à partir des micrographies obtenues par MEB. Pour mener à bien cette caractérisation granulométrique, une centaine de micrographies a été sélectionnée. Pour obtenir des résultats représentatifs du composite il a fallu sélectionner à l'aide de ce logiciel un minimum de 1000 objets.

Le logiciel va détecter le contour de toutes les particules ou agglomérats (en rouge Figure 43), en faire un décompte et analyser leur morphologie. Ensuite, les données sont traitées sous Excel et l'on peut extraire des courbes de granulométrie 2D.



Figure 43 : Traitement d'image par Aphelion.

II.3. Microscopie à force atomique (AFM)

L'AFM permet d'analyser une surface point par point par balayage d'une pointe sur la surface de l'échantillon. Cet outil permet une observation à très petite échelle (de l'ordre du nanomètre). Quand la pointe est à proximité d'une surface, les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon entraînent une déviation du levier (Figure 44). L'analyse de cette déviation, à l'aide d'un laser, permet à la fois de déterminer le parcours exact de la pointe et de mesurer les forces d'interactions entre cette dernière et l'échantillon. La pointe, sous forme de pyramide, est généralement en nitrure de silicium Si₃N₄ ou en silicium.



Figure 44: schématisation du fonctionnement d'un AFM

L'appareil utilisé dans cette étude est un Asylum Reaserch AFM MFP-3D infinity. Les échantillons observés sont préalablement préparés minutieusement par ultramicrotomie (Leica EM UC7).

III. Caractérisations thermiques

III.1. <u>Analyse Thermogravimétrique (ATG)</u>

La technique d'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température afin d'analyser sa décomposition thermique et de déterminer sa température de dégradation (ou stabilité) thermique.

L'analyseur thermogravimétrique utilisé au cours de cette étude est un Pyris 1 TGA de marque Perkin-Elmer, contrôlé par ordinateur avec le logiciel Pyris. Un échantillon de masse 10±2 mg est déposé dans une nacelle en céramique. Le gaz d'analyse est déterminé à partir d'un sélecteur de gaz régulant un débit de 20 mL.min⁻¹ (azote dans notre étude), la vitesse de chauffe est de 10°C/min et la plage de température choisie est de 30 °C à 900 °C.

III.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les mesures de DSC permettent de mesurer la différence de flux de chaleur qui s'établit entre un échantillon et une référence au cours d'un chauffage (ou refroidissement) en maintenant leurs températures égales. Le flux de chaleur est directement proportionnel à la capacité calorifique du matériau considéré. Si un processus endothermique ou exothermique se manifeste au cours du balayage, une variation du flux est observée qui se traduit par un pic sur le thermogramme de DSC. La DSC sert à mesurer les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse ainsi que le taux de cristallinité. Dans notre étude, le PMMA étant amorphe, seules les températures de fusion et de transition vitreuse nous intéressent. La température de fusion va nous permettre de déterminer la température de mise en œuvre de nos matériaux.

IV. Caractérisations mécaniques des nanocomposites

IV.1. <u>Essai en traction simple</u>

Les essais mécaniques présentés dans cette thèse ont été effectués à l'aide d'une presse de traction Zwick/Roell. Pour les composites à matrice PMMA, les éprouvettes ISO ½, obtenues par injection, ont été sollicitées à une vitesse constante de 1 mm /min avec un capteur de force de 2.5kN.

Pour la détermination du module d'Young des matériaux à matrice PMMA, un extensomètre est utilisé et le module est déterminé par la pente entre 0.05 et 0.25% de déformation.

IV.2. <u>Rhéologie des nanocomposites</u>

Nous utilisons dans ce travail un test de cisaillement plan/plan : un disque de polymère de 2,5cm de diamètre, placé entre deux plateaux, est sollicité en fondu et en cisaillement avec un balayage en fréquence (de la plus haute 100 rad/s à la plus basse 0,01 rad/s) à une déformation dont l'amplitude est constante. Les essais sont réalisés sous atmosphère inerte pour éviter toute dégradation. Ces essais ont été menés avec un rhéomètre Anton Paar MCR 702.TwinDrive.

Pour assurer le régime viscoélastique linéaire, l'amplitude de déformation a été déterminée dans un premier temps par un essai de linéarité. Cette amplitude a été fixée à $\gamma = 1\%$ pour le PMMA renforcé de silice. La température d'essai est de 230°C.



Figure 45 : Essai de linéarité du PMMA.

CHAPITRE 3 LES ENJEUX D'UNE BONNE DISPERSION DES PARTICULES DANS LE NANOCOMPOSITE



PRÉAMBULE CHAPITRE 3

La première partie de ce travail de thèse concerne l'étude de la dispersion de particules dans une matrice thermoplastique. L'étude de la dispersion dans les composites est très étudiée dans les matrices céramiques ou métalliques. En revanche, l'étude de la dispersion de particules dans un milieu organique (polymère) reste peu étudiée. De plus, les articles s'intéressant à cette dispersion ne font pas toujours de lien entre état de dispersion et propriétés finales du matériau même s'il est communément admis qu'une bonne dispersion engendre de meilleures propriétés, mécaniques ou autres. Ces études se limitent généralement à constater un état de dispersion par observation de la morphologie par microscopie optique ou électronique à balayage.

Le but de ce chapitre est d'établir une corrélation entre chaque état de dispersion obtenu et les propriétés mécaniques finales, tout en contrôlant la dispersion des charges tout au long des différentes étapes des procédés de mise en œuvre et mise en forme. Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur les composites PMMA/silices. Deux tailles de particules ont été testées afin de mettre également en évidence un lien entre effet de taille, dispersion et propriétés mécaniques.

Ce chapitre concerne un premier article « A » publié dans le journal «Polymer Testing» (Polymer Testing 70 (2018) 92 -101). L'approche suivie dans cet article est présentée Figure 46.



Figure 46 : Schématisation de l'approche du chapitre 3

ARTICLE A

Correlation between process and silica dispersion/distribution into composite: impact on mechanical properties and Weibull statistical analysis.

Alexandra Siot, Claire Longuet*, Romain Léger, Belkacem Otazaghine, Patrick Ienny, Anne-Sophie Caro-Bretelle and Nathalie Azéma

I. <u>Abstract</u>

The aim of this study is to propose a methodology for controlling and monitoring particle dispersion at each step of composite manufacturing. Composites with well and poor particle dispersion were manufactured and characterized by numerous methods to estimate the impact of different dispersion state on mechanical properties. An original Weibull statistical analysis is suggested and shows the impact of this dispersion state on ultimate stress. For this purpose, a "model" matrix of PMMA was chosen. Well-dispersed silica enhanced Young's modulus by \sim 9% and ultimate stress by \sim 6%, while poorly-dispersed silica does not affect Young's modulus and ultimate stress. Moreover, a size effect is observed for well-dispersed composites; and not with poor particles dispersion.

Keywords: Process dispersion, mechanical properties, Weibull theory, composite

II. Introduction

Polymer composites are widely used in applications such as transportation, high technology, and electronics products thanks to very promising mechanical, thermal, and electrical properties [173]–[176]. Reinforcements used for composites can take many forms (particles, platelets, nanotubes...). Silica is one of the most representative particulate reinforcements, and is used to reinforce mechanical properties [177] or to improve flame retardancy of polymers [178], [179]. One of the obstacles for the use of particles in polymer matrix is the poor control of its dispersion [180]. Even if for electrical properties, percolation is wanted [181], for mechanical properties, a good dispersion of particles is highly recommended. It is necessary to distinguish distribution and dispersion, in studies concerning particles repartition into a composite. The first one is limited to a homogeneous repartition of

particles in a defined space. While, dispersion, try to access to single particles: isolated particles of each other's without the necessity of a homogeneous spatial repartition [28]. It is necessary to control the dispersion at each step of the process to ensure a good dispersion in the final composite, whether working in the molten or the solvent phase. The impact of the particles dispersion is highly studied in the literature for metallic and ceramic composites [182]–[184]. While, for organic composites, only few characterizations of the dispersion were found in the literature [33], [36], [163], [186]. In these works, no comparison of same formulation with distinct dispersion state (well and poorly dispersed materials) were performed. To insure a well-dispersed composite, it is necessary to verify after every stage of the process that particles are not re-agglomerated. This is not always performed in the literature and constitutes, according to the authors, a lack. Nowadays, to our knowledge, there is no direct link between various dispersion states and final mechanical properties of composites while the interest of this dispersion was highlighted in various studies. Indeed, it is proven that the fillers agglomeration in the matrix causes premature failure of the composite [37], [50], [186] and lead, in some cases to decrease the composites Young's modulus [187]. Usually, most of the composites are a mix of isolated and agglomerated particles. To optimize the microstructure, it is necessary to characterize and control particles dispersion throughout the process of composite elaboration. One of the proposed methods to overcome the problem of dispersion in a given medium is to make them compatible. In this context, a lot of studies deal with the functionalization (e.g. silica in polymethylmethacrylate (PMMA) [188], [189]; rubbers [190]–[192]; Polyamide-imides (PAI) [193]; Poly L lactic acid (PLLA) [194]), and in addition, to improve mechanical properties of composites. One of the drawbacks of this method is that it is not universal and has to be designed as a function of one particle for one medium.

Therefore, it is necessary to develop a dispersion method able to adapt to any medium and/with any particles. In the literature, methods such as hot melt extrusion [195] (with optimized screw profile, melting time or crew speed), ultrasound (US) process [196]–[198] (generally in solution) are reported as promising solutions. According to these results this study has been focused on the using of US process.

To simplify the mechanical study it is important to choose a matrix without any nucleation or crystallization effects as described by Manias and al. [168]. An amorphous matrix is the best

70

solution to avoid these structural modification problems. One of the most current polymers in the literature and thus used in this study, is the PMMA. This polymer is widely used as a substitute for inorganic glass thanks to its lightweight, transparency and ease of processing. The disadvantage of this material is its poor mechanical properties and many research groups have worked on the incorporation of inorganic fillers to this matrix in order to improve its physical properties [199]–[201]. In this study, in order to keep the PMMA transparency, filler content was fixed to 1wt%. This load percent is currently used to reach good mechanical properties [202]–[205]. In addition of load percent, a lot of studies deal with the effect of particles size. It is well known that the particle size influences the mechanical properties [16], [206], [207] especially the smallest ones with regards to Young's modulus [208]. Two submicronic particles sizes were thus synthesized in this work, in order to study a composite between a micro and a nanocomposite.

The aim of this paper was to study the impact of the process on the fillers dispersion and how this dispersion impacts the mechanical properties of PMMA-SiO₂ composites. Several models were elaborated, each of them showing a good (uniform particle) or a poor (high agglomeration) SiO₂ dispersion. This study wants to show by experiments and statistical study, that the particle dispersion quality has much more influence than the particle size on mechanical properties.

III. Experimental details

III.1. <u>Reagents</u>

PMMA was supplied by Arkema (Altuglass V825T) and used as received. Deionized water was used throughout this work. Acetone, tetraethoxysilane (TEOS, 98%) and ammonia (35%) were purchased from Merck Schuchardt OHG.

Ethanol was purchased from Sigma–Aldrich. All reagents were used as received without any further purification.

III.2. <u>Particles synthesis</u>

Two silica particles powder were synthesized by a modified Stöber method already used in previous works [169], [209].

71

Both synthesis reactions were performed in a 100 mL glass reactor. First synthesis used 26 g NH_3 (25%) and 36 g pure water, injected into 212 g of pure ethanol (EtOH). Then, 20 g TEOS (silica precursor) was quickly added to the vial, while stirring at 50 °C for 10 h in view of the growth of silica.

For the second method, 24 g NH₃ (25%); 18 g H₂O and 515 g EtOH are injected into the 100 mL glass reactor. Then, 20 g TEOS is added, while stirring at regulated room temperature (25 °C) for 2 days. Numerous studies have shown that all the process conditions, like the temperature, TEOS ratio or process time for example, have an important impact on the particles size [210]–[212]. Also, higher concentration of water resulted in larger size of the particle.

At the end of these two syntheses, ethanol was removed before use and replaced by water using evaporation under vacuum. Then, the dried silica was purified, in order to remove remaining reactants, by washing and centrifugation methods. First protocol has allowed to obtain 5.33 g (yield~92%) of silica with a size of 470nm (silica L), and second protocol 4.11 g (yield~71%) of silica with a size of 140nm (silica M).

III.3. Instrumentation and methods

Laser diffraction particle size analyzer

The instrument used is a laser granulometer LS 13 320 from Beckman-Coulter Company. A scattering of monochromatic light (λ =780nm) diffracted and transmitted through the suspension permits to obtain particle size distribution performed in acetone containing a few milligrams of silica powder. The optical model used for silica has been computed for a refractive index with a real part of 1.33 and an imaginary part of 1.5.

Zeta potential measurements

Zeta Potentials (ζ) of particles were all measured at 25 °C using a Zetasizer Nano ZS (Malvern instruments Ltd., England) with a red laser (633 nm). DTS1060-folded capillary cell was used as the sample container. Three repeats for each sample were conducted to estimate the error in measurements. A titration machine (MPT-2 Malvern instruments Ltd.; England) was used in order to determinate the zeta potential function of pH. The titration procedure was

carried out by increasing (from the solution pH to 13) with a 1M NaOH solution and decreasing (from the solution pH to 1) with a 1M HCl solution.

Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM measurements were performed with an Environmental Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (ESEM–EDX) (Quanta 200 FEG) from the FEI Company.

Dispersion quality was investigated with this machine for the master-batch and the strand. To this end, the composites have been cut under nitrogen (freeze-fracture). Then, they were deposited on a sample holder with a carbon scotchand were metallized in high vacuum sputtering metallizer Bal-Tec CED 030 Balzers in order to ensure their stability during the analysis.

Mechanical properties

Uniaxial tensile tests of composites PMMA/silica were performed on a tensile machine (Zwick/Roell) equipped with a 2.5kN load cell and a clip-on extensometer with a reference length of 30 mm at room temperature (25°C). A crosshead speed of 1 mm/min was applied. The Young's modulus was determined by tangent method between 0.05 and 0.25% of elongation. Each test was carried out at least 4 times.

III.4. Processes

The composites were elaborated in three steps: the first one is the production of a PMMA/Silica master-batch, the second one is the dilution of this master-batch and the last one is the injection of the blend to obtain mechanical test specimens.

III.4.1. Master-batch formulations

Firstly, the synthetized silica particles were ultra-sonicated into suspension to reach several levels of dispersions. The most commonly used in the laboratories and investigated in this study are: a bath and a probe sonicator.



Figure 47: Two different approaches of the particles dispersion

For the first procedure PMMA/silica/acetone suspension was introduced in a beaker (20mL) and sonicated using an ultrasonic bath.

For the second procedure silica/acetone suspension was introduced in a beaker (20mL) and sonicated using a probe. After dissolution of PMMA in acetone, the polymer was added to the dispersion and the solution was also sonicated.

Sonication times for both processes were chosen arbitrarily; 10 minutes for the first silica size and 65 minutes for the second one in order to reach an optimized dispersion. The estimated power of bath and probe was respectively 240W and 59W.

After those dispersion processes, a film was obtained by a solvent casting procedure and dried at room temperature under a fume hood for 2 days.

III.4.2. Dilution method

The films obtained previously which exhibit several levels of silica dispersion (thanks to the processes described in the previous sections) were blended at molten state. 6.6g of PMMA was added with a twin screw compounder DSM[®]. To obtain a homogeneous strand charged 1wt % silica, composites were blended at 250 °C for 4 minutes with a screw speed of 80 rpm.

III.4.3. Injection

The obtained strand was injected at 250 °C with an injection molding machine, Zamak Mercator with a molding pressure of 5 bar maintained for 10 seconds. We obtained ISO 527-2 type-1BA specimens for mechanical tests.

III.5. Statistical analysis: Weibull approach

The failure strength of several samples can be significantly different due to their microstructural heterogeneity. To analyze the statistical variation of the failure strength in such materials, Waloddi Weibull adopted in 1951 the statistics of extreme [213]. This approach uses a probability distribution function that characterizes the local failure strength. This law (equation 1) depends on the experimental ultimate stress σ_r , the shape parameter m (Weibull modulus) and the scale parameter or characteristic strength σ_0 .

$$P_r = 1 - exp\left\{-\left(\frac{\sigma_r}{\sigma_0}\right)^m\right\}$$
(1)

The experimental fracture probability is defined by the relation:

$$P_r = \frac{k}{n+1} \tag{2}$$

where k is the rank in strength from least to greatest, n denotes the total number of samples.

Equation (1) can be rewritten as:

$$ln[-ln(1-P_r)] = m ln(\sigma_r) - m ln(\sigma_0)$$
(3)

The Weibull modulus, *m*, characterizes the degree of homogeneity in the structure and so the degree of scattering of failure strength. A high *m* value corresponds to a homogeneous structure with a uniform strength, whereas a low value of the Weibull modulus indicates a high scattering of the measured parameters. Besides, the characteristic strength σ_0 is a location parameter. Hence a straight line is expected between $ln(-ln((1 - P_r)))$ and $ln \sigma_r$ with slope *m*. From the value of *m* and intercept $-m ln \sigma_0$, the value of σ_0 can be determined. Around 20 specimens were tested to obtain good estimates of the Weibull parameters. The samples that were not broken in the zone of interest were set aside.

IV. <u>Results and discussions</u>

IV.1. Particles analysis and dispersion study

The obtained silica particles (SPs) were observed by SEM (Figure 48). Micrographs show monodisperse spherical particles with two different sizes: (a) 470 nm (silica L) and (b) 140 nm (silica M). For the silica L particles the TEOS/water ratio was approximately 1/2, for the silica M particles the ratio was 1/1. This result confirms the impact of water concentration. A TEOS/water ratio which is multiplied by two implies a three-fold increase of the final size of silica particles.



Figure 48: SEM micrographs of the synthetized (a) silica L and (b) silica M

When SPs are in suspension they generally tend to agglomerate due to their high free surface energy [214], [215]. Zeta-potential study was conducted to evaluate the particle dispersion. In order to optimize the silica dispersion, this study allowed the estimation of the suitable solution pH value knowing that a high zeta-potential predicts a good dispersion stability of particles [214], [216]. Zeta potential values are given in Figure 49. The best possible condition of dispersion was identified at pH=9 and the silica IEP (IsoElectric Point) was determined at pH=2. Values situated on a zeta stable tray between pH=7 and pH=11, and makes the control of its state of dispersion easier. The dispersal of both sizes of silica was performed. The silica dispersions have been confirmed by ESEM micrographs. A technique of drop pulling on a glass support with an optical paper, according to a previous work in the laboratory [217], was used. Micrographs (Figure 49) confirm and pH=3, silica

particles showed an obvious tendency to form agglomerates. At pH=9, particles dispersion is clearly improved. Nevertheless, some agglomerates remain due to the Van Der Walls interactions between particles. It will be a challenge to overcome these interactions and to find the best way during the process to improve dispersion of these agglomerates.



Figure 49: Zeta potential vs pH of synthetized silica.

IV.2. Elaboration process: Influence on the dispersion

IV.2.1. Suspension dispersion

A study on the sonication time required for the improvement of SPs dispersion in suspension was performed with laser granulometry and illustrated in Figure 50. The statistical measure values are reported Table 1. d_{max} is the biggest size in suspension and principal mode the most represented size in suspension. The two processes of dispersions (bath and probe process describe part I.III.4.1) have been investigated and compared. A monodisperse size distribution with the probe process after 10 and 65 minutes respectively for the silica L and silica M was observed. As expected, silica L needs less time of sonication to be dispersed. Indeed, the smaller the particle, the more difficult it is to disperse. With the bath process the same conditions have been applied but the monodisperse peak corresponding to an absence of agglomerates was not obtained. Agglomerates around 10-50 μ m were still present in the solution at the end of this sonication time.

According to the DLVO[†] theory [218], thermal agitation induces a stable state of the particles and cause the agglomeration of the system. For the same sonication time, probe process induces a better dispersion than bath process. It could be expected that probe process leads to a better dispersion into the composite in comparison with the bath process. With probe process the principal mode is shift towards the individual particle size without second mode. On the other hand, with bath process, the main mode always remains the same despite the appearance of a secondary mode representing approximately the size of a single particle.

Pro	cess	Principal mode (µm)	Second mode (µm)	d _{max} (μm)
Path	Silica L	20.70	0.25	63.41
Datii	Silica M	8.15	0.148	36.24
Ducho	Silica L	0.45	none	0.79
Probe	Silica M	0.11	none	0.38

Table 1: Laser granulometry: statistical measure values after sonication during 10 minutesfor silica L and 65 minutes for silica M.



Figure 50: Size distribution of SPs by laser granulometry in acetone of a) silica L/bath process b) silica M/bath process c) silica L/probe process and d) silica M/probe process.

[†] Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey and Theodoor Overbeek

PMMA/Silica L

PMMA/Silica M

IV.2.2. Master-batch dispersion

In Figure 51, the microstructures of master-batch PMMA/silica L (top) and PMMA/silica M (bottom) obtained with bath (left) and probe (right) processes with the require sonication time (determine previously, 10min for silica L and 65min for silica M) are illustrated. The fracture surface observation of the composite confirms the results obtained by laser granulometry: A real improvement of SPs dispersion and distribution into the PMMA matrix can be observed in the case of probe process. It can be concluded that unlike the bath process, the probe process allows obtaining a homogenous composite. PMMA/silica obtained by bath process exhibits a large number of agglomerates between 10 μ m to 50 μ m diameter in the composite (approximately the same order size than agglomerates found Figure 50). In this last case, it would be appropriate to consider that the composite produced is closer to a micro-structure than to a nano-structure. This kind of morphology should impact the mechanical testing results.



Figure 51 : SEM topography micrographs: influence of the process on SPs dispersion/distribution into the composite

IV.2.3. Strand dispersion

Aphelion[™] 4.3.2 (ADCIS) software was used to quantify the observations performed on SEM micrographs obtained for the different PMMA/silica composites. The aim is to compare the influence of bath and probe processes on particles dispersion and to correlate size distribution obtained on the composite via images analysis and size distribution of the SPs in acetone. Results of this quantification analysis should indicate the possibility to obtain the silica SPs dispersion with the twin screw extrusion process. These results will also help to clarify importance of the preliminary dispersion process in suspension for the production of a well-dispersed composite.

SEM micrographs (Figure 51) were binarized and SPs domains (around 1000 objects, to be statistically representative of the overall microstructure) were automatically identified by the software (red objects in Figure 52), labeled and filtered by surface area value with respect to the scale of observation. A multi-scale analysis is performed from micrographs associated with several scales factors (5000 and 20000) to identify surface area from 0.015 μ m² (corresponding to individual particles) to 500 μ m² (corresponding to clusters). The normalized volume frequency distribution is represented in Figure 53 for both silica and each preliminary process of dispersion, it is clear that independently of particles size, probe process leads to a better dispersion of fillers. This quantification confirms SEM observations.



Figure 52 : Object selection via Aphelion software



Figure 53 : Numerical granulometry via Aphelion software of composites a) PMMA/silica L with 10" of sonication and b) PMMA/silica M with 65" of sonication.

The granulometry deduced from SEM micrographs (Figure 53), confirms the distribution measured by laser granulometry (Figure 50) on the different suspensions (Table2). These results show that the second part of the process (concerning the dilution with twin-screw compounder) has little effect on the dispersion of the final composite. Indeed, the dilution step by twin-screw compounding had only an effect on the biggest agglomerates present into the master-batch. The distribution difference between laser granulometry in suspension and images treatment of composite is the shift of d_{max} with bath process. In fact, the applied energy during the compounding step is not sufficient to disperse the smallest agglomerates. These results demonstrated that pre-dispersion of SPs into the solvent process is the key for a good final dispersion of SPs into the system. It is important to note that silica has no tendency to re-agglomerate after the master-batch step.

	Process	Principal mode (μm)	d _{max} (μm)
Path	Silica L	20.95	21.36
bath	Silica M	8.92	9.09
Probe	Silica L	0.58	2.13
	Silica M	0.161	0.17

Table2 : Quantitative granulometry by images treatment with Aphelion software

IV.3. Mechanical properties

IV.3.1. Experiments

Uniaxial tensile tests were conducted to determine the mechanical properties (ultimate stress and Young's modulus) and to quantify the influence of the dispersion of SPs in the composites (Figure 54).



Figure 54 : Stress-strain curves of a) well-dispersed and b) poorly dispersed composites

As expected, the addition of well-dispersed particles in a PMMA matrix induces an increase in Young's modulus (Figure 55) in comparison with the unfilled polymer. Figure 55 shows that the composite obtained by probe process has higher mean Young's modulus, even though large scatter is observed for all the formulations. This improvement is probably due to the natural affinity between silica and PMMA. For bath process, silica L does not exhibit any reinforcing effect while PMMA with silica M particles has an improvement of 4% in the Young's modulus. With probe process it was observed an improvement of 9% for both sizes. It is also interesting to note that, irrespective of the dispersion quality, the size effect on Young's modulus is negligible.



Figure 55 : Process impact and size effect on Young's modulus

This observation is not in contradiction with the well-known assumption that the smaller are the nanoparticles, the higher are the nanocomposites elastic properties. In the present study the particles are not really nanoparticles (their median diameter is larger than 100 nm) and their level of incorporation is much lower than traditional nanocomposites with low aspect ratio particles. A numerical study [129] confirms the absence of sensitivity of elastic parameters for spherical particles, incorporated at 1vol%, with mean diameter value more than 10nm. Some experimental results confirms this statement (see for example Odegard et al. for Silica/polyimide nanocomposites [219]).

Concerning the ultimate properties, the associate standard deviation is lower for the probe process (Figure 56), indicating that this process results in composites with less morphological defects. Indeed, in the bath process case, stresses have tendency to unchanged neat PMMA properties, for both particles sizes. In the contrary, ultimate stress has an increasing tendency for probe process case ($\sim 21\%$ for silica L and $\sim 26\%$ for silica M). These results confirm that a good dispersion leads to better mechanical properties.

A study on the relationship between dispersion metric and mechanical properties of PMMA/SWNT nanocomposites points out that the measured dispersion is crucial for reproducibility of mechanical properties [220].

83



Figure 56 : Process impact and size effect on stress at break

IV.3.2. Statistical analysis

A linear curve fit method was used to obtain the two Weibul parameters, $ln (-ln((1 - P_r)))$ was plotted versus $ln \sigma_r$ and the best linear fit was computed (Figure 57). the R² parameters (coefficients of determination) of neat PMMA and filled PMMA (M, L bath procees and M, L probe process) are equal to 0.86, 0.90, 0.95, 0.77, 0.90 respectively. For the latest composite (PMMA/ silica L well dispersed) the plot is non-linear which explains the low R² coefficient (Figure 57). A bi-modal Weibull distribution could be more efficient in that case [221].



Figure 57 : Accumulated Weibull probability plots for the failure stress, in MPa

The Weibul parameters are given Table 3. These parameters are remarkably affected by the preparation process and composite microstructures.

	PMMA	L bath	M bath	L probe	M probe
m	17.4	15.3	17.6	14.5	24.7
σ₀ (MPa)	64.5	60.4	60.1	68.5	72.4

Table 3: Weibull parameters

In Table 3, it was observed that the Weibull parameter *m* increases with the probe process and only for the smallest particules. Higher value of this parameter indicates a more uniform strength distribution, as it is expected with an improvement of particle dispersion. This is consistent with the improvement of the average stresses at failure where the highest characteristic strength σ_0 was obtained for the composite with the better particle dispersion. Besides, poor particle dispersion leads to the degradation of the characteristic strength in comparison with the native PMMA. This trend is clearly observed in Figure 58 with a cumulative probability density curve shifted towards right for probe process composites, and towards left for bath process composites. Besides, a size effect can be observed for well-dispersed silica composites where the predicted ultimate stress for M probe process composites is higher than the stress for L probe process composites. This size effect does not exist for bath process composites.



V. Conclusion

This study allowed highlighting the importance to disperse particles before incorporation into the polymer matrix. It also highlights the link between particles size and difficulty to disperse. Finally, it shows that the phenomena of re-agglomeration are insignificant in our conditions of processing.

The second objective of this study was to bring out the influence of dispersion and size effect on the mechanical behavior of composites. Finally, a good dispersion of particles conduct to an improved Young's modulus and ultimate stress while a poor dispersion lead to an unmodified Young's modulus and a lower ultimate stress in comparison with native polymer matrix. Weibull analysis allowed highlighting that a good dispersion shows a size effect contrary to poorly-dispersed composites.

The dispersion process developed for this study allowed obtaining the desired composites. However it was found thanks to the SEM micrographs that the interface between matrix and particles presented a lack of cohesion. It would be interesting to work on a functionalization allowing the optimization of this interface between additive and matrix.

VI. <u>Acknowledgements</u>

This work was supported by the GDR Polynano and IMT mines Alès. The authors would like to thank Carine Joly Chivas, member of the GDR Polynano for the talks around the nanoparticles dispersion problematics. Thanks are due to Jean-Claude Roux for the electronic microscopy.

BILAN CHAPITRE 3

L'objectif de ce chapitre était de montrer que les propriétés mécaniques du matériau final pouvaient être améliorées, en maitrisant uniquement la dispersion des renforts au sein de la matrice par un contrôle de la dispersion à chaque étape du procédé de mise en œuvre employé.

Nous avons pu observer dans un premier temps et en amont du procédé de mise en œuvre, que l'utilisation d'ultra-sons par le biais de la sonde, au bout d'un temps déterminé par analyse granulométrique laser de la suspension silice/acétone, permettait d'obtenir des matériaux dans lesquels les renforts sont bien dispersés et distribués. Le Tableau 7 résume les temps d'ultra-sons appliqués à la suspension pour chaque technique utilisée. Il est important de souligner que dans cette étude nous avons montré que plus les particules sont petites, plus le temps d'ultra-sons nécessaire pour une bonne dispersion sera élevé.

A noter que pour avoir une bonne dispersion des silices L dans le composite en utilisant seulement le bain à ultra-son, 6h d'ultra-sons ont été nécessaires pour obtenir la même dispersion que celle obtenue avec la sonde en 10 minutes. Ce temps, nous a semblé beaucoup trop long, sachant que dans ce protocole un bain de glace n'est pas possible ce qui provoque un échauffement de la suspension pouvant dégrader les propriétés des matériaux.

	Apparail utilicá	Temps d'ultra-	Etat de
	Apparen utilise	sons	dispersion
PMMA/Silice L	Bain	10 min	Mauvaise
PMMA/Slice L	Sonde	10 min	Bonne
PMMA/Silice M	Bain	65min	Mauvaise
PMMA/Silice M	Sonde	65min	Bonne

Tableau 7 : Temps d'ultra-sons et techniques utilisées.

Bien que la dispersion ait été effectuée en amont de l'incorporation des particules dans la matrice, nous avons observé que la dispersion restait stable tout au long du procédé d'élaboration.

Dans un deuxième temps, nous avons observé que l'effet de taille des particules sur les propriétés mécaniques était négligeable lorsque les particules sont agglomérées. En

revanche, quand elles sont bien dispersées par le procédé, un effet de taille est observé et l'intérêt d'utiliser des tailles de particules plus petites prend tout son sens.

Notre étude s'est portée sur le choix d'un procédé en voie solvant, cependant, il est possible de disperser directement les renforts en voie fondue. Des extrudeuses bi-vis sont disponibles sur le marché et permettent d'utiliser des ultra-sons directement pendant le mélangeage de la matière dans l'extrudeuse. Sachant qu'industriellement, la voie fondue est privilégiée pour des questions de rapidité mais surtout de sécurité, il serait intéressant de comparer ces deux méthodes de dispersion en vue de l'amélioration des propriétés mécaniques des composites.

Au cours de cette première étude, nous avons aussi pu remarquer, à l'aide des micrographies MEB effectuées, une faible affinité entre les particules et la matrice se traduisant par un arrachement des particules dans le composite (Figure 59). C'est pourquoi, dans la suite de cette thèse, il nous est paru intéressant d'améliorer cette affinité par le biais de la fonctionnalisation, et de ce fait, d'améliorer les propriétés mécaniques des composites.



Figure 59 : Micrographies MEB des interfaces PMMA/silice.

CHAPITRE 4 AFFINITÉ PARTICULE/MATRICE : AMÉLIORATION PAR LA FONTIONNALISATION



PREAMBULE CHAPITRE 4

Ce chapitre traite de l'amélioration de l'interphase/interface entre le renfort et sa matrice par le biais de la fonctionnalisation des particules. En effet nous avons pu mettre en évidence dans l'état de l'art et dans le chapitre précédent que cette affinité était en règle générale faible. Ce chapitre se compose de deux parties :

- La première partie concerne un article B à soumettre. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la fonctionnalisation du graphène multicouches présenté dans le Chapitre 2. Un protocole innovant a été développé afin d'améliorer l'affinité de ce type de graphène avec trois différents thermoplastiques (PMMA, PolyStyrène et Poly(Ethyl-Vinyl-Acetate)). Le but de cette partie a été dans un premier temps de montrer que la fonctionnalisation du graphène pouvait améliorer l'affinité entre la particule et la matrice. Dans un second temps, l'objectif était de valider que la dispersion pouvait également être amélioré via cette fonctionnalisation, ceci restant, à ce jour, difficile pour ce type de renfort.
- La deuxième partie traite de la fonctionnalisation des silices, dont la synthèse a été présentée dans le chapitre précédent. Comme dans la première partie de ce chapitre, afin d'améliorer l'affinité entre la silice et le PMMA, deux traitements de surface ont été développés et les propriétés mécaniques des composites obtenus ont été comparées.

PARTIE 1 FONCTIONNALISATION DE PARTICULES DE GRAPHÈNE

ARTICLE B

An original covalent modification of graphene with polymer chains

for nanocomposite applications.

Alexandra Siot¹, Belkacem Otazaghine¹*, Claire Longuet¹, Romain Léger¹, Stephane Corn¹, Claire Negrell², Anne-Sophie Caro-Bretelle¹ and Nathalie Azéma¹

¹C2MA, IMT Mines Ales, Univ. Montpellier, Ales, France.

²ICGM/IAM, ENSCM, Montpellier, France

Abstract

This study presents the development of a new simple method of graphene modification by polymer chains using a "grafting-onto" strategy for poly(methyl methacrylate) (PMMA), polystyrene (PS) and Ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites. Polymer grafting agent was first synthesized by copolymerization of styrene, methylmethacylate (MMA) or vinyl acetate (VAc) with 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Graphene oxide obtained by acidic treatment of graphene and bearing acid carboxylic groups was esterified successfully with synthesized copolymers to obtain functionalized graphene with three different polymer chains: PS, PMMA and PVAc. TGA, Py-GC/MS and stability analysis confirmed the graphene modification. Then functionalized graphenes were used in a solvent casting procedure with PS, PMMA and EVA matrix to obtain the corresponding nanocomposites. Atomic Force Microscopy and Scanning Electron Microscopy were used to characterize the evolution of composites morphology with the graphene modifications. For each graphene modification, an improvement of the graphene/polymer matrix interface was observed.

Keywords: graphene, polymer grafting, grafting-onto, nanocomposite

I. Introduction

In addition to offering good prospects of mechanical reinforcement [222], graphene allows an improvement of functional properties such as electrical conductivity [223], gas barrier
behavior [224] and thermal conductivity [225]. The principal challenge in the use of graphene is to obtain good dispersion into matrix with reasonable lateral dimensions in order to avoid using a high filler loading in the composite. A well-dispersed graphene ensures a maximum free surface area and improves the wished properties [226]. Therefore, lot of research groups concentrated on developing graphene functionalization in order to disperse and improve affinity between graphene and the matrix.

The surface modification of graphene is of fundamental importance for the fabrication of high performing polymeric nanocomposite. It is necessary to ensure that there is a strong interface between the reinforcement and the polymer matrix to exploit the extraordinary properties (e.g. mechanical, thermal and electrical properties...) of this carbon-based material. Nevertheless, in the literature graphene functionalization is generally difficult and demands a lot of knowledge.

Several covalent or non-covalent functionalization methods have been reported to modify graphene surface [229]. According to Layek et al. [228] in the covalent modification, a significant progress in the attachment of small organic molecules on graphene surface has been made. Graphene-oxide is mainly selected as the starting material for the covalent attachment of organic groups on its surface using the rich chemistry of hydroxyl, carboxyl, and epoxy groups [229]–[231].

In this study, three different polymers were chosen and graphene was functionalized by a simple and novel covalent method to ensure the affinity between each matrix and the filler. This method can be applied with other polymers but this is not developed in this paper. Several analyses were performed to show the functionalization quality. Then, AFM analysis was performed to observe the dispersion/distribution state of each composite after graphene functionalization.

II. Experimental section

II.1. <u>Raw materials</u>

Styrene (ALDRICH), methyl methacrylate (MMA, ALDRICH), vinyl acetate (VAc, ALDRICH), 2hydroxyethyl methacrylate (HEMA, ALDRICH), azobisisobutyronitrile (AIBN, ALDRICH), acetonitrile (FISHER) and methanol (FISHER) were used as received. PMMA was supplied by

92

Arkema (Altuglass V825T) and used as received. Graphene nanoplatelets (KNG-150) was obtained from Xiamen Knano Graphene Technology Co. Acetone was purchased from Merck Schuchardt OHG. All reagents were used as received without any further purification.

II.2. Synthesis of grafting agents

Three different grafting agents were synthetized in this study: Poly(methyl methacrylate-cohydroxyethyl methacrylate) noted P(MMA-co-HEMA); Poly(styrene-co-hydroxyethyl methacrylate) noted P(S-co-HEMA) and Poly(vinyl acetate-co-hydroxyethyl methacrylate) noted P(VAc-co-HEMA). All three syntheses are described below.

P(MMA-co-HEMA)

The synthesis consisted in a radical copolymerization of methylmethacrylate (MMA) and 2hydroxyethyl methacrylate (HEMA) with a molar ratio MMA/HEMA = 95/5. Into a 100 mL flask fitted with a condenser, 10 g (0.1 mol) of MMA, 0.68 g (5.2×10^{-3} mol) of HEMA, 0.16 g (9.7×10^{-4} mol) of AIBN and 20 g of acetonitrile were introduced. Argon was bubbled through the mixture for 15 min. The mixture was then stirred and heated at 80 °C for 3 hours. After reaction, the polymer (P(MMA-co-HEMA)) was purified by precipitation in methanol. A schematic representation of the grafting agent synthesis process is described in Figure 60 (b).

P(S-co-HEMA)

P(S-co-HEMA) was synthetized by radical copolymerization of styrene (S) and HEMA with a molar ratio S/HEMA=95/5. Then, the exactly same protocol than the P(MMA-co-HEMA) synthesis was conducted, substituting MMA with S. A schematic representation of the grafting agent synthesis process is described in Figure 60 (a).

P(VAc-co-HEMA)

P(VAc-co-HEMA) was synthetized by radical copolymerization of vinyl acetate (VAc) and HEMA with a molar ratio VAc/HEMA=95/5. Then, the exactly same protocol than the P(MMA-co-HEMA) synthesis was conducted, substituting MMA with VAc. A schematic representation of the grafting agent synthesis process is described in Figure 60 (c).

93



Figure 60 : Schematic representation of the (a) P(S-co-HEMA), (b) P(MMA-co-HEMA) and (c) P(VAc-co-HEMA) synthesis.

II.3. Graphene modification

The functionalization of graphene was performed in two steps schematically represented in Figure 61.

Step 1:

Graphene was oxidized according to the procedure described by Zubair et al.[232]. 2 g of graphene and 20 mL of concentrated nitric acid (60 wt%) were introduced into a 50 ml flask equipped with a condenser. The mixture was then stirred and heated at solvent reflux for 15 hours. After the reaction, the mixture was centrifuged with a speed of 5000 rpm to eliminate the liquid phase and washed with water until pH 7 is obtained. Finally, the obtained graphene oxide (GO) was dried under vacuum before characterization and use.

Step 2:

An additional procedure was then followed to link the grafting agents onto graphene. 1 g of GO, 0.1 g of the grafting agent, 50ml of toluene and 1 mg (1.04×10^{-5} mol) of methanesulfonic

acid were introduced into a 50 ml flask equipped with a Dean Stark apparatus. The mixture was then stirred and heated at solvent reflux for 15 h. The water formed during the reaction was eliminated by the Dean Stark apparatus. After reaction, the mixture was centrifuged with a speed of 5000 rpm to eliminate the liquid phase and washed three times with THF. The filler was dried under vacuum before characterization.



Figure 61 : Schematic representation of the graphene modification

Three different functionalized graphene have been obtained: Graphene functionalized with PMMA, PS or PVAc chains onto the graphene surfaces.

III. Characterization

Pyrolysis-qas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS)

Py-GC/MS analytical setup consisted of an oven pyrolyzer connected to a GC/MS system. A Pyroprobe 5000 pyrolyzer (CDS Analytical) was used to pyrolyze the samples in a helium environment. This pyrolyzer is supplied with an electrically heating platinum filament. One coil probe enables the pyrolysis of samples (less than 1 mg) placed in quartz tube between two pieces of quartz wool. The sample was heated directly at 900°C or successively heated at 200, 400, 600 and 900 °C. Each temperature was held for 15 s before gases were drawn to the gas chromatograph for 5 min. The pyrolysis interface was coupled to a 450-GC gas chromatograph (Varian) by means of a transfer line heated at 270°C. In this oven the initial temperature of 70°C was held for 0.2 min, and then raised to 310°C at 10°C/min. The column is a Varian Vf-5 ms capillary column (30 m×0.25 mm) and helium (1 mL/min) was used as the

carrier gas; a split ratio was set to 1:50. The gases were introduced from the GC transfer line to the ion trap analyzer of the 240-MS mass spectrometer (Varian) through the directcoupled capillary column. Identification of the products was achieved comparing the observed mass spectra to those of the NIST mass spectral library.

¹*H* nuclear magnetic resonance (¹*H* NMR)

NMR spectra were recorded on Bruker AC 400 instruments, using deuterated chloroform as the solvent and tetramethylsilane as the references for ¹H nuclei. Chemical shifts are given in part per million (ppm). The experimental conditions for recording ¹H NMR spectra were as follows: flip angle 90°, acquisition time 4.5 s, pulse delay 2 s and number of scans 16.

Size-exclusion chromatography (SEC)

Gel permeation chromatography (GPC) was performed on a Varian ProStar Model 210 equipped with an RI refractive index detector. Two PLgel 5 μ m Resipore were used at 35 °C with a 0.8 mL/min flow rate of THF, calibrated using PMMA standards, sample injection amount was typically 20 μ L at a concentration of 10 mg/mL.

Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermal characterization was carried out by thermogravimetric analysis (Perkin Elmer Pyros-1 Thermogravimetric analyzer). Samples (10 mg) were heated from 110°C to 500°C at 10°C/min under nitrogen (10mL/min) in order to eliminate the grafted groups.

Stability analysis

Turbiscan Lab (Formulaction, France) was used to investigate destabilization mechanisms of graphene. Transmission light was used to analyze samples. Samples were prepared in a 20 mL glass vial with a height of 42 mm. The signal value was obtained every 40 μ m of the sample, and once takes approximatively 20 s.

96

Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM micrographs were performed with an Environmental Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray spectroscopy (ESEM–EDX) (Quanta 200 FEG) from the FEI Company. The observed composites were cut under nitrogen (freeze-fracture). Then, they were deposited on a sample holder with a carbon scotchand and metallized in high vacuum sputtering metallizer Bal-Tec CED 030 Balzers in order to ensure their stability during the observations.

Atomic Force Microscopy (AFM)

Composite topographies and interfaces were observed in the tapping mode using Asylum MFP3D infinity. Standard single crystal silicon cantilevers with a tetrahedral tip were used (model AC160).

IV. <u>Preparation of nanocomposites</u>

Three different polymer/graphene composites were manufactured. Two thermoplastics: Polymethyl methacrylate (noted PMMA); polystyrene (noted PS) and one elastomer: Ethylene-vinyl acetate (noted EVA). Each polymer was manufactured with a raw graphene (G), graphene oxide (GO) and with its corresponding functionalized graphene oxide. All formulations are described in Table 4.

Notations	Formulations	Notations	Formulations	Notations	Formulations
	PMMA composite		PS composite		EVA composite
PMMA/G	manufactured with	PS/G	manufactured with	EVA/G	manufactured with
	raw graphene		raw graphene		raw graphene
	PMMA composite		PS composite		EVA composite
PMMA/GO	manufactured with	PS/GO	manufactured with	EVA/GO	manufactured with
	graphene oxide		graphene oxide		graphene oxide
	PMMA composite		PS composite		EVA composite
PMMA/GO-g-	manufactured with		manufactured with		manufactured with
PMMA	the grafting agent	F3/GO-g-P3	the grafting agent	LVA/GO-g-PVAC	the grafting agent
	P(MMA-co-HEMA)		P(S-co-HEMA)		P(VAc-co-HEMA)

Table 4 : Manufactured composites.

Solvent casting

Polymer/Graphene composite filled 1wt% was first manufactured by solvent casting. 11.88g of polymer was dissolved into toluene and 0.12g of graphene powder (GO, functionalized GO

or raw G) was stirred into a beaker containing 40mL of toluene. Then, Graphene beaker was added into the polymer solution and stirred. After few minutes, the mixture Polymer/Graphene/Toluene was ultra-sonicated for 30 minutes and then cast into a Petri dish under a fume-hood. After 48 hours all the solvent was evaporated.

Blending

Composites obtained by solvent casting were then blended with a twin screw compounder DSM[®]. To obtain a homogeneous strand charged 1wt % graphene. PMMA and PS composites were blended at 250 °C for 4 minutes with a screw speed of 80 rpm. EVA composites were blended at 170°C for 4 minutes with a screw speed of 80 rpm.

<u>Injection</u>

Blended samples were further processed into disk specimens by injection molding (with a Zamak Mercator machine) for the rheological analysis. The applied parameters for each composite are listed Table 5.

Compositor	т	Ŧ	Injection pressure
composites	cylinder	I mold	(kept for 10s)
PMMA	250°C	70°C	5.4 bar
PS	250°C	70°C	5.4 bar
EVA	170°C	60°C	5.4 bar

Table 5 : Injection molding parameters.

V. <u>Results and discussions</u>

V.1. Characterization of the functionalization

Figure 62 presents the ¹H NMR spectra of the synthetized grafting agents. NMR spectrums of products are in accordance with the expected structures. The HEMA rate has been calculated for each grafting agent, the aimed was to obtain approximatively 5mol%. According to the spectrums, 5mol% of HEMA for (MMA-co-HEMA) (Figure 62(A)), 5.3mol% of HEMA for (S-co-HEMA) (Figure 62(B)) and 3.3mol%of HEMA for (VAc-co-HEMA) (Figure 62(C)) has been calculated.



Figure 62 : ¹H NMR spectra of coupling agents recorded in CDCl₃.

TGA curves for graphene (G), graphene oxide (GO) and functionalized nanoplatelets (GO-g-PS; GO-g-PMMA and GO-g-PVAc) are shown in Figure 63 and the total weight loss data at 500°C are listed Table 6. As it was expected, graphene and graphene oxide are relatively stable in this temperature range. The difference between the weight loss for the functionalized-GO and that for graphene oxide represents the grafting amount of PMMA, PS or PVAc chains on the GO sheets. GO-g-PMMA exhibited the highest grafting percentage (higher weight loss) than GO-g-PS and GO-g-PVAc. Weight loss of GO-g-PMMA and GO-g-PVAc occurs in the range of 250-400°C and in the range of 350-425°C for GO-g-PS. These results confirm that carboxyl groups of GO are reactive sites for grafting.



Figure 63: TGA curves of a) GO b) G c) GO-g-PVAc d) GO-g-PS and e) GO-g-PMMA

Sample	G	GO	GO-g-PS	GO-g-PMMA	GO-g-PVAc
Weight loss	0.4%	0.2%	2.0%	3.5%	1.3%

Table 6 : Total weight loss data of graphene, graphene oxide and functionalized graphenes at 500°C.

Py-GC/MS was used to characterize the functionalization of graphene oxide. Samples were pyrolyzed at 900°C before chromatography analysis of decomposition products. Analysis of GO-g-PS (Figure 64(a)) shows the main formation of styrene obtained by PS chains decomposition [233] which proves the functionalization of GO by P(S-co-HEMA). Same result was observed for GO-g-PMMA with the presence of methyl methacrylate characteristic peak (Figure 64(b)) [234]. Concerning GO-g-PVAc, several peaks characteristic of aromatic products (benzene, toluene, ethyl benzene...) are present in the chromatogram (Figure 64(c)). These products are formed by decomposition of PVAc chains after acetic acid elimination during pyrolysis step. This mechanism of degradation is commonly observed for PVAc [235]. Same procedure has been applied with G and GO and no peak has been observed (Supporting Informations).



Figure 64 : Chromatograms of (a) GO-g-PS (b) GO-g-PMMA and (c) GO-g-PVAc obtained by Py-GC/MS analysis.

A sedimentation experiment was carried out to demonstrate the successful functionalization of nanoplatelets. Graphene, graphene oxide and functionalized-GO were dispersed in different solvents (toluene, acetone and butyl acetate), and left in ambient condition for 2 hours after stability analysis and then photographed (Figure 65). Solvents used for this analysis were carefully chosen to simulate the matrix as much as possible. To this end, Hansen's polar (δ_P) and hydrogen bonding (δ_H) parameters, allow to select the solvent for each matrix. These parameters are given in Table 7.

The improvement of the stability of the functionalized sample compared to pure or graphene oxide is clearly observed. Indeed after 2 hours, suspensions with unmodified graphene completely precipitated at the bottom, while functionalized-GO remains well dispersed in the solvent.

101



Figure 65 : Photographs of (a) G dispersed in toluene, acetone and Butyl acetate (from left to right) (b) GO dispersed in toluene, acetone and Butyl acetate (from left to right), (c) GOg-PS dispersed in toluene (d) GO-g-PMMA dispersed in acetone and (e) GO-g-PVAc dispersed in Butyl acetate. All the samples were prepared by gentle sonication for 30 seconds, and kept in ambient condition for 2 hours before photographing. The concentrations of all the samples were 0.1 mg mL⁻¹.

Solvent	δρ	δ _H	Polymer	δρ	δ _H
Acetone	10.4	7.0	PMMA	10.1	5.8
Toluene	1.4	2.0	PS	4.5	2.9
Butyl acetate	3.7	6.3	PVAc	2.2	4.0

Table 7 : Hansen solubility parameters [171].

Dispersion efficiency of the functionalization has been quantified by stability analysis. Supernatant has been investigated for 30 minutes in this study with transmission profiles.

The mean transmission percentage (T%) of supernatant after 10 and 30 min of settling has been measured, and the results are presented Figure 66. T% has been used as a dispersion index. A low T% corresponds to finest particles remaining and dispersed in suspension at the top of sedimentation.

In the three cases (GO-g-PS; GO-g-PMMA and GO-g-PVAc), the functionalization leads to an opaque supernatant (low T%) indicating a higher rate of finest particle dispersion than the suspension containing unmodified graphene. It is interesting to note that for the case of a polar matrix, the graphene oxidation allow a partial dispersion of the particles. Results concerning GO in acetone confirm this hypothesis. Indeed, the difference between T% of GO/acetone and T% of GO-g-PMMA/acetone is relatively low, traducing a good dispersion of GO in acetone.



Figure 66 : Mean transmission percentage in supernatant after 10 and 30 minutes in (a) butyl-acetate (b) toluene.and (c) acetone

V.2. <u>Dispersion and interface characterizations</u>

The interfaces matrix/fillers into the composites were initially observed by scanning electron microscopy. This first observation allowed comparing qualitatively the affinity between matrix and graphene. From these observations, SEM micrographs reveal the presence of crack at the interface for matrices filled with unmodified graphene. The improvement of this interface is clearly observed for the composites loaded with functionalized-GO. Indeed for these composites (filled with functionalized graphene) the cracks observed in the previous cases are not present between matrix and functionalized graphene. For EVA/graphene composites the observations are less significant than for the other composites.



Figure 67 : SEM micrographs of PS, PMMA and EVA composites filled with unmodified graphene and functionalized-GO.

The purpose of the functionalization is not only the improvement of the affinity matrix/fillers but also the dispersion state improvement of graphene into the composites. AFM analysis of PS/G and PS/GO-g-PS has been performed and confirmed the conclusion of the SEM analysis concerning the dispersion/distribution and the improvement of the particle/matrix affinity. AFM images are presented in Figure 68.



Figure 68 : AFM images of (a) PS/G (b) PS/GO-g-PS.

VI. Conclusion

During this work an innovative functionalization pathway have been developed allowing a variability of surface treatment to improve the compatibility of graphene in various matrices. This functionalization has been confirmed using numerous characterization techniques (ATG, Py-GC / MS, SEC). In addition, the stability tests of the suspensions carried out in different solvents showed that the functionalization led to a dispersion having finer particles slowing the settling kinetics. SEM and AFM analyzes, showed an improvement of the particle / matrix affinity following the functionalization of the nanoplatelets, whatever the matrix considered. In the case of the EVA / Graphene composite, for which the particle/matrix affinity was initially good the functionalization showed its interest for the improvement of the dispersion.

The great diversity of synthesizable grafting agents and the simplicity of this method allowed envisaging its application in several polymer matrices and thus the improvement of mechanical properties of these nanocomposites.

VII. <u>Acknowledgements</u>

This work was supported by the GDR Polynano and IMT mines Alès. Thanks are due to Jean-Claude Roux for the electronic microscopy.

VIII. <u>Supporting information</u>

(a)





PARTIE 2 FONCTIONNALISATION DE PARTICULES DE SILICE

Dans cette seconde partie, nous nous sommes consacrés à la fonctionnalisation des nanoparticules de silice notées L (D=470nm), obtenues au laboratoire par méthode Stöber. Le protocole de synthèse des silices étant détaillé dans le Chapitre 3, nous nous contenterons seulement dans ce chapitre de résumer les étapes de cette synthèse Figure 70 et Figure 71. La Figure 72 schématise la formation de ces particules au cours de ces différentes étapes.



Figure 70 : Réaction d'hydrolyse des unités TEOS en milieu basique



Figure 71 : Formation des particules de silice par polycondensation des unité Si(OH)₄



Figure 72 : Schéma de formation des particules de silice par hydrolyse/condensation des unités TEOS en milieu basique

La silice L synthétisée présente une surface spécifique de 15,0±2,3 m²/g évaluée par BET. D'après l'analyse par granulométrie laser couplée aux micrographies MEB, elle présente une structure multi-échelle, composée de particules élémentaires (A), d'agrégats (B) et d'agglomérats (B+B) (Figure 73).





Nous développerons dans cette partie, les protocoles de fonctionnalisation de cette silice. Deux types de greffage ont été développés. Dans un premier temps, nous avons choisi une fonctionnalisation dite de type « cheveux » à la surface des particules. Nous avons ensuite développé un protocole pour modifier ces mêmes surfaces avec une fonctionnalisation dite de type « boucles ». Après avoir clairement détaillé chacune des différentes étapes de ces procédures de greffage, nous nous consacrerons à la caractérisation des propriétés (morphologie, propriétés mécaniques en solide et en fondu) du composite final et à l'évaluation de l'impact de la fonctionnalisation sur celles-ci.

I. Fonctionnalisation type « cheveux »

Cette fonctionnalisation consiste à greffer à la surface des particules de silice des chaines de PMMA par l'une de leur extrémité. Ces chaines vont alors former des sortes de « cheveux » qui vont recouvrir la surface des particules de silice et vont améliorer l'affinité avec la matrice (Figure 74).



Figure 74 : Schéma de la fonctionnalisation de type « cheveux » de particule de silice

I.1. Synthèse

Dans un premier temps, nous avons synthétisé un agent de greffage macromoléculaire porteur d'une fonction alkoxysilane en extrémité de chaine. Ce composé, noté F3 dans cette étude, est obtenu par télomérisation radicalaire en présence d'un agent de transfert porteur d'une fonction trialkoxysilane. Cet agent est ensuite utilisé dans une seconde étape pour fonctionnaliser les silices par condensation des fonctions silanols de l'agent de greffage (obtenues après hydrolyse de la fonction trialkoxysilane) avec les fonctions silanols de leur surface.

I.1.1. Synthèse de l'agent de greffage

L'agent de greffage a été obtenu par télomérisation radicalaire de MMA en présence de 3-(mercaptopropyl) triéthoxysilane (ETS). Dans un ballon de 100 ml équipé d'un condenseur, 15 g (1,5.10⁻¹ mol) de MMA, 1,37 g (5,7.10⁻³ mol) de ETS, 0,25 g (1,5.10⁻³ mol) d'AIBN et 20 g d'acétonitrile ont été introduits. On fait buller de l'argon dans le mélange pendant 15 minutes, puis le mélange est agité et chauffé à 60 ° C pendant 15 heures. Après réaction, le polymère ETS-PMMA a été purifié par précipitation dans du méthanol. Une représentation schématique du processus de synthèse de l'agent de greffage est décrit Figure 75.



Figure 75 : Représentation schématique de la synthèse de l'agent de greffage F3

La Figure 76 représente le spectre RMN ¹H dans le CDCl3 du produit obtenu. L'analyse permet de vérifier la structure attendue. Le pic centré à 2,4 ppm correspond au bout de chaine obtenu à partir de l'AIBN. Les pics f et e prouvent quant à eux la présence de la partie silane pour une partie des chaines.



Figure 76 : Spectre RMN¹H de l'agent de greffage F3.

I.1.2. Fonctionnalisation des silices

Afin de fonctionnaliser 1.5 g de silice, 0.15 g d'agent de greffage F3 (10% massique) est ajouté dans un ballon contenant la charge et environ 50 mL de toluène. Le mélange est laissé sous agitation magnétique durant 1 nuit à une température de 100°C. Après réaction la solution est refroidie et le solvant éliminé. La charge obtenue est ensuite lavée successivement au toluène, au THF et à l'acétone. Pour faciliter la séparation charge/solvant, le mélange est à chaque fois centrifugé pendant 4 minutes à 5000 tr/min.

1.44g de poudre de silice fonctionnalisée est récupérée en fin de lavage. Dans la suite de ce chapitre la silice fonctionnalisée avec ce protocole (Figure 77) sera notée silice-F1.



Figure 77 : Fonctionnalisation des particules de silice avec l'agent de greffage F3

I.2. Caractérisations

Après la fonctionnalisation de la silice, nous avons effectué des caractérisations de celle-ci afin de s'assurer que le protocole précédent nous a bien permis d'obtenir le greffage des chaines de PMMA à la surface des silices.

La taille des particules de silice en suspension avant et après fonctionnalisation est suivie par DLS (Figure 78). Nous observons une légère augmentation de la taille des silices après fonctionnalisation (de 480 à 530 nm). Cette augmentation de taille après la fonctionnalisation, est en accord avec la littérature. Par exemple, Lin et al. [236] ont fonctionnalisé des nanoparticules de silice Stöber et ont observé une augmentation jusqu'à 18 nm par rapport à la taille de la particule non fonctionnalisée qui était d'environ 50nm. Ils attribuent cette augmentation de taille à la présence d'une couche organique à la surface de la nanoparticule. Ces analyses DLS nous permettent de dire qu'il y a bien la présence de chaines de PMMA à la surface des silices modifiées.



Figure 78 : DLS de la silice vierge et la silice-F1

Afin de caractériser plus précisément la quantité de chaines de PMMA greffées à la surface des silices, une ATG est effectuée. La Figure 79 montre l'évolution de la masse des particules de silices vierges (en bleu) et des silices-F1 (en vert) en fonction de la température. Le résidu mesuré à 900°C pour les particules vierges est de 87,5 %. D'après la littérature, la perte de masse observée est due dans un premier temps, à la rapide condensation des groupements hydroxyles liés, puis à la lente décomposition d'hydroxyles isolés à plus haute température

[237]. Pour les silices modifiées, la masse résiduelle est de 86,1%. Cela représente une perte de masse supplémentaire de 1,4% due au greffage.



Figure 79 : ATG de la silice vierge et la silice-F1

I.3. <u>Propriétés mécaniques</u>

I.3.1. Propriétés rhéologiques en fondu

Les courbes de viscosité complexe (η^*), du module de stockage (G') et du module de perte (G'') en fonction du temps ont été effectuées à 230°C avec une vitesse angulaire de 6,28rad/s (Figure 80). Les deux modules G' et G'' subissent une chute linéaire de quelques pourcents (respectivement 3,5% et 2,9%) au cours du temps (durée 1h). Nous pouvons donc confirmer que la matrice de PMMA reste stable au cours des essais envisagés.



Figure 80 : Essai de stabilité thermique du PMMA

Pour plus de clarté, les différentes notations utilisées dans cette partie sont répertoriées dans le Tableau 8 suivant :

Echantillons	Détails	Dispersion	Protocole	
ΡΜΜΑ	PMMA pur	-	-	
PMMA/silice(B)	PMMA renforcé par des	Mauvaise	Bain	
= PMMA/Si(B)	silices non fonctionnalisées		Dani	
PMMA/silice(S)	PMMA renforcé par des	Bonne	Sonde	
= PMMA/Si(S)	silices non fonctionnalisées	Donne	Jonac	
PMMA/silice-F1(B)	PMMA renforcé par des	Mauvaise	Bain	
= PMMA/Si-F1(B)	silices fonctionnalisées	Waavaise	buin	
PMMA/silice-F1(S)	PMMA renforcé par des	Bonne	Sonde	
= PMMA/Si-F1(S)	silices fonctionnalisées	bonne	Jonac	

Tableau 8 : Notation des composites

Notre première observation des courbes de rhéologie a été de remarquer que la viscosité des composites renforcés de silice non fonctionnalisées était plus faible que la viscosité du PMMA pur (Figure 81). Or, si l'on se réfère à Einstein [238] l'addition de particules dans un liquide devrait conduire à une augmentation de la viscosité du composite. Dans le cas de nanocomposites, l'équation proposée par Einstein a été étendue par Guth et al [239] et Vand [240] afin de prendre en compte les interactions entre particules. Dans tous les cas ces deux modèles prévoient une augmentation de la viscosité dès l'ajout des charges. Dans notre cas, si les composites avec les charges traitées suivent cette tendance, ceux avec les charges non-traitées n'y obéissent pas.



composites.

Ces observations nous ont d'abord laissé penser que la matrice de PMMA avait été dégradée au cours du procédé de mise en œuvre/forme des composites. Pour vérifier cette hypothèse, des analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC) ont été effectuées sur le PMMA et le PMMA renforcé de silice non traitée. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le Tableau 9. Les valeurs des indices de polydispersité (PD) et de la masse molaire (Mn) du PMMA pur et du PMMA renforcé sont très proches et ne laissent donc pas présager de la moindre dégradation du PMMA en présence de silice. Afin de vérifier cela, les temps de relaxation du PMMA pur et du composite renforcé de silice non fonctionnalisée (PMMA/Si(S)) obtenus à partir du logiciel *RhéoCompass* fourni par Anton Paar, ont été comparés (Figure 82). On constate que le PMMA possède un temps de relaxation principal (à 0,18 s). Quand la silice est ajoutée dans le PMMA, un premier temps est conservé à 0,1 s (correspondant au PMMA) mais un temps additionnel beaucoup plus long est observé, dû à l'ajout des particules de silices. Les temps caractéristiques du PMMA pour les deux échantillons étant très proches, nous pouvons affirmer que le polymère n'est pas dégradé quand la silice est incorporée.

	РММА	PMMA/silice
Mn	50800	49980
PD	1.75	1.77

Tableau 9 : Mn et PD du PMMA obtenu par GPC



Figure 82 : Spectre de temps de relaxation du PMMA et PMMA renforcé de silice vierge De nombreux cas dans lesquels la viscosité d'un polymère a été diminuée lors d'ajouts de nanoparticules ont été recensés dans la littérature [241]–[245]. Les raisons invoquées peuvent être multiples et différentes suivant le polymère et la charge incorporée :

- Si la charge incorporée a une taille correspondant à l'ordre de grandeur de la longueur du monomère, la matrice peut <u>plastifier</u> [241], [242], [244],
- Pour des taux de cisaillement importants, les nanocharges sphériques peuvent tourner (effet appelé le « <u>ball-bearing effect</u> » en anglais) entrainant un désenchevêtrement des chaines de polymères,
- La présence de nanoparticules peut conduire à la <u>création de volumes libres</u>, de ce fait ne participant plus au comportement du composite. Si ces volumes sont importants, leurs existences se répercutent par une variation de T_g dès que les nanocharges sont incorporées [243],

- Les chaines du polymère de plus haute masse molaire sont <u>adsorbées</u> laissant les chaines de plus basses masses molaires dans le polymère,
- 5) Une *dégradation* du polymère,
- 6) La présence d'un solvant résiduel dans le composite,
- 7) Un problème de mesure : écoulement non-homogène ou de glissement,

Parmi ces différentes explications possibles, certaines peuvent être rapidement écartées. La non dégradation du polymère avec l'ajout des particules a été vérifiée, les particules sont d'une taille importante, l'utilisation de plateau plan/plan minimise la possibilité de glissement et permet un écoulement relativement homogène. Aux hautes fréquences, les courbes viscosités complexes/fréquences se superposent, le phénomène de rotation des charges peut donc être écarté. Seuls les hypothèses 3, 4 et 6 restent donc possibles.

Une adsorption des chaines de polymère de plus haut poids (hypothèse 4) se traduirait par un changement de temps de relaxation principal, or nous avons vu précédemment que ce temps ne changeait pas (Figure 82). Cette hypothèse peut donc être également écartée.

L'hypothèse 3 a été privilégiée dans cette étude. En effet, pour les composites avec des particules non-fonctionnalisées, nous observons à partir des micrographies MEB l'apparition d'un « vide » entre la particule et le polymère dû à la non affinité entre les deux (Figure 83). Le pourcentage de vide calculé, en se basant sur un vide moyen de 94nm autour de la particule, est d'environ 0,8vol%. Ces vides, pour les essais rhéologiques, peuvent être vus comme une troisième phase, ce qui provoque un glissement du PMMA au voisinage des charges rendant le matériau moins visqueux.



Figure 83 : Micrographie MEB de l'interface particule vierge/PMMA.

Le spectre de temps de relaxation appliqué aux matériaux polymères a une signification physique. Il est relié à la mobilité des chaines constituant le polymère. Ce temps de relaxation peut être interprété comme la distribution (au sens statistique) de la mobilité moléculaire, exprimée en seconde, des molécules composant le polymère [246], [247].

Dans notre cas le PMMA a un spectre de relaxation avec un pic qui correspond au temps de mobilité des chaines majoritaires le composant. Dès que la silice est incorporée ce temps est maintenu mais un temps additionnel apparait, que les silices soient traitées ou non. Ce temps supplémentaire pourrait être lié à la relaxation d'une interphase qui serait générée quelle que soit la silice utilisée. C'est par ailleurs l'hypothèse que nous avons faite dans l'article C du Chapitre 5 sur la modélisation prédictive du comportement de ces nanocomposites. Par ailleurs si l'hypothèse concernant la présence de vide autour de la charge est confirmée, ce volume associé relaxerait à des temps beaucoup plus courts, temps qui échappent à notre mesure.





Un fit des courbes de viscosité complexe a été réalisé avec la loi de Carreau-Yasuda, la contrainte limite obtenue pour chaque courbe est répertoriée dans le tableau de la Figure 81. Le plateau Newtonien du PMMA correspondant à une contrainte limite τ_0 =0, plus cette contrainte sera élevée plus la dispersion pourra être considérée comme bonne. A première vue, nous pouvons constater que le composite de silices non fonctionnalisées obtenu avec le protocole bain possède la contrainte la plus faible (1,71Pa), la mauvaise dispersion obtenue

avec ce protocole est donc confirmée. Si l'on compare maintenant les contraintes limites entre une silice fonctionnalisée et non fonctionnalisée avec ce même protocole, nous remarquons que la fonctionnalisation a permis d'améliorer la dispersion puisque cette contrainte passe de 1,71Pa à 3,85Pa.

En complément de ces essais rhéologiques, des micrographies MEB ont été réalisées sur les composites mal dispersés (protocole bain) (Figure 85). Les micrographies confirment les résultats précédents, en effet, nous pouvons observer une diminution de la taille des agglomérats de silice dans la matrice pour les composites renforcés de silices fonctionnalisées. La taille moyenne des agglomérats dans les composites renforcés de silice non fonctionnalisée était d'environ 26µm alors qu'ils ne sont plus que de 8µm en moyenne dans les composites renforcés de silice fonctionnalisée. Ces résultats confirment bien une amélioration de la dispersion des silices dans le composite, comme observé en rhéologie, même si des agglomérats sont toujours présents, pouvant provoquer une amorce de rupture au cours des essais mécaniques en solide.



Figure 85 : Micrographie MEB des composites PMMA/Si(B) et PMMA/Si-F1(B)

I.3.2. Propriétés mécaniques en solide

Les propriétés mécaniques en solide des composites ont été mesurées par des essais de traction simple (Figure 98). Les contraintes à ruptures et modules d'Young de ces composites sont présentés Tableau 10.

Ces résultats montrent une influence négligeable sur le module d'Young, ce qui est en accord avec la prédiction de module de Mori Tanaka qui montre qu'un faible taux de renfort (ici 1wt%) ne permet pas une amélioration significative du module du PMMA.

Dans le cas de particules mal dispersées et non modifiées (PMMA/silice(B)) la résistance à la rupture est plus faible que pour le PMMA pur. La présence d'agglomérats engendre une rupture prématurée du composite. Quand on regarde cette même dispersion mais avec des silices fonctionnalisées (PMMA/silice-F1(B)) nous pouvons remarquer une augmentation de la contrainte. Cependant, entre les composites renforcés de silice mal dispersée et fonctionnalisée (PMMA/silice-F1(B)) et les composites renforcés de silice bien dispersée non fonctionnalisée (PMMA/silice(S)), la contrainte est sensiblement la même au vu des barres d'erreurs. L'ajout de charge, rigidifiant la matrice, entraine incontestablement une diminution de la déformation à la rupture. En revanche, la fonctionnalisation des particules permet de limiter cette diminution, surtout dans le cas du composite bien dispersé.

Echantillon	Contrainte à rupture	Module d'Young	Déformation à la
Echantinon	(MPa)	(GPa)	rupture (%)
ΡΜΜΑ	65±1	3,3±0,1	4,3±0,3
PMMA/silice(B)	62±0	3,2±0,1	2,7±0,1
PMMA/silice(S)	67±2	3,6±0,2	3,1±0,1
PMMA/silice-F1(B)	70±2	3,4±0,1	3,7±0,3
PMMA/silice-F1(S)	77±1	3,6±0,1	4,6±0,3

Tableau 10 : Contraintes à rupture et modules d'Young des composites obtenus par les essais de traction simple.

Nous pouvons donc conclure que quel que soit l'état d'agglomération des silices, la partie élastique du comportement reste sensiblement identique que les silices soient traitées ou non. Les propriétés à la rupture sont quant à elles grandement affectées par le traitement et l'état de dispersion. Le meilleur composite de ce point de vue est celui pour lequel les silices sont traitées et bien dispersées (augmentation de la contrainte à rupture de 18% par rapport au PMMA pur). Nous avons décidé de développer une deuxième fonctionnalisation avec une « architecture » différente à la surface de la silice (encombrement stérique à la surface de chaque particule étant différent) pour évaluer son efficacité par rapport à ces propriétés ultimes.

II. Fonctionnalisation type « boucles »

Cette deuxième fonctionnalisation consiste à greffer à la surface des particules de silice un copolymère de PMMA porteur de plusieurs fonctions alkoxysilanes le long des chaînes. Cet agent de greffage est obtenu par copolymérisation du MMA avec un méthacrylate porteur d'une fonction triéthoxysilane qui après hydrolyse va permettre la fonctionnalisation des particules de silice par condensation avec les silanols de la surface. Les chaînes de polymère obtenues étant porteuses de plusieurs fonctions triéthoxysilanes, chacune de ces chaines pourra donc se fixer en plusieurs points de la surface des particules de silice. Cette fois, le PMMA va former des sortes de « boucles » qui vont venir recouvrir la surface des particules de silice (Figure 86), et comme dans le cas précédent, améliorer l'affinité avec la matrice.



Figure 86 : Schéma de la fonctionnalisation de type « boucles » des particules de silice

II.1. <u>Synthèse</u>

II.1.1. Synthèse de l'agent de greffage

L'agent de greffage F4 est obtenu par copolymérisation radicalaire du MMA avec le 3-(triéthoxysilyl)propyl méthacrylate (Figure 87). Dans un ballon monocol de 100 ml équipé d'un réfrigérant sont introduits 10 g de MMA (1×10⁻¹mol.), 1,5 g (1×10⁻¹mol.) de 3-(triéthoxysilyl)propyl méthacrylate , 0,17 g (5×10⁻³mol.) d'AIBN et 10 g d'acétonitrile. La solution obtenue est mise sous bullage d'argon pendant 15 minutes et ensuite placée sous agitation et atmosphère inerte à 80°C pendant 15 heures. Le mélange obtenu est dilué avec de l'acétone et ensuite précipité dans de l'éthanol. Après filtration, le précipité blanc obtenu est séché sous vide pour ensuite être caractérisé.



Figure 87 : Représentation schématique de la synthèse de l'agent de greffage F4

La Figure 88 représente le spectre RMN ¹H dans le CDCl₃ du produit obtenu. L'analyse permet de vérifier la structure attendue et de calculer la proportion de chaque monomère dans les chaines polymères par comparaison des intensités des signaux caractéristiques de chaque unité. Le rapport molaire MMA/3-(triéthoxysilyl)propyl méthacrylate déterminé à partir du spectre RMN est 95,5/4,5. Pour limiter de possibles réactions d'hydrolyse et de condensation durant le stockage, le copolymère est placé sous atmosphère sèche dans un dessiccateur.



Figure 88 : Spectre RMN¹H de l'agent de greffage F4.

II.1.2. Fonctionnalisation des silices

Comme pour la fonctionnalisation F1, 0,15 g d'agent de greffage F4 (10% massique) est ajouté dans un ballon contenant 1,5 g de silice et environ 50 mL de toluène. Comme précédemment, le mélange est laissé 1 nuit sous agitation magnétique à une température de 100°C. Après réaction, la solution est refroidie et le solvant éliminé. La charge obtenue est ensuite lavée successivement au THF et à l'acétone. Le mélange est à chaque étape centrifugé pendant 4 minutes à 5000 tr/min. 1.36g de poudre de silice fonctionnalisée est récupéré en fin de lavage. Dans la suite de ce chapitre la silice fonctionnalisée avec ce protocole (Figure 89) sera notée silice-F2.



Figure 89 : Fonctionnalisation des particules de silice avec l'agent de greffage F4.

II.2. Caractérisation

Comme pour la fonctionnalisation F1, la taille des particules de silice en suspension avant et après fonctionnalisation est suivie par DLS (Figure 90). Nous observons une légère augmentation de la taille des silices après fonctionnalisation (de 480 à 541 nm). Cette augmentation de taille après la fonctionnalisation nous permet de dire qu'il y a bien la présence de chaines de PMMA à la surface des silices modifiées. L'augmentation est plus importante dans le cas de cette fonctionnalisation F2 que dans celui de F1, ce qui nous laisse penser que la couche de polymère greffée à la surface de la silice est plus grande dans ce cas de figure.



Figure 90 : DLS de la silice vierge et la silice-F2

L'ATG de la silice vierge (en bleu) et la silice-F2 (en violet) est représentée Figure 91. Le résidu mesuré à 900°C dû au greffage est de 3,2%. Ce pourcentage est plus élevé comparé à la première fonctionnalisation (1,4% pour la silice F1). Cela nous permet de dire que les longueurs de chaine de PMMA présentent à la surface de la silice sont plus importantes dans ce cas que pour la première fonctionnalisation.



Figure 91 : ATG de la silice vierge et la silice-F2

II.3. Propriétés mécaniques

Les essais en traction ont été effectués et sont présentés Figure 92.



Figure 92 : Essai en traction des composites chargés de silices vierges et silices F2.

Les contraintes à ruptures obtenues avec la fonctionnalisation F2 (Tableau 11) sont sensiblement égales à celles de la fonctionnalisation F1. Concernant la déformation à la rupture, les résultats diffèrent entre les deux fonctionnalisations. L'allongement des composites renforcés par des silices fonctionnalisées est sensiblement égal que les silices soient bien dispersées ou non. En revanche, quand les silices ne sont pas fonctionnalisées, pour le composite bien dispersé cette propriété est proche des composites renforcés par de la silice fonctionnalisée contrairement aux composites mal dispersés où cette propriété est nettement inférieure.

		Contrainte à	Module	Déformation
Echantillon	Dispersion	rupture	d'Young	à la rupture
		(MPa)	(GPa)	(%)
ΡΜΜΑ	-	65±1	3,3±0,1	4,3±0,3
PMMA/silice(B)	Mauvaise (protocole bain)	62±0	3,2±0,1	2,7±0,1
PMMA/silice(S)	Bonne (protocole sonde)	67±2	3,6±0,2	3,1±0,1
PMMA/silice-F2(B)	Mauvaise (protocole bain)	71±3	3,6±0,2	3,3±0,1
PMMA/silice-F2(S)	Bonne (protocole sonde)	76±2	3,4±0,3	3,2±0,1
PMMA/silice-F1(B)	Mauvaise (protocole bain)	70±2	3,4±0,1	3,7±0,3
PMMA/silice-F1(S)	Bonne (protocole sonde)	77±1	3,6±0,1	4,6±0,3

Tableau 11 : Contraintes à rupture et modules d'Young des composites PMMA/silice etPMMA/silice L-F2 obtenus par les essais de traction simple.

Il serait intéressant de comparer ces mêmes protocoles de fonctionnalisation avec des tailles de silice différentes (autour du micron et inférieur à 100nm) pour mettre en évidence un effet de taille dû à la fonctionnalisation.

BILAN CHAPITRE 4

Dans la <u>première partie</u> de ce chapitre, nous avons développé un protocole innovant et facilement réalisable pour la fonctionnalisation de graphène multicouches. Pour cela trois matrices ont été choisies (PMMA, PS et EVA) afin de montrer que ce protocole est transposable à différentes matrices. La fonctionnalisation avec les différents agents de greffages synthétisés a été validée par différentes méthodes, telles que la Py-GC/MS, l'ATG ou encore la CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique). L'amélioration de l'affinité entre cette particule et ces matrices a été démontrée par des micrographies MEB dans un premier temps, puis confirmé par AFM dans le cas de la fonctionnalisation PS. Une étude approfondie de la stabilité en suspension a également montré que la fonctionnalisation améliorait la stabilité des différents systèmes. Cette méthode de fonctionnalisation promet une amélioration des propriétés du matériau final.

Dans la <u>deuxième partie</u> de ce chapitre, les particules de silice synthétisées dans le chapitre 3 ont été fonctionnalisées afin d'améliorer l'affinité entre ces particules et la matrice (ici, PMMA), dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques finales du matériau. Cette étude a permis de mettre au point deux protocoles fiables de fonctionnalisation. Dans les deux cas étudiés, la présence de chaines de PMMA à la surface de ces particules a été mise en évidence par DLS et ATG. Les propriétés mécaniques ultimes des matériaux obtenus ont été légèrement augmentées (18% dans le cas de particules bien dispersées et fonctionnalisées).

D'après ces résultats, la compréhension des phénomènes microscopiques qui apparaissent dans le composite est nécessaire. La suite de ces travaux de thèse fait appel à la modélisation afin de montrer que, malgré les prédictions montrant que le faible taux de particules choisi dans cette étude ne prévoit pas une augmentation des propriétés mécaniques, les améliorations obtenues par la fonctionnalisation sont principalement dû aux interphases ou interfaces présentent dans le matériau final. Le cas de la fonctionnalisation de type « cheveux » des silices a été particulièrement mis en avant.

125

CHAPITRE 5 CORRÉLATION EXPÉRIMENTATION/MODÉLISATION

(Cas du composite PMMA/Silice)



PRÉAMBULE CHAPITRE 5

D'après la littérature, nous avons observé que deux stratégies sont possibles pour l'amélioration des propriétés finales des matériaux. Ces deux voies, la dispersion et la fonctionnalisation, ont fait l'objet des deux chapitres précédents. Mais alors, est-il plus judicieux de disperser les particules dans la matrice, de les fonctionnaliser pour améliorer l'affinité particule/matrice ou de privilégier les deux simultanément afin d'améliorer les propriétés mécaniques du composite ? C'est la question à laquelle nous tenterons de répondre dans ce chapitre.

A l'aide des données obtenues expérimentalement sur la matrice vierge et les charges, des simulations numériques ont été effectuées dans cette partie afin de pouvoir prédire et comprendre le comportement mécanique des composites PMMA/silice. Grâce à la maitrise des protocoles de mise en forme et mise en œuvre, plusieurs microstructures, correspondant à des « cas d'école », ont été réalisées ; elles correspondent toutes à des charges siliciques, traitées ou non, introduites à 1% en masse dans la matrice PMMA et sont répertoriées dans le Tableau 12. Nous avons ainsi pu comparer l'intérêt du traitement de surface des particules de silice par rapport à une simple dispersion de celles-ci dans la matrice.

Ce chapitre concerne un troisième article « C » publié dans le journal «Composites Part B » (Composites Part B 157 (2019) 163-172).

Le Tableau 12 résume les différents acronymes utilisés dans ce chapitre.

Échantillons	Dispersion	Fonctionnalisation
ΡΜΜΑ	-	-
PMMA/Si-wd	Bonne	NON
PMMA/Si-pd	Mauvaise	NON
PMMA/Si-T-wd	Bonne	OUI
PMMA/Si-T-pd	Mauvaise	OUI

Tableau 12 : Récapitulatif des échantillons pris en considération dans l'étude de modélisation (T = traité, wd = well-dispersed, pd = poorly-dispersed).
ARTICLE C

Dispersion control of raw and modified silica particles in PMMA: Impact on mechanical properties, from experiments to modelling

A. Siot, R. Léger, C. Longuet, B. Otazaghine, A.S. Caro-Bretelle*, N. Azéma

I. <u>Abstract</u>

Structure and properties of PMMA/silica composites were characterized by various methods including SEM, TGA, rheology, microscopic level evaluation of nano-reinforcement effect on properties. Static modulus and yield strength of PMMA are enhanced with silica incorporation regardless of their dispersion or functionalization. However, composites ultimate properties are strongly affected by fillers characteristics. As expected, better performances are associated to well-dispersed and functionalized silica.

A finite element modelling with interface debonding through cohesive model and interfacial area is introduced to reproduce the sensibility of tensile test response to fillers surface functionalization. Experimental results confirmed this modelling: at constant low weight fraction, ultimate composites properties are mostly not affected by any microstructural changes. An analysis of local stress confirms the premature breakage of composite with pristine silica. Finally, by considering the expected properties, functionalization of silica is not always a necessity. Instead of particle functionalization, a dispersion protocol could be advantageously used to reach interesting composite properties.

<u>Keywords</u>: Dispersion, Silica functionalization, PMMA/Silica nanocomposites, Mechanical properties, Finite element modelling

II. Introduction

The use of nanoparticles as reinforcements for polymer matrices is relatively common due to their ability to impart strong improvements of performances at very low volume fractions in comparison to micrometric particles [248]. Nanocomposites find applications in various fields as their enhanced properties can be mechanical, electrical, optical...[249]. Particularly; nanoparticles are widely used to provide mechanical reinforcement to polymer matrices.

Numerous studies deal with elaboration and evaluation of mechanical properties of nanocomposites but, most of the time, only macroscopic properties are evaluated. At a macroscopic scale, it appears that incorporation of nanoparticles into a polymeric matrix influences elastic modulus but the influence of nanoparticles on local reinforcement mechanisms has hardly been studied [250]–[253]. However, micromechanisms of deformation of each phases, decohesion between matrix and fillers or cavitation phenomena inside fillers produce inhomogeneity of deformation and thus are responsible of microvoids creation and crazing [254].

Several studies showed the existence of an interphase in the vicinity of the nanoparticle in a polymer matrix [43], [255], [256]. It is proved that the interphase region can extend widely in hundreds of nanometers around the particles [134]–[136], [146], [257]. This phenomenon could explain why a low amount of nanoparticles have a huge impact on composites properties. In fact, several studies showed that incorporation of a small weight percent in matrix modifies bulk polymer properties [143], [258]. It seems that a molecular dynamic change at the fillers proximity is observed due to the interactions between polymer chains and particles which explains the local change of properties in this interphase [137], [259], [260]. More precisely, the nature of the interphase between the mineral filler and polymer matrix depends of their interactions. They can interact by weak interactions like van der Waals strengths, H-bond or electrostatic forces; or the filler/matrix system can be bound by strong chemical bonds (covalent or ionic-covalent). Particle surface modification is one of the most used strategy to change this interphase properties (and therefore affinity between fillers and matrix), and thus improve mechanical properties of nanocomposites [193].

Nowadays, several options are available to characterize interphase properties. Nanoindentation is used to determine the interphase size [261]. Atomic Force Microscopy (AFM) can be used to evaluate mechanical properties (AM-FM mode) [262], [263] of this region. However, these techniques are difficult to perform. The first difficulty lies in the preparation of samples. In fact, surfaces have to be perfectly realized to carry out AFM measurements which require an important know-how. Moreover, following the studied polymer, the choice of the tip is important. For example, in the PMMA case a not adapted sharp tip could break the molecular chains during measurements [264].

Modelling can be an indirect useful method to characterize this interphase in polymer composites. So far, nanocomposite structure can be simply regarded as a three phase multi-inclusions based on the continuum model. To extend their applicability to nanocomposites, analytical models were improved to consider coated inclusions [122], [137], [256], [265], [266].

From the literature overview, it may be concluded that there is still a need for a simple method to identify microscopic phenomenon in order to predict mechanical behavior of composites filled with particles. The present study focuses on the mechanical behavior at macroscopic and microscopic scales of composites reinforced by silica particles at low volume fractions.

The goal of this work was to model the mechanical properties of PMMA/silica composites considering the existence of an interphase and several dispersion states. Composites were prepared with two different protocols with raw and surface modified silica particles leading to various microstructures. Silica particles were grafted with MMA oligomers to improve affinity with PMMA matrix. The particles used in this study were voluntarily chosen submicronic (i.e lower than micron but higher than 100nm), in order to obtain a "nano-effect" while keeping the observation of their dispersion state and of the particle/polymer interface easy. Finally, this study focused on the interest of silica particles functionalization has the advantages to improve the affinity between matrix and fillers, nevertheless, this strategy can be an expensive technique to develop.

III. <u>Materials and experiments</u>

III.1. <u>Materials under study</u>

PMMA Altuglass V825T was supplied by Arkema (M_w =93,000 g/mol, density=1.19) and used as received.

Silica spherical particles (density=2.64) were synthetized via a modified Stöber method. The specific surface area (BET) is $15.0\pm2.3m^2/g$ and the elementary particle diameter size is D=470nm with a narrow particle size distribution (supporting information).

Those synthetized silica particles were modified thanks to a grafting agent, obtained by free radical telomerization of methyl methacrylate (MMA), PMMA chains were then anchored onto the silica particles surface.

III.2. Synthesis of the PMMA grafting agent

This grafting agent corresponding to PMMA chains bearing one trialkoxysilane groups was obtained radical telomerization of MMA by free in presence of 3-(mercaptopropyl)triethoxysilane (ETS). Into a 50 mL flask fitted with a condenser, 5 g (5×10^{-2} mol) of MMA, 0.48 g (2.0×10^{-3} mol) of ETS, 0.08 g (4.9×10^{-4} mol) of AIBN and 20 g of acetonitrile were introduced. Argon was bubbled through the mixture for 15 min. The mixture was then stirred and heated at 60 °C for 15 hours. After reaction, the polymer ETS-PMMA was purified by precipitation in methanol. A schematic representation of the grafting agent synthesis process is described in Figure 93.a.

III.3. Synthesis of silica particles

Silica particles (470nm) were synthesized by a modified Stöber method already described in previous works [169], [209]. A schematic representation of the silica particle synthesis process is described in Figure 93.b. The synthesis reactions were performed in a 100 mL glass reactor. The synthesis used 26 g ammonia solution₃ (25%) and 36 g deionized water. Then, they are injected into 212 g of pure ethanol (EtOH). 20 g TEOS is next added to the vial, while stirring at 50 °C for 10 h in view of the growth of nano-silica. Numerous studies have shown that all the process conditions like the temperature, TEOS ratio or process time for example have an important impact on the particles size [210]–[212]. Also, higher concentration of water resulted in larger size of the particle.

At the end of this synthesis, ethanol was removed and replaced by water using evaporation under vacuum. Then, silica spheres were dried and purified, in order to remove remaining reactants, by washing and centrifugation methods.

III.4. Silica functionalization

Into a 100 mL flask fitted with a condenser, 1.5 g of silica, 0.15 g of ETS-PMMA and 50 ml of toluene solution were introduced. The mixture was then stirred and heated at solvent reflux for 15 h. The mixture was next centrifuged (speed: 5000 rpm) to eliminate the liquid phase

and washed three times with THF. Finally, the obtained Silica-g-PMMA was dried under vacuum. A schematic representation of the grafting process is described in Figure 93.c.



Figure 93: Schematic representation of (a) synthesis of ETS-PMMA, (b) synthesis of silica particles and (c) grafting of silica particles with ETS-PMMA.

III.5. Preparation of PMMA/silica composites

The elaborated composites are PMMA with 1wt% (=0.5vol %) of embedded silica.

Composites were manufactured in several steps (master-batch; blending and injection). The first step of the master-batch consists in producing the desire dispersion:

- Poorly dispersed composites (namely "PMMA-Si-pd" and "PMMA-Si-T-pd") were elaborated using an ultrasonic bath (Retsch UR1) treatment. Silica was ultrasonicated in acetone for 10 minutes.
- Well-dispersed composites (namely "PMMA-Si-wd" and "PMMA-Si-T-wd") were elaborated using a probe sonicator (Branson digital sonifer 250, Danburry, USA).
 Silica was also sonicated in acetone for 10 minutes.

After sonication, Silica was added to the PMMA, previously dissolved in acetone, and mechanically stirred. The blend was casted into a Petri dish under fume hood until the complete solvent evaporation.

Then, the obtained composites were compounded with a twin-screw extruder DSM[®]. The temperature along the screw was controlled at 250 °C and the extrudate was pelletized. The pellets were dried under vacuum at 80 °C at least 12 h and then injected at 250 °C with a IM15 Zamak Mercator machine (Skawina, Poland). The mold temperature was kept at 70 °C. Molded samples are tensile dogbones specimens corresponding to the ISO 527-2 type-1BA.

Acronym	Process		1wt% pristine	1wt% treated
		PIVIIVIA	silica	silica
PMMA		Х	-	-
PMMA/Si-wd	Probe	Х	Х	-
PMMA/Si-T-wd		Х	-	Х
PMMA/Si-pd	Bath	Х	Х	-
PMMA/Si-T-pd		Х	-	Х

Five different formulations were thus realized and are presented in Table 8.

Table 8 : Manufactured composites

IV. <u>Characterization</u>

IV.1. Dynamic rheology

Rheological properties of composites were evaluated by oscillatory characterization on a Twindrive rheometer MCR702 (Anton Paar instrument) equipped with parallel plate geometry (plate diameter 25mm, gap 1mm). All experiments were carried out at 230°C under nitrogen to avoid polymer degradation and absorption of moisture. Storage modulus (G'), loss modulus (G'') and viscosity (η) of samples were measured with constant strain oscillatory tests within the linearity limit for all composites: a frequency range ω of 0.01-100 rad/s and a strain of 1% were applied during measurements. A strain sweep was applied to fix the strain limit for the linear viscoelastic response. Three tests were performed to ensure reproducibility.

Continuous relaxation spectra offer an efficient way to qualify the material viscoelasticity revealing aspects of its behavior that may not be obvious in plots of G' and G''. It reflects the molecular movements of macromolecules (correlated to the molecular relaxation time) and can be related to molecular structure and properties. Nevertheless, it is not possible to

measure directly a relaxation spectrum. It can be only calculated on the basis of experimental data. G' and G'' can be expressed as functions of relaxation spectrum H through the equations (1-2):

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau$$
⁽¹⁾

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d\ln\tau$$
(2)

where τ is the relaxation time. The evaluation of *H* from eq. 1-2 is not straightforward since it is solution of a very ill-defined problem. Many publications have studied the best way to obtain it. A nonlinear Tikhonov regularization via a Matlab implementation is used, and the algorithm is fully described in [267]. Times associated with maximum weight in relaxation spectrum plot are related to the microstructure. In particular one can assess that the incorporation of silica into PMMA does not impact matrix molecular mobility.

IV.2. Dispersion and distribution characterization

Morphologies of silica composites were observed by Scanning Electron Microscopy (FEI Quanta 200 ESEM) under accelerating voltage of 15kV. Samples were cryo-fractured and the cross-section was observed. Dispersion and distribution states of silica particles in PMMA matrix and the impact of their functionalization on microstructure were studied.

IV.3. <u>Mechanical tests</u>

Uniaxial tensile tests were conducted on a Zwick TH010 universal testing machine according to the ISO 527 standard. The crosshead speed is equal to 1 mm/min (corresponding to 3% s⁻¹ of strain rates). Tensile test is conducted up to the rupture of the specimen. The software used is TestXpert[®] and allows the recording of time, load and elongation, denoted ε , during the test. The nominal stress is defined by the following expression:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \tag{3}$$

where F is the recorded load and S_0 the initial sample section surface.

Three tests were performed to ensure reproducibility.

IV.4. <u>Thermogravimetric analysis (TGA)</u>

TGA was performed with a Perkin Elmer Pyris-1 thermogravimetric analyzer in order to determine the silica weight percent of each composite. Samples (\sim 10mg) were heated from 30 to 900°C with a heating rate of 10°C/min under nitrogen atmosphere.

IV.5. Size-exclusion chromatography (SEC)

It is well known that, for some polymers, particles act on crystallization or nucleation processes. An amorphous matrix has been chosen to avoid any structural modification effect. However, SEC analyses were carried out to ensure PMMA stability. This measurement was performed with a Varian ProStar Model 210 equipped with a RI refractive index detector. Two PLgel 5 μ m Resipore were used at 70 °C with a 0.8 mL min⁻¹ flow rate of DMF with 0.1% of LiBr, calibrated using PMMA standards, sample injection amount was typically 20 μ L at a concentration of 10 mg/mL.

V. <u>Results and discussions</u>

V.1. <u>Microstructural characterization and composition</u>

Qualitative observations of structural and morphological composites evolutions were observed by SEM on cryofractured samples (Figure 94). Micrographs show significant differences between composites manufactured by (a) probe process or (b) bath process. Probe process conducts to a better dispersion/distribution of silica particles. In contrast, large agglomerates (~20µm) were observed for composites manufactured by bath process. The used process highly influence the morphology of the composite [59], [60] and thus its final mechanical properties. Subsequently, composites manufactured by probe process are considered as well-dispersed composites and composites manufactured by bath process are considered as poorly-dispersed composites.



Figure 94: SEM micrographs of PMMA/Silica composites revealing particles dispersion as a function of process (a) probe process (b) bath process

Effective weight percent of embedded silica has to be estimated and considered. Indeed, it is proven that wt% highly influences the final properties of composites [37], [150], [199] In this study, silica weight fraction of each sample was checked through TGA measurements, after each mechanical test.

Figure 95 represents, as an example, the determination of the silica wt% of a PMMA/silica-Tpd sample. First results show (see Table 9 which gathers the wt% of all the samples) a great variability of this weight fraction for all processes. This variability is due to the master-batch, unfortunately this step is essential to safely manipulating particles for incorporation in the micro compounder. Samples presented are the extreme cases of wt%.



Figure 95: TGA curves of PMMA/silica-T-pd composites (Sample 2), determination of the silica weight percent

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
PMMA/Si-wd	0.73	0.91	0.94
PMMA/Si-pd	0.66	0.79	1.03
PMMA/Si-T-wd	0.72	0.80	1.04
PMMA/Si-T-pd	0.68	0.96	1.01

Table 9: Silica wt% in PMMA composites calculated from TGA results

V.2. <u>Rheological properties</u>

The linear viscoelastic properties of molten composites were measured as a function of frequencies from 100 rad/s to 0.01 rad/s; measurements at very low frequencies are of particular interest for the modelling since the interfacial effects are expected to be predominant. Nevertheless, these measurements are associated to very long experiments questioning thus the in situ polymer thermo-oxidative degradation during experiment [268]. Polymer stability has been checked at 1Hz at a prescribed strain (3%) during 60 min to ensure the non-degradation of PMMA. A strain scan was performed until 100% strain to assess the linear behavior of composite until 3% of applied strain.

As an example, Figure 96 presents the evolution of dynamic storage modulus versus frequencies for the PMMA/Si-wd composites (3 samples to ensure reproducibility) at 1% strain. Rheological response is perfectly shifted with the amount of silica. The lower response corresponds to the lower silica weight percent.



Figure 96: Linear viscoelasticity: variation of the dynamic storage versus frequencies: reproducibility for the PMMA/Si–wd composites

The weighted relaxation spectra $\tau H(\tau)$ versus relaxation time τ of the neat PMMA and PMMA/Si composites at 230°C (Figure 97) was obtained from Eqs. (1) and (2). As expected, PMMA depicts a single peak at 0.12 s, which is its characteristic relaxation time. For PMMA/Si-wd composites, two relaxation peaks are observed at about 0.2 s and after 100 s. The first peak corresponds to the relaxation of PMMA matrix while the second one (which is a slower process) corresponds to the relaxation of dispersed silica. This relaxation time could be reached from rheological experiments in the molten stage with imposed frequencies lower than 10^{-2} rad/s.



Figure 97: Weighted relaxation spectra for the neat PMMA and PMMA/Si-wd composites at 230°C.

The first relaxation time is slightly shifted to higher values with the incorporation of silica independently of its dispersion and functionalization. This means that the PMMA matrix is not chemically modified with the incorporation of silica: in average, its chains mobility

remains unchanged. SEC analyses were carried out to confirm this conclusion. Results show there is no structural change of PMMA after silica incorporation (average M_n =50000 g/mol).

V.3. <u>Mechanical testing</u>

Three samples of each material have been tested through uniaxial tensile tests. Results are presented in Figure 98. It seems that, in average, the global mechanical behavior (except the breakage) is the same for all the tested composites. The major difference is the elongation at break which is lower for the PMMA/Si-pd composites and higher for the PMMA/Si-T-wd composites. The addition of silica into PMMA leads to increase the strength and to lower the elongation at break (see Table 10), excepted for composites with embedded well-dispersed and functionalized silica. The value of standard deviations reflects the variability in the breaking response, attributed to material inhomogeneity.



Figure 98: Uniaxial tensile responses for PMMA and PMMA/Si composites

Stresses at break of PMMA and composites are presented in Table 10. These results reveal that finally if the sought properties are the improvement of the breakage, then the questioning on the functionalization interest arises. Indeed, according to the results and in view of the functionalization cost, it is ultimately more advantageous to manufactured composites with well-dispersed and unmodified silica particles instead of composites with poorly-dispersed and modified silica particles. On the other hand, it is clearly proved that composite with modified and well-dispersed silica embedded is the better case.

	Elongation at break (%)	Standard deviation	Stress at break (MPa)	Standard deviation
PMMA	4.33	0.32	65	1.6
PMMA/Si-wd	3.11	0.08	67	2.4
PMMA/Si-pd	2.65	0.09	62	0.0
PMMA/Si-T- wd	4.57	0.32	77	1.4
PMMA/Si-T-pd	3.67	0.25	70	2.2

Table 10: Elongation at break and stress at break for PMMA and PMMA/Si compositesVI. Modelling and discussion

VI.1. Matrix Behavior

As a first approximation, the global PMMA behavior is expected to follow an elastoviscoplastic evolution. The stress and strain represented in Figure 98 are part of tensorial stress and strain representation ε , σ . The plastic flow potential f is written as:

$$f = \sigma_{mises} - R_0 \tag{4}$$

where σ_{mises} is the Von Mises stress and R_0 is a material parameter.

The viscoplastic strain tensor is written with a Norton law:

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}} = (1-p)\dot{p}\boldsymbol{n}_{*}, \qquad \boldsymbol{n}_{*} = \frac{\partial\sigma_{mises}}{\partial\boldsymbol{\sigma}}, \qquad \dot{p} = \left(\frac{f}{K}\right)^{n}$$
(5)

where p is the effective plastic strain, n and K are material parameters. Bold letters refer to tensorial values.

The PMMA stress evaluation is shown in terms of scripts written in Matlab[®]. Equations (4-5) are implemented via an incremental formulation leading to the value of the uniaxial stress from strain tensor components values. Strains from uniaxial tensile tests are used as input in the modelling offering the possibility to compare experimental (PMMA in Figure 98) and numerical data.

A minimization algorithm based on Levenberg Marquard algorithm lead to a set of parameters (given in Table 11) that conduct to a good accordance between analytical and experimental stress/strain curve (Figure 99). The number of iterations and residue value are reported in Figure 99.

Silica		РММА		
E (GPa)	70	E (GPa)	3.2	
ν	0.3	ν	0.42	
		<i>n, K</i> (GPa.s)	0.7, 4.7	
		<i>R</i> ₀ (MPa)	17.3	

Table 11: Material parameters for PMMA and Silica



Figure 99: Modelling of PMMA, stress vs. strain curve

VI.2. <u>Predictive modelling of the composites</u>

Numerical simulations were carried out using FE software Zebulon, developed at Mines Paristech [269]. Material parameters associated to PMMA are listed in Table 11.

The silica particles are assumed to be isotropic elastic, with a global behavior fully describe through elastic data such as Young Modulus and Poisson's ratio (Table 11, values extracted from literature [207]).

VI.2.1. Perfect interface matrix/filler

The interface between matrix and fillers is firstly assumed to be perfect (assuming a continuous displacement through the interface) and properties of phases are described through the set of parameters given in Table 11. As the PMMA properties are not such impacted by the fillers (see section 3.2), it was assumed that the properties of PMMA matrix into the composite are similar to those of neat PMMA.

An example of 3D structure (generated via DIGIMAT software), in which silica fillers are spherical, monodispersed and well dispersed into the matrix is given in Figure 100. Mesh microstructure and boundary conditions are given in this figure. The size of the representative elementary volume (REV) and the number of elements correspond to minimal values leading to a convergent stress/strain numerical data.



Figure 100: Digimat microstructure and boundary conditions

Comparison between numerical and experiments is given in Figure 101 for PMMA/Si composite. As a first result, input materials parameters lead to a prediction similar to the one of neat PMMA. This means that the amount of silica (1%wt) is numerically insufficient to enhance PMMA mechanical properties. However, an enhancement of PMMA properties is experimentally observed, as shows the PMMA/Si-T-wd curve. It is already well known that classical micromechanical models are not able to describe mechanical response of nanocomposites. These models do not consider the interactions between filler and matrix at their interface. For nanocomposites, the mechanical property enhancement not only depends on constituent properties, constituent volume fraction, inclusion shapes or orientation and state of dispersion, but also on the interaction between the filler and the matrix. The existence of an interphase between the nanofillers and the matrix is widely accepted [43], [54]. This interphase is a transition region of nanometric to micrometric size, where the mechanical and physical properties change from the properties of filler to the properties of the matrix. To extend their applicability to nanocomposites, analytical models were improved to consider coated inclusions [122], [256], [265], [266], [270]. Even if in this work, silica diameter size is upper than classical nanoparticles, this nanosize effect is experimentally observed.



Figure 101: Finite element modelling of PMMA/Si composite

VI.2.2. Existence of an interphase matrix/filler

VI.2.2.1. Single filler modelling

The modelling can be an acceptable technique to consider the interphase in polymer composites without any specific and practical method for evaluation of interfacial properties. So far, nanocomposite structure has been simply regarded as a three phase multi-inclusions based on the continuum model. The modified polymer region surrounding the particles is considered as an independent material that differs from PMMA and silica materials. The choice in this article is to fix the interphase thickness e_{inter} and to fit its elastic properties. In this interphase, the polymer molecular mobility is assumed to be modified by the particle independently of its functionalization. The interphase thickness is arbitrary fixed to particle size diameter as in [134]–[137], corresponding to 13% in volume of the REV. Two cases are considered (Figure 102):

• perfect continuous interface between silica/interphase and matrix/interphase (functionalized silica case).

• decohesive interface between silica and interphase but continuous interface between matrix and interphase : in this case a Cristfield debonding model, suitable to describe interface debonding, is used [271]. This model is described through a scalar variable λ which characterizes the relative crack opening between matrix and fillers:

$$\lambda = \frac{1}{\eta} \frac{\langle \kappa \rangle}{1 + \langle \kappa \rangle}, \ \kappa = \sqrt{\left(\frac{\langle u_n \rangle}{u_{0n}}\right)^2 + \left(\frac{\langle u_t \rangle}{u_{0t}}\right)^2} - 1, \eta = 1 - \frac{u_{0n}}{\delta_n} = 1 - \frac{u_{0t}}{\delta_t}$$

where $\langle . \rangle$ holds for the positive value of the quantity. With respect to the interface normal \mathbf{n} , $u_n = \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}$ and $\mathbf{u}_t = \mathbf{u} - u_n \mathbf{n}$ denote, respectively, the normal and shear opening displacements and δ_n , δ_t the corresponding maximum allowable values of their norms. The parameters u_{0n} , u_{0t} denote repectively the opening displacements corresponding to the maximum cohesive traction of the normal and shear components. λ increases from 0 (no damage) to 1 (for a broken element). λ_{max} is the maximum value reached by λ . The normal and shear components of the cohesive traction $\mathbf{T} = T_n \mathbf{n} + \mathbf{T}_t$ are defined by:

$$T_n = \frac{u_n}{u_{0n}} F(\lambda_{max}), T_t = \alpha \frac{u_t}{u_{0t}} F(\lambda_{max}), F(\lambda) = \sigma_{max}(1-\lambda)$$

with α a constant representing the relative magnitude of $||\mathbf{T}_t||$ with respect to T_n , and σ_{max} the maximum stress allowable by the element. For the compressive case

$$T_n = \alpha_c \frac{u_n}{u_{0n}} F(0)$$

with α_c a penalization factor.

 $(\sigma_{max}, u_{0n}, u_{0t}, \delta_n, \delta_t, \alpha, \alpha_c)$ parameters are chosen arbitrarily to model a weak interface $(\sigma_{max} = 0, \text{Figure 102}).$



Figure 102: Interphase modelling for PMMA/Si model composite

SEM micrographs in Figure 103 confirm the previous consideration. The weaknesses areas for the PMMA with pristine silica (Figure 103 (a)) are in the vicinity of the particle in the interphase (decohesive interface). Black holes, refer to eroded particles, are much more present for pristine silica. In the case of PMMA with functionalized silica (Figure 103 (b)), interface between interphase and silica seems to be continuous.



Figure 103: Micrographs of a) PMMA/pristine silica and b) PMMA/functionalized silica composites

In a first modelling, a single particle in a PMMA REV is considered: an axisymmetric assumption is supposed and only $\frac{1}{4}$ of structure is represented (see Figure 104). The cylinder length and radius are chosen to maintain the effective weight percent to 1%. Regarding the low weight fraction of silica, if silica is well dispersed into the matrix, it seems reasonable to consider that fillers do not interact with each other. This assumption will be validated in the latest section. In this simulation displacement continuity is assumed at the interface silica/interphase/PMMA. The REV is subjected to a top displacement value of εL , where L is the square length of the REV.

The numerical stress response which corresponds to the average Von Mises Stresses of the REV elements will be compared to experimental stress recorded during the tensile test performed on PMMA/Si-T-wd composites. For this composite, the adhesion silica/PMMA is assumed to be improved by the functionalization in comparison with pristine silica justifying the comparison with a modeling based on perfect continuous interface between silica/interphase and matrix/interphase. The elastic interphase properties are fixed from the better correspondence between the experimental and numerical stresses.

The optimization procedure quickly converges towards to a Young modulus of 5.6 GPa and a Poisson ratio of 0.42 for the interphase area. These latest elastic values could be reached if the molecular weight (M_w) of the matrix is modified in the vicinity of the fillers. The effect of the polymer molecular weight has been already observed by some authors (for example an increase of about 2 for the young modulus as M_w is divided by 10 [272]).



Figure 104: Representative elementary volume and boundary conditions for the finite elements computation.

The corresponding macroscopic response is presented in Figure 105, namely "one element simulation (perfect interface)". A thinner interphase would have conduct to higher value for Young modulus [44].

The model well reproduced the experimental stress/strain response until 3% of strain. After that the modelling overestimates experiments (Figure 105). A damageable behavior of the interphase area would be more convenient to obtain a better fit.

From this REV, a second simulation is performed for comparison with a decohesive interface between silica and interphase. This simulation will be helpful to understand the impact of functionalization of fillers. The stress/strain response is given in Figure 105 called "one element simulation (decohesive interface)". The level of macroscopic stress is almost unaffected by the quality of silica/PMMA interface. This observation is in accordance with experiments for which ultimate properties are mainly impacted by the functionalization.



Figure 105: Uniaxial tensile responses for the PMMA/Si composites: comparison between experiments and simulations

The previous modelling was performed on a perfect composite for which the silica weight ratio was fixed to 1wt%. The reality is that weight fraction is variable (see section 3.1). The numerical simulation enables to evaluate the impact of this weight variation. The simulations results are presented in Figure 106 for various weight ratios (from 0.64 to 1.09 wt%). Numerical responses are strongly affected by the weight fractions and the experimental results are framed by these responses.



Figure 106: Numerical uniaxial tensile responses for the PMMA/Si composites (one filler): comparison between several fills rates

As an example, Von Mises stress cartography is given in Figure 107 for both configurations (continuous and decohesive) at a step of the simulation corresponding to 3.1% of applied strain. This latest value is chosen from experimental data of Table 10 as; it corresponds to the minimal ultimate strain between PMMA/Si-T-wd and PMMA/Si-wd. The stress field in the interphase is very different depending on the simulations, as it corresponds to a multi axial stress field. The Von Mises stress is mainly concentrated in the silica and above the silica in the continuous case while stress concentration are more located in the interphase and matrix areas in the decohesive case. According to the observe cumulative frequency associated to these stress cartographies in both cases (Figure 108(a)), the cumulative number of elements that have reached or exceeding critical Von Mises stresses values (up to $\sigma_u = 65MPa$) is higher in the PMMA area (54%) in comparison with the interphase area (20%). Moreover in the PMMA area the decohesive simulation leads to increase the number of elements with a high level of Von Mises stress even if this difference appears far from σ_{μ} thus questioning the modeling validity within this stress range. This observation could explain the lower value of ultimate strain for the non-functionalized composite, even if the level of stress inside PMMA matrix exceeds the experimental ultimate stress and strain that PMMA can undergo. This conclusion is confirmed by the cumulative plastic strain plotted as a histogram in Figure 108(b). Even if the average value of effective plastic strain is almost the same, in the decohesive simulation the value reached is much higher in comparison with the continuous interface thereby justifying a premature breakage of the non-functionalized composites.



Figure 107: Von Mises stress cartography for a continuous interface (a) and a decohesive interface (b) corresponding to 3.1% of macroscopic strain



Figure 108: Cumulative frequency of Von Mises stresses of finite elements in the interphase and PMMA area (a) Frequency of effective plastic strain of finite elements in PMMA area (b) corresponding to 3.1% of macroscopic strain

VI.2.2.2. Multi fillers modelling to consider dispersion

The influence of fillers/matrix affinity has been studied in the previous part. The impact of silica dispersion is the key point of this part. Two kinds of microstructures have been generated via DIGIMAT software: the first one is related to a well dispersed particles configuration and the second one is an agglomerated particles configuration (Figure 109). Microstructures were generated four times to ensure the reproducibility depending on the particle positions. For each formulation the interface silica/interphase is considered

continuous and the interphase properties are those defined in the previous part. These new simulations enable a comparison between PMMA/Si-T-wd and PMMA/Si-T-pd.



Figure 109: PMMA/Si composites: two model microstructures (a) well-dispersed and (b) poorly-dispersed

Results of modelling are presented in Figure 110. The agglomerated microstructure leads to a slightly higher macroscopic response possibly due to trapped matrix which does not contribute to the global macroscopic composite response [43]. Nevertheless considering the low weight ratio, the influence of dispersion is not significant, beside ultimate properties as already presented by Peng et al [129]. Regarding the ultimate properties (Table 10), the elongation at break is higher for the composite with well dispersed particles, functionalized or not. This is in agreement with the previous local REV observations (Figure 108): even if the macroscopic response is quite the same, the local levels of stress responses in both REV are fundamentally different. For the poorly dispersed composites, the decrease of the interparticular distance lead to enhance the level of triaxiality, assumed potential damage source.



Figure 110: Uniaxial tensile responses for the PMMA/Si composites: influence of silica dispersion

VII. Conclusions

Mechanical properties of PMMA based composites were studied in this work. Experiments (uniaxial tensile tests) were carried out on PMMA and PMMA filled with 1% by weight of silica particles. Silica particles surface was for some cases functionalized with PMMA chains. Dispersion state of silica into the matrix is controlled via two different procedures. At first, global measured values (load during the test) lead, for the neat PMMA, to a set of mechanical parameters describing an elastoplastic model that well reproduce the experimental stress/strain curve. Knowing the fillers mechanical properties, PMMA/ silica is considered as a three phase composite (Matrix/fillers/interphase) as the matrix is supposed to be modified in the vicinity of the silica. The use of a cohesive model zone at the interface Interphase/Silica enables the consideration of silica functionalization. A FE modelling is used both to predict composites behavior and to understand the damage micromechanisms involved during a uniaxial tensile test. Several conclusions can be drawn from this study:

- Experimentally, even if our filler is not strictly speaking a nanofiller, the "nano effect" is observable for a low level of incorporation where both Young modulus and yield stress are improved, leading to introduce in the modeling an interphase area stiffer than the matrix,
- 2. Numerically, the overall properties (excepted the breakage) are not sensitive to fillers functionalization nor to their dispersion,
- Regarding the ultimate properties, composites follow this classification: poorly dispersed and pristine silica < well dispersed and pristine silica < poorly dispersed and functionalized silica < well dispersed and functionalized silica.

For pristine or modified silica particles a careful dispersion protocol is required to obtain an improvement of mechanical properties. Even if the surface modification of silica, which increases the compatibility with the polymer matrix, gives better mechanical properties, according to this study, a careful dispersion protocol seems to be advantageous when the functionalization cannot be envisaged.

Acknowledgements

This work was supported by the GDR Polynano and IMT mines Alès. The authors would like to thank Dr. Claire Negrell for the SEC analyses and Jean-Claude Roux for the scanning electronic microscopy micrographs.

BILAN CHAPITRE 5

Nous avons privilégié dans cette étude une modélisation par éléments finis, technique nous permettant d'avoir plus de libertés quant à la prise en compte d'une part de la microstructure du composite et d'autre part du comportement de chacune des phases (élastique et/ou non-linéaire) en vue d'une meilleure compréhension des phénomènes locaux à l'origine du comportement mécanique observé (élasticité, post-élasticité). Dans un premier temps une simulation numérique sur un composite modèle a été effectuée montrant que pour un taux de renfort de 1% en masse de silice, la réponse contrainte/déformation obtenue lors d'un essai de traction avant rupture était comparable à celle obtenue pour la matrice seule (large sous-estimation). Cette étude préalable montre que même avec des particules submicroniques un « effet nano » est visible sur ce type de composite. Cet effet est par ailleurs obtenu, quel que soit l'état de dispersion de la charge dans la matrice, que la charge soit traitée ou non. Il est par ailleurs indispensable de vérifier le pourcentage massique réel des charges incorporées, puisque c'est un paramètre clé de la modélisation.

Afin de traduire cet « effet nano » nous avons privilégié la prise en compte d'une interphase supplémentaire dont les propriétés se situent entre celles de la matrice et celles des charges. La présence de cette interphase permet de justifier l'augmentation des propriétés mécaniques des composites (avant la rupture) malgré le faible taux de renfort.

Cette étude numérique montre que l'état de dispersion impacte majoritairement les propriétés à la rupture des composites, que les charges soient traitées ou non. En effet ce sont les contraintes et les déformations locales, très différentes suivant les microstructures, qui sont responsables de la rupture des composites.

Un classement des contraintes à la rupture a été effectué comme suit : silice mal dispersée non fonctionnalisée < silice bien dispersée non fonctionnalisée \approx silice mal dispersée et fonctionnalisée < silice bien dispersée et fonctionnalisée. Ces résultats indiquent qu'entre un composite avec des silices bien dispersées non fonctionnalisées et un composite avec des silices mal dispersées et fonctionnalisées, les propriétés à rupture sont sensiblement égales. C'est pourquoi, il ressort de cette étude que suivant l'application visée on ne va pas utiliser

la même stratégie. En effet, la fonctionnalisation demande un savoir-faire et des moyens financiers importants, et donc, dans certain cas une « simple » dispersion des particules peut suffire à l'obtention de matériaux ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'origine de l'étude présentée dans ce manuscrit est le fruit de la rencontre entre plusieurs domaines de recherche. Les travaux réalisés vont de la synthèse chimique à la modélisation en passant par la caractérisation physico-chimique de nanoparticules, la maîtrise de procédés de mise en œuvre et la caractérisation des nanocomposites polymères renforcés, par exemple, par des particules de silice ou de graphène multicouches. L'objectif global de la thèse est la compréhension des phénomènes locaux mis en jeu influençant les propriétés macroscopiques des composites, et plus particulièrement les propriétés mécaniques. Une attention toute particulière a été portée sur la maîtrise du procédé de mise en œuvre, la caractérisation et le contrôle de la dispersion/distribution des particules tout au long de la chaîne d'élaboration des matériaux.

La littérature a révélé un intérêt scientifique incontestable concernant l'étude et l'obtention de nanocomposites. Cependant, les difficultés d'observation des phénomènes agissant à cette échelle et la maitrise des procédés de mise en œuvre restent un verrou scientifique pour l'industrialisation à grande échelle de ces matériaux. De nombreuses études ont rapporté l'amélioration des propriétés (mécaniques, thermiques ou autres) des polymères par l'incorporation de nanoparticules, sous réserve de la maitrise de plusieurs paramètres clés. Deux d'entre eux ont particulièrement retenu notre attention : la dispersion/distribution des charges et l'effet de taille des particules dans une matrice.

Une des premières problématiques de cette thèse a été la **maitrise du procédé de mise en œuvre** pour la dispersion des nanoparticules et de la **mise en forme des nanocomposites**. Pour cela, un protocole de dispersion d'ultra-sons a été optimisé via deux techniques différentes. La caractérisation par granulométrie laser couplée avec la microscopie électronique à balayage a permis de quantifier et qualifier différents états de dispersion. Le premier procédé utilisé dans cette étude a été la dispersion des particules de silice ou de graphène via un bain à ultra-son. Il a été rapidement mis en évidence que cette méthode

était insuffisante pour disperser des particules de taille submicronique ou nanométrique. Au vu de ces résultats, nous nous sommes orientés vers un second procédé utilisant une sonde à ultra-sons. La différence entre ces deux techniques réside dans la localisation des ultrasons qui sont soit directement dans le mélange dans le cas de la sonde soit dans un bain dans lequel est placé le bécher contenant le mélange. Dans le cas de la silice, nous avons montré, comme attendu, que plus la taille de la particule est petite, plus le temps d'ultrasons nécessaire à sa dispersion est élevé (5,5 fois plus de temps d'ultra-sons pour disperser une silice de 140nm par rapport à une silice de 470nm), ceci pouvant s'expliquer par les fortes interactions dues à des surfaces spécifiques plus importantes (augmentation de 230% dans cette étude). Les protocoles, développés avec la sonde à ultra-sons, nous ont permis d'obtenir des dispersions de particules unitaires de silice quelle que soit leur taille. Ce procédé de dispersion a pu être appliqué dans le cadre de projets parallèles au sein du laboratoire à différentes natures de particules (noir de carbone, nanodiamants, nanoparticules d'argent...) et a montré son efficacité. A l'issue de cette étape, il est apparu qu'une maitrise en amont du procédé d'élaboration de la dispersion des charges, était une bonne solution quand le procédé de mise en œuvre utilisé ne génère pas suffisamment de cisaillement pour les disperser in-situ. Cette maitrise permet, par exemple, de ne pas nécessairement fonctionnaliser les charges pour obtenir l'état de dispersion/distribution souhaité. Cependant, d'après la littérature, la fonctionnalisation est couramment utilisée pour améliorer l'affinité renfort/matrice et de fait faciliter leurs dispersion/distribution ou éviter la ré-agglomération et ainsi améliorer les propriétés mécaniques. Il est également rapporté que dans le cas des nanotubes de carbones les ultra-sons entrainent une dégradation des feuillets de graphène.

Différents protocoles de fonctionnalisation, pour les différentes particules utilisées dans cette étude, ont été réalisés. La première méthode consiste à la fonctionnalisation des particules de graphène multicouches. Nous avons voulu développer dans cette partie, un protocole facilement réalisable et transposable à différents types de matrice, pouvant conduire à l'amélioration des propriétés mécaniques. Pour cela, trois matrices thermoplastiques (PMMA, PS et EVA) ont été choisies. La fonctionnalisation développée passe par la formation de liaisons covalentes avec les particules qui ont été dans un premier temps oxydées (que l'on appelle GO). Plusieurs caractérisations ont confirmé l'efficacité de

ce traitement de surface, telles que l'ATG, la Py-GC/MS ou l'analyse de la stabilité des particules en suspension. Sachant qu'initialement ce type de renfort présente des difficultés de dispersion dans les milieux organiques leur fonctionnalisation permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives. La suite de l'étude s'est focalisée sur deux traitements de surface de particule de silice synthétisée. Ces deux protocoles ont été développés au laboratoire afin de comparer deux « types » de traitement de surface ainsi que leurs effets sur les propriétés mécaniques des matériaux PMMA/silice. La première fonctionnalisation a permis de greffer des chaines de PMMA linéaires à la surface des particules, alors que la seconde stratégie a été de greffer des chaines de PMMA sous forme de boucles. La comparaison de ces deux traitements a montré que le premier conduisait à des allongements à la rupture supérieurs à ceux obtenus avec le second. Si nous nous focalisons sur la dispersion des particules, nous avons constaté que la fonctionnalisation conduisait à une dispersion des ultra-sons même sur des particules non traitées. Ceci met en lumière l'intérêt du procédé de mise en œuvre en ce qui concerne la dispersion des particules de silice.

Dans la dernière partie de ce travail, la modélisation numérique avait pour objectif de comprendre et prédire le comportement mécanique des nanocomposites PMMA/Silices. La compréhension des phénomènes nano et microscopiques mis en jeu lors d'un essai de traction nous a permis de mettre en évidence l'importance de la prise en compte dans les modèles numériques des comportements présents aux interphases particules/matrice et particules/particules. La présence d'une interphase (cohésive ou décohésive) nous a permis de justifier de l'augmentation des propriétés mécaniques (18% de la contrainte seuil) des matériaux, augmentation observée indépendamment de l'état de dispersion/distribution des charges ou de leur fonctionnalisation, et ce, malgré le faible taux (1%m) d'incorporation des particules. Un « effet nano » a donc pu être mis en évidence dans cette étude. Pour ce type de composite, il a aussi été prouvé que, majoritairement, ce sont les propriétés à rupture des composites qui sont sensibles à la distribution/dispersion des particules ainsi qu'à leur fonctionnalisation. Une analyse statistique par la théorie de Weibull a permis de conduire aux résultats suivant : les matériaux les plus performants d'un point de vue propriétés ultimes sont les composites comprenant des charges bien dispersées et fonctionnalisées (σ_b =77MPa, ϵ_b =4,6%). De plus, les composites avec des charges bien

dispersées et ceux comprenant des charges mal dispersées mais traitées se comportent de manières quasiment équivalentes. Dans ce contexte, on retrouve des résultats cohérents où les petites charges sont les plus intéressantes si toutefois elles sont bien dispersées et distribuées.

Les différents résultats obtenus sont très encourageants et permettent d'ouvrir de nombreuses perspectives.

D'un point de vue académique, il serait intéressant de confirmer l'effet de taille observé sur le composite PMMA/Silice, en travaillant sur des composites modèles incluant des silices couvrant une plus large gamme de tailles (du micro au nanoscopique). Des outils de caractérisation performants doivent être envisagés pour caractériser l'interphase dans le cas des charges à « effet nano ». Une des techniques pouvant permettre de répondre à cette problématique serait l'AFM. Cette dernière peut être couplée à différentes analyses afin de déterminer l'épaisseur de l'interphase par des mesures de température de transition vitreuse, ou le changement chimique de cette dernière grâce à une analyse IRTF (µFTIR ou AFM-IR). Les résultats encourageants obtenus pour les composites à base de graphène doivent être complétés, par exemple, en se concentrant sur l'impact de la fonctionnalisation sur les propriétés mécaniques.

Toute la méthodologie développée au cours de ce travail de thèse est le début d'une étude plus large qui pourra être mise en application dans différentes matrices, qu'elles soient thermoplastique, thermodurcissable ou élastomère et renforcées de particules de nature différentes (oxydes, métalliques ou carbonées).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- D. Pinto, L. Bernardo, A. Amaro, and S. Lopes, "Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Using Alumina as Reinforcement - A Review," Journal of Nano Research, vol. 30, pp. 9–38, 2015.
- [2] A. M. Amaro, L. Bernardo, D. G. Pinto, S. Lopes, J. Rodrigues, and C. S. Louro, "Effect of irregular shaped nanoalumina on the enhancement of mechanical properties of epoxy resin nanocomposites using DDM as hardener," Composites Part B, vol. 84, pp. 17–24, 2016.
- [3] H. W. Wang, H. W. Zhou, R. D. Peng, and L. Mishnaevsky, "Nanoreinforced polymer composites: 3D FEM modeling with effective interface concept," Composites Science and Technology., vol. 71, no. 7, pp. 980–988, 2011.
- P. B. Messersmith, E. P. Giannelis, "Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites," Chemistry of Materials, vol.6, pp. 1719–1725, 1994.
- [5] E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", Advanced Materials, vol.8, no. 1, pp. 29–35, 1996.
- [6] G. Allegra, G. Raos, and M. Vacatello, "Theories and simulations of polymer-based nanocomposites : From chain statistics to reinforcement," Progress in Polymer Science, vol. 33, pp. 683–731, 2008.
- [7] M. Rallini, M. Natali, M. Monti, J. M. Kenny, and L. Torre, "Effect of alumina nanoparticles on the thermal properties of carbon fibre-reinforced composites" Fire and Materials, vol.38, pp. 339–355, 2014.
- [8] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, "Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid" Journal of Materials Research, vol.8, No. 5, pp. 1185–1189, 1993.
- [9] B. Hervé-Bazin, "Les nanoparticules. Un enjeu majeur pour la santé au travail ?" EDP Sciences, 2007.
- [10] M. Ö. Seydibeyoğlu, K. Oksman, "Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose", Composites and Science Technology, vol. 68, pp. 908–914, 2007.
- [11] M. Sternitzke, B. Derby, R. J. Brook, "Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites by Hybrid Polymer/Powder Processing : Microstructures and Mechanical Properties" Journal of the American Ceramic Society, vol. 81, No. 1, pp. 41–48, 1998.
- [12] L. L. Beecroft and C. K. Ober, "Novel ceramic particle synthesis for optical applications: Dispersion polymerized preceramic polymers as size templates for fine ceramic powders," Advanced Materials, vol. 7, No. 12, pp. 1009– 1012, 1995.
- [13] R.A. Andrievski, A.M. Glezer, "Size effects in properties of nanomaterials," Scripta Materiala, vol. 44, pp. 1621– 1624, 2001.
- [14] C-A. Naudin, C. Clozza, "Charges", Techniques de l'ingénieur, 1987.
- [15] H-H. Kausch, N.Heymans, C.J. Plummer, P.Decroly, "Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques", Traité des Matériaux, vol.14, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001.
- [16] A. S. Blivi, F. Benhui, J. Bai, D. Kondo, F. Bédoui, "Experimental evidence of size effect in nano-reinforced polymers: Case of silica reinforced PMMA," Polymer Testing, vol. 56, pp. 337–343, 2016.
- [17] Z. Yu, B. Li, J. Chu, P. Zhang, "Silica in situ enhanced PVA/chitosan biodegradable films for food packages" Carbohydrate Polymers, vol. 184, pp. 214–220, 2018.
- [18] F. Chen, G. Hableel, E. R. Zhao, J. V. Jokerst, "Multifunctional Nanomedicine with Silica: Role of Silica in Nanoparticles for Theranostic, Imaging, and Drug Monitoring" Journal of Colloid and Interface Science, vol. 521, pp. 261-279, 2018.

- [19] K. Song, "Progress in Rubber Nanocomposites" Woodhead Publishing series No.75, 2017.
- [20] S. A. Mirmohammadi, S. Sadjadi, N. Bahri-Laleh, "Electrical and Electromagnetic Properties of CNT/Polymer Composites," Carbon Nanotube-Reinforced Polymers, Chapter 10, pp. 233–258, 2018.
- [21] A. Pantano, "Mechanical Properties of CNT/Polymer," Carbon Nanotube-Reinforced Polymers, Chapter 9, pp. 201– 232, 2018.
- [22] Y. Cui, S. I. Kundalwal, S. Kumar, "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites," Carbon, vol. 98, pp. 313–333, 2016.
- [23] D. A. Steenkamer, J. L. Sullivan, "On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material," Composites Part B, vol. 29B, pp. 745–752, 1998.
- [24] S. K. K. Nikolaos, D. Alexopoulos, Z. Paragkamian, Philippe Poulin, "Fracture related mechanical properties of low and high graphene reinforcement of epoxy nanocomposites," Composites Science and Technology, vol. 150, pp. 194–204, 2017.
- [25] Y. Li, S. Wang, Q. Wang, M. Xing, "A comparison study on mechanical properties of polymer composites reinforced by carbon nanotubes and graphene sheet," Composites Part B , vol. 133, pp. 35-41, 2017.
- [26] K. Majeed, M.A.A. AlMaadeed, M.M. Zagho, "Comparison of the effect of carbon, halloysite and titania nanotubes on the mechanical and thermal properties of LDPE based nanocomposite films" Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 26, pp. 428-435, 2017.
- [27] B. Wetzel, F. Haupert, M. Q. Zhang, "Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance" Composites Science and Technology, vol. 63, no. 14, pp. 2055–2067, 2003.
- [28] Z. Tadmor and C. G. Gogos, "Principles of Polymer Processing", Wiley, 2nd ed., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [29] F. Vincent, "Mécanismes de dispersion de suspensions concentrées de silices nanométriques dans un élastomère : impact de la stratégie de mélange sur l'efficacité et la cinétique de dispersion", Thèse de doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, 2011.
- [30] E. M. Dannenberg, "Carbon Black Dispersion and Reinforcement", Industrial and Engineering Chemistry, vol. 44, No. 4, pp. 813–818, 1952.
- [31] A. R. Payne, "Effect of dispersion on the dynamic properties of filler-loaded rubbers", Journal of Applied Polymer Science, vol. 9, pp. 2273–2284, 1965.
- [32] I. Boudimbou, "Mécanismes élémentaires de dispersion de charges de silice dans une matrice élastomère", Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2011.
- [33] A. Golbang, M. H. N. Famili, M.M.M. Shirvan, "A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites", Composites Science and Technology, vol. 145, pp. 181–186, 2017.
- [34] J-B. Donnet, R.C. Bansal, M-J. Wang, "Carbon Black", Marcel Dekker, 2nd ed., New-York, 1993
- [35] Y. Zare, "Study of nanoparticles aggregation/agglomeration in polymer particulate nanocomposites by mechanical properties," Composites Part A, vol. 84, pp. 158–164, 2016.
- [36] Y. Zare, K. Y. Rhee, D. Hui, "Influences of nanoparticles aggregation/agglomeration on the interfacial/interphase and tensile properties of nanocomposites," Composites Part B, vol. 122, pp. 41–46, 2017.
- [37] A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S. K. Kumar, and A. Kidane, "Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites," Polymer Testing, vol. 57, pp. 101–106, 2017.
- [38] S. Balos, B. Pilic, D. Markovic, J. Pavlicevic, and O. Luzanin, "Poly(methyl-methacrylate) nanocomposites with low

silica addition", Journal of Prosthetic Dentistry, vol. 111, No. 4, pp. 327-334, 2014.

- [39] Z. Tu, J. Wang, C. Yu, H. Xiao, T. Jiang, Y. Yang, D. Shi, Y-W. Mai, R.K.Y. Li, "A facile approach for preparation of polystyrene/graphene nanocomposites with ultra-low percolation threshold through an electrostatic assembly process", Composites Science and Technology, vol. 134, pp. 49–56, 2016.
- [40] R. Balasubramaniyan, V. H. Pham, J. Jang, S. H. Hur, and J. S. Chung, "A one pot solution blending method for highly conductive poly(methyl methacrylate)-highly reduced graphene nanocomposites", Electronic Material Letter, vol. 9, No. 6, pp. 837–839, 2013.
- [41] X-L. Xie, Y. Mai, X-P. Zhou, "Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: A review", Materials Science and Engineering, R 49, pp. 89–112, 2005.
- [42] J. Feng, S. R. Venna, D. P. Hopkinson, "Interactions at the interface of polymer matrix- filler particle composites", Polymer, vol. 103, pp. 189–195, 2016.
- [43] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, J. Varlet, "Nanofillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6", Polymer, vol. 42, pp. 8759–8768, 2001.
- [44] Y. Zare, "A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles", Polymer, vol. 72, pp. 93–97, 2015.
- [45] J. S. Smith, D. Bedrov, G. D. Smith, "A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite", Composites Science and Technology, vol. 63, No. 11, pp. 1599–1605, 2003.
- [46] S. Boutaleb, F. Zaïri, A. Mesbah, M. Naït-Abdelaziz, J. M. Gloaguen, T. Boukharouba, J. M. Lefebvre, "Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites", International Journal of Solids and Structures, vol. 46, No. 7–8, pp. 1716–1726, 2009.
- [47] A. Adnan, C. T. Sun, H. Mahfuz, "A molecular dynamics simulation study to investigate the effect of filler size on elastic properties of polymer nanocomposites", Composites Science and Technology, vol. 67, No. 3–4, pp. 348–356, 2007.
- [48] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J. Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J. L. Putaux, A. Zaoui, "Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites", Materials Science and Engineering: A, vol. 381, No. 1–2, pp. 320–330, 2004.
- [49] D. Fragiadakis, L. Bokobza, P. Pissis, "Dynamics near the filler surface in natural rubber-silica nanocomposites", Polymer, vol. 52, No. 14, pp. 3175–3182, 2011.
- [50] F. V. Ferreira, W. Francisco, B. R. C. Menezes, F. S. Brito, A. S. Coutinho, L. S. Cividanes, A. R. Coutinho, and G. P. Thim, "Correlation of surface treatment, dispersion and mechanical properties of HDPE/CNT nanocomposites", Applied Surface Science, vol. 389, pp. 921–929, 2016.
- [51] M. Mortezaei, M. H. N. Famili, and M. Kokabi, "The role of interfacial interactions on the glass-transition and viscoelastic properties of silica/polystyrene nanocomposite", Composites Science and. Technology, vol. 71, No. 8, pp. 1039–1045, 2011.
- [52] W.K. Goertzen, M.R. Kessler, "Dynamic mechanical analysis of fumed silica/cyanate ester nanocomposites," Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 39, No. 5, pp. 761–768, 2008.
- [53] A. Sargsyan, A. Tonoyan, S. Davtyan, C. Schick, "The amount of immobilized polymer in PMMA SiO2 nanocomposites determined from calorimetric data", European Polymer Journal, vol. 43, pp. 3113–3127, 2007.
- [54] Y. Zare, "Assumption of interphase properties in classical Christensen Lo model for Young's modulus of polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles", Royal Society of Chemistry Advances, vol. 5, pp. 95532– 95538, 2015.
- [55] L. Gong, I. A. Kinloch, R. J. Young, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, "Interfacial stress transfer in a graphene

monolayer nanocomposite", Advanced Materials, vol. 22, pp. 2694–2697, 2010.

- [56] C. Vallés, A. M. Abdelkader, R. J. Young, I. A. Kinloch, "The effect of flake diameter on the reinforcement of fewlayer graphene–PMMA composites", Composites Science and Technolology, vol. 111, pp. 17–22, 2015.
- [57] B. Mortazavi, J. Bardon, S. Ahzi, "Interphase effect on the elastic and thermal conductivity response of polymer nanocomposite materials: 3D finite element study", Computational Materials Science, vol. 69, pp. 100–106, 2013.
- [58] H. Liu, L. C. Brinson, "Reinforcing efficiency of nanoparticles: A simple comparison for polymer nanocomposites", Composites Science and Technology, vol. 68, pp. 1502–1512, 2008.
- [59] M. Feldmann, H.-P. Heim, J.-C. Zarges, "Influence of the process parameters on the mechanical properties of engineering biocomposites using a twin-screw extruder", Composites: Part A, vol. 83, pp. 113–119, 2016.
- [60] M. Feldmann, "The effects of the injection moulding temperature on the mechanical properties and morphology of polypropylene man-made cellulose fibre composites", Composites: Part A, vol. 87, pp. 146–152, 2016.
- [61] Thermo-Fisher, "Extrusion à chaud." [Online]. Available: https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/industrial/pharma-biopharma/drug-formulation-manufacturing/hotmelt-extrusion.html#. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [62] A.P. Mathew, A. Chakraborty, K. Oksman, M. Sain, "The Structure and Mechanical Properties of Cellulose Nanocomposites Prepared by Twin Screw Extrusion", Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, Cellulose Nanocomposites, Chapter 9, pp. 114–131, 2006.
- [63] G.R. Kasaliwal, S. Pegel, A. Göldel, P. Pötschke, G. Heinrich,"Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate" Polymer, vol. 51, No.12, pp 2708-2720, 2010.
- [64] TIAG Industrie, "Injection." [Online]. Available: http://www.tiag-industries.com/. [Accessed: 21-Dec-2017].
- [65] P. C. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, J. K. Kim, "Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review", Composites: Part A, vol. 41, pp. 1345–1367, 2010.
- [66] A. Jiménez-Suárez, M. Campo, M. Sánchez, C. Romón, A. Urena, "Dispersion of carbon nanofibres in a low viscosity resin by calendering process to manufacture multiscale composites by VARIM", Composites Part B: Engineering, vol. 43, No. 8, pp. 3104–3113, 2012.
- [67] M. Biron, "Propriétés des thermoplastiques: Tableaux comparatifs," Techniques de l'ingénieur, 2014.
- [68] J.D. Van Der Waals, "On the continuity of the gaseous and liquid states," in Studies in statistical mechanics, Amsterdam ; Oxford : North-Holland, 1873.
- [69] J. N. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", 3rd ed., Academic Press, Cambridge, 2011.
- [70] H. C. Hamaker, "The London-Van Ver Waals attraction between spherical particles," Physica, vol. 4, No. 10, pp. 1058–1072, 1937.
- [71] V. A. Parsegian, "Van der Waals Forces: a handbook for biologists, chemists, engineers, and physicists", Cambridge University Press, New York, 2006.
- [72] A. J. Bard, L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications", Wiley, 2nd ed., Austin, 2001.
- [73] H. Ohshima, "Interaction of colloidal particles", Colloid and Interface Science in Pharmaceutical Research and Development, Chapter 1,Elsiever, Tokyo, 2014.
- [74] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, "Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete," Journal of American Ceramic. Society, vol. 80, No. 10, pp. 2667–2671, 1997.
- [75] E. J. W. Verwey, "Theory of the stability of lyophobic colloids", Journal of Physic Colloidal Chemistry, vol. 51, No. 3,
pp. 631–636, 1948.

- [76] "Repulsion Electrocratic," 2011. [Online]. Available: http://soft-matter.seas.harvard.edu/index.php/Repulsion_-_Electrocratic. [Accessed: 18-Dec-2017].
- [77] H. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki, "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture", Cement and Concrete Research, vol. 27, No. 1, pp. 37–50, 1997.
- [78] R. Evans, D. H. Napper, "Steric stabilization II," Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere, vol. 251, pp. 329– 336, 1973.
- [79] H.-Y. Tsai, S.-J. Chang, T.-Y. Yang, and C.-C. Li, "Distinct Dispersion Stability of Various TiO₂ Nanopowders Using Ammonium Polyacrylate as Dispersant", Ceramics International, vol.44, No.5, pp. 5131-5138, 2017.
- [80] S. Farrokhpay, "A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment", Advances in Colloid ans Interface Science, vol. 151, pp. 24–32, 2009.
- [81] M. Nitschke, "Plasma Modification of Polymer Surfaces and Plasma Polymerization", Polymer Surfaces and Interfaces: Characterization, Modification and Applications, Chapter 10, 1st ed., Springer, Dresden, 2008.
- [82] H. I. Meléndez-Ortiz, N. Saucedo-Zuñiga, B. Puente-Urbina, G. Castruita-de León, J. A. Mercado-Silva, E. Saucedo-Salazar, "Polymer-grafted mesocellular silica foams: Influence of reaction conditions on the mesostructure and polymer content", Materials Chemistry Physics, vol. 203, pp. 333–339, 2018.
- [83] O. Prucker, J. Rühe, "Synthesis of poly(styrene) monolayers attached to high surface area silica gels through selfassembled monolayers of azo initiators", Macromolecules, vol. 31, pp. 592–601, 1998.
- [84] C. Li, J. Han, C. Y. Ryu, B. C. Benicewicz, "A versatile method to prepare RAFT agent anchored substrates and the preparation of PMMA grafted-nanoparticles", Macromolecules, vol. 39, pp. 3175–3183, 2006.
- [85] S. Banerjee, T. K. Paira, T. K. Mandal, "Surface confined atom transfer radical polymerization: access to custom library of polymer-based hybrid materials for speciality applications", Polymer Chemistry, vol. 5, p. 4153-4167, 2014.
- [86] J. C. Dur, F. Elsass, V. Chaplain, D. Tessier, "The relationship between particle-size distribution by laser granulometry and image analysis by transmission electron microscopy in a soil clay fraction", European Journal of Soil Science, vol. 55, pp. 265–270, 2004.
- [87] J. P. Hong, S. W. Yoon, T. Hwang, J. S. Oh, S. C. Hong, Y. Lee, J-D. Nam, "High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers", Thermochimica Acta, vol. 537, pp. 70–75, 2012.
- [88] P. Buurman, T. Pape, C. C. Muggler, "Laser grain-size determination in soil genetic studies. 1. Practical problems", Soil Science, vol. 162, No. 3, pp. 211–218, 1997.
- [89] Mikhail Polyanskiy, "Refractive index database." [Online]. Available: https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Ag&page=Johnson. [Accessed: 05-Jan-2017].
- [90] Brian J. Kirby, "Micro and nanoscale fluid mechanics: Transport in Microfluidic Devices", Cambridge University Press, 2010.
- [91] G. Yiquan, Z. Yongchun, W. Shaolong, J. Cheng, Z. Junying, "Relationship between the zeta potential and the chemical agglomeration efficiency of fine particles in flue gas during coal combustion", Fuel, vol. 215,pp. 756-765, 2018.
- [92] O. A. Mendoza Reales, Y. P. Arias Jaramillo, J. C. Ochoa Botero, C. A. Delgado, J. H. Quintero, and R. D. Toledo Filho, "Influence of MWCNT/surfactant dispersions on the rheology of Portland cement pastes", Cement and Concrete Research, vol. 107, pp. 101–109, 2018.

- [93] M. M. Rueda, M. C. Auscher, R. Fulchiron, T. Périé, G. Martin, P. Sonntag, P. Cassagnau, "Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding", Progress in Polymer Science, vol. 66, pp. 22–53, 2017.
- [94] H. S. Khare, D. L. Burris, "A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion", Polymer, vol. 51, pp. 719–729, 2010.
- [95] F. Wu, S. Zhang, Z. Chen, B. Zhang, W. Yang, Z. Liu, M. Yang, "Interfacial relaxation mechanisms in polymer nanocomposites through the rheological study on polymer/grafted nanoparticles", Polymer, vol. 90, pp. 264–275, 2016.
- [96] H. Gojzewski, M. Sadej, E. Andrzejewska, M. Kokowska, "Nanoscale Young's modulus and surface morphology in photocurable polyacrylate/nanosilica composites", European Polymer Journal, vol. 88, pp. 205–220, 2017.
- [97] M. Kocun, A. Labuda, W. Meinhold, I. Revenko, R. Proksch, "Fast, High Resolution, and Wide Modulus Range Nanomechanical Mapping with Bimodal Tapping Mode", ACS Nano, vol. 11, pp. 10097–10105, 2017.
- [98] Y. Joliff, L. Belec, M. B. Heman, J. F. Chailan, "Experimental, analytical and numerical study of water diffusion in unidirectional composite materials-Interphase impact", Computational Materials Science, vol. 64, pp. 141–145, 2012.
- [99] R. A. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, "Microstructural Evolution of Melt Intercalated Polymer-Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites", Chemistry of Materials, vol. 8, pp. 2628–2635, 1996.
- [100] E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, and E. Manias, "Polymer-Silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes", Advances in Polymer Science, vol. 138, pp. 107–147, 1999.
- [101] H. Münstedt, "Rheological and Morphological Properties of Dispersed Polymeric Materials: Filled Polymers and Polymers Blend", Hanser, 1st ed., Cincinnati, 2017.
- [102] T. Domenech, E. Peuvrel-disdier, and B. Vergnes, "The importance of specific mechanical energy during twin screw extrusion of organoclay based polypropylene nanocomposites", Composites Science and Technology, vol. 75, pp. 7–14, 2013.
- [103] P. Cassagnau, "Linear viscoelasticity and dynamics of suspensions and molten polymers filled with nanoparticles of different aspect ratios", Polymer, vol. 54, pp. 4762–4775, 2013.
- [104] W. Lertwimolnun, B. Vergnes, "Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix", Polymer, vol. 46, pp. 3462–3471, 2005.
- [105] A. Reuss, "Berechnung der Fliessgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitatsbedingung für Einkristalle," Zeitschrift für angewandte Mathematik and Mechanik, vol. 9, pp. 49–58, 1929.
- [106] V. Woldemar, "lehrbuch der kristallphysik," Leipzig, Berlin, 1910.
- [107] Z. Hashin, S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials," Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 11, pp. 127–140, 1963.
- [108] J. C. Halpin, J. L. Kardos, "The Halpin-Tsai Equations: A Review," Polymer Engineering and Science, vol. 16, No. 5, pp. 344–352, 1976.
- [109] A. Kelly, W. R. Tyson, "Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/Tungsten and Copper/Molybdenum", J. Mech. Phys. Solids., vol. 13, pp. 329–350, 1965.
- [110] H. L. Cox, "The elasticity and strength of paper and other fibrous materials," British Journal of Applied Physics, vol. 3, pp. 72–79, 1952.
- [111] D. W. Christensen, R. Bonaquist, "Improved hirsch model for estimating the modulus of hot mix asphalt," Road Materials and Pavement Design, vol. 16, No.2, pp. 254-274, 2015.

- [112] X. L. Ji, J. K. Jing, W. Jiang, and B. Z. Jiang, "Tensile modulus of polymer nanocomposites," Polymer Engineering and Science, vol. 42, No. 5, pp. 983–993, 2002.
- [113] L. Avérous, F. Le Digabel, "Properties of biocomposites based on lignocellulosic fillers," Carbohydrate Polymers, vol. 66, pp. 480–493, 2006.
- [114] Z. Hashin, "Complex moduli of viscoelastic composites—II. Fiber reinforced materials," International Journal of Solids and Structures, vol. 6, pp. 797–807, 1970.
- [115] S. Kolling, R. Mueller, D. Gross, "The influence of elastic constants on the shape of an inclusion," International Journal of Solids and Structures, vol. 40, pp. 4399–4416, 2003.
- [116] Y. Djebara, A. El Moumen, T. Kanit, S. Madani, A. Imad, "Modeling of the effect of particles size, particles distribution and particles number on mechanical properties of polymer-clay nano-composites: Numerical homogenization versus experimental results," Composites Part B, vol. 86, pp. 135–142, 2016.
- [117] Y. Li, A. M. Waas, E. M. Arruda, "A closed-form, hierarchical, multi-interphase model for composites-Derivation, verification and application to nanocomposites," Journal of the Mechanics and Physics of Solids, vol. 59, pp. 43–63, 2011.
- [118] M. E. Gurtin, A. I. Murdoch, "A continuum theory of elastic material surfaces," Archive for Rational Mechanics and Analysis, vol. 57, pp. 291–323, 1975.
- [119] V. Marcadon, "Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires," Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2005.
- [120] V. Marcadon, D. Brown, E. Hervé, P. Mélé, N. D. Albérola, and A. Zaoui, "Confrontation between Molecular Dynamics and micromechanical approaches to investigate particle size effects on the mechanical behaviour of polymer nanocomposites," Computational Materials Science, vol. 79, pp. 495–505, 2013.
- [121] V. Marcadon, E. Herve, and A. Zaoui, "Micromechanical modeling of packing and size effects in particulate composites," International Journal of Solids and Structures, vol. 44, pp. 8213–8228, 2007.
- [122] E. Herve, A. Zaoui, "n-Layered inclusion-based micromechanical modelling," International Journal of Engineering Science, vol. 31, pp. 1–10, 1993.
- [123] X. Haller, "Modélisation du comportement élastique des matériaux nanoporeux : application au combustible UO₂", Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier, 2015.
- [124] J. Wang, Z. Huang, H. Duan, S. Yu, X. Feng, G. Wang, W. Zhang, and T. Wang, "Surface stress effect in mechanics of nanostructured materials," Acta Mechanica Solida Sinica, vol. 24, No.1, pp. 52–82, 2011.
- [125] R. M. Christensen, K. N. Lo, "Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models," J. Mech. Phys. Solides, vol. 27, pp. 315–330, 1979.
- [126] S. Marceau, "Architecture Multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites", Thèse de doctorat de l'Université de Savoie, 2003.
- [127] M. Avella, F. Bondioli, V. Cannillo, M. E. Errico, A. M. Ferrari, B. Focher, M. Malinconico, T. Manfredini, and M. Montorsi, "Preparation, characterisation and computational study of poly(ε-caprolactone) based nanocomposites," Materials Science and Technology, vol. 20, pp. 1340–1344, 2004.
- [128] V. Cannillo, F. Bondioli, L. Lusvarghi, M. Montorsi, M. Avella, M. E. Errico, and M. Malinconico, "Modeling of ceramic particles filled polymer-matrix nanocomposites," Composites Science and Technology, vol. 66, pp. 1030– 1037, 2006.
- [129] R. D. Peng, H. W. Zhou, H. W. Wang, L. Mishnaevsky, "Modeling of nano-reinforced polymer composites: Microstructure effect on Young's modulus", Computational Materials Science, vol. 60, pp. 19–31, 2012.

- [130] B. Mortazavi, J. Bardon, J. A. S. Bomfim, S. Ahzi, "A statistical approach for the evaluation of mechanical properties of silica/epoxy nanocomposite: Verification by experiments", Computational Materials Science, vol. 59, pp. 108– 113, 2012.
- [131] K. I. Tserpes, A. Chanteli, and I. S. Floros, "Prediction of yield strength of MWCNT/PP nanocomposite considering the interphase and agglomeration," Composite Structures, vol. 168, pp. 657–662, 2017.
- [132] S. Rjafiallah, S. Guessasma, H. Bizot, "Effect of surface etching on interphase and elastic properties of a biocomposite reinforced using glass-silica particles", Composites Science and Technology, vol. 70, pp. 1272–1279, 2010.
- [133] L. F. A. Bernardo, A. P. B. M. Amaro, D. G. Pinto, S. M. R. Lopes, "Modeling and simulation techniques for polymer nanoparticle composites - A review", Computational Materials Science, vol. 118, pp. 32–46, 2016.
- [134] Y. Joliff, W. Rekik, L. Belec, J. F. Chailan, "Study of the moisture/stress effects on glass fibre/epoxy composite and the impact of the interphase area", Composite Structure, vol. 108, pp. 876–885, 2014.
- [135] I. Sevostianov, M. Kachanov, "Effect of interphase layers on the overall elastic and conductive properties of matrix composites. Applications to nanosize inclusion", International Journal of Solids and Structures, vol. 44, pp. 1304– 1315, 2007.
- [136] P. Rittigstein, R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, J. M. Torkelson, "Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites", Nature Materials, vol. 6, pp. 278–282, 2007.
- [137] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, L. S. Schadler, "Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films," Nature Materials, vol. 4, pp. 693–698, 2005.
- [138] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," Journal of Colloid and Interface Science, vol. 26, pp. 62–69, 1968.
- [139] M. Meier, J. Ungerer, M. Klinge, H. Nirschl, "Synthesis of nanometric silica particles via a modified Stöber synthesis route," Colloids Surfaces A, vol. 538, pp. 559–564, 2018.
- [140] M-T. Giorgio, "Silices amorphes," 2011. [Online]. Available: https://www.atousante.com/risquesprofessionnels/nanoparticules-particules-ultra-fines/oxydes-simples-complexes/silices-amorphes/. [Accessed: 06-Dec-2017].
- [141] N. Jouault, F. Dalmas, F. Boué, J. Jestin, "Multiscale characterization of filler dispersion and origins of mechanical reinforcement in model nanocomposites," Polymer, vol. 53, pp. 761–775, 2012.
- [142] Y. Feng, L. N. Gordon, "PMMA/silica nanocomposite studies: Synthesis and properties," Journal of Applied Polymer Science, vol. 91, pp. 3844–3850, 2004.
- [143] D. Ciprai, K. Jacob, R. Tannenbaum, "Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties," Macromolecules, vol. 39, pp. 6565–6573, 2006.
- [144] H. Gu, Y. Guo, S. Y. Wong, C. He, X. Li, V. P. W. Shim, "Effect of interphase and strain-rate on the tensile properties of polyamide 6 reinforced with functionalized silica nanoparticles," Composites Science Technology, vol. 75, pp. 62–69, 2013.
- [145] R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprari, K. Jacob, I. Jasiuk, N. Dan, "FTIR characterization of the reactive interface of cobalt oxide nanoparticles embedded in polymeric matrices," Journal of Physical Chemistry B, vol. 110, pp. 2227–2232, 2006.
- [146] B. J. Ash, R. W. Siegel, L. S. Schadler, "Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites," Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 42, pp. 4371–4383, 2004.
- [147] K. Pal, "Effect of different nanofillers on mechanical and dynamic behavior of PMMA based nanocomposites," Composites Communications, vol. 1, pp. 25–28, 2016.

- [148] J. L. H. Chau, C.-C. Hsieh, Y.-M. Lin, A.-K. Li, "Preparation of transparent silica–PMMA nanocomposite hard coatings," Progress in Organic Coatings, vol. 62, pp. 436–439, 2008.
- [149] D. B.Stojanović, L. Brajović, A. Orlović, D. Dramlić, V. Radmilović, P. S. Uskoković, R. Aleksić, "Transparent PMMA/silica nanocomposites containing silica nanoparticles coating under supercritical conditions," Progress in Organic Coatings, vol. 76, pp. 626–631, 2013.
- [150] M. L. Saladino, T. E. Motaung, A. S. Luyt, A. Spinella, G. Nasillo, E. Caponetti, "The effect of silica nanoparticles on the morphology, mechanical properties and thermal degradation kinetics of PMMA", Polymer Degradation and Stability, vol. 97, pp. 452–459, 2012.
- [151] F. Yang, R. Yngard, A. Hernberg, G. L. Nelson, "Thermal Stability and Flammability of Polymer-Silica Nanocomposites Prepared via Extrusion", Fire and Polymer IV, vol. 922, pp. 144–154, 2005.
- [152] "Graphene flagship." [Online]. Available: https://graphene-flagship.eu/. [Accessed: 12-Sep-2017].
- [153] Innova research, "Overcapacity Will Soon Reshape Graphene Production Landscape," 2015. [Online]. Available: Overcapacity Will Soon Reshape Graphene Production Landscape. [Accessed: 10-Feb-2018].
- [154] K. S. Novoselov, V. I. Fal, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, V. I. F. ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, "A roadmap for graphene", Nature, vol. 490, pp. 192–200, 2013.
- [155] R. Raccichini, A. Varzi, S. Passerini, B. Scrosati, "The role of graphene for electrochemical energy storage", Nature Materials, vol. 14, pp. 271–279, 2015.
- [156] A. Bianco, H. M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R. H. Hurt, N. Koratkar, T. Kyotani, M. Monthioux, C. R. Park, J. M. D. Tascon, J. Zhang, "All in the graphene family A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials", Carbon, vol. 65, pp. 1–6, 2013.
- [157] G. Chen, D. Wu, W. Weng, C. Wu, "Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites", Carbon, vol. 41, pp. 579-625, 2003.
- [158] J. Wang, Z. Shi, Y. Ge, Y. Wang, J. Fan, J. Yin, "Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization", Materials Chemistry and Physics, vol. 136, pp. 43–50, 2012.
- [159] J. F. Dai, G. J. Wang, L. Ma, C. K. Wu, "Surface properties of graphene: Relationship to graphene-polymer composites", Reviews on Advanced Materials Science, vol. 40, pp. 60–71, 2015.
- [160] B. Das, K. Eswar Prasad, U. Ramamurty, C. N. R. Rao, "Nano-indentation studies on polymer matrix composites reinforced by few-layer graphene", Nanotechnology, vol. 20, pp 1-5, 2009.
- [161] B. Hwang, S. Lim, M. Park, S. M. Han, "Neutral plane control by using polymer/graphene flake composites for flexible displays," RSC Advances, vol. 7, pp. 8186–8191, 2017.
- [162] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, L. C. Brinson, "Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites", Nature Nanotechnology, vol. 3, pp. 327–331, 2008.
- [163] T. Ramanathan, S. Stankovich, D. A. Dikin, H. Liu, H. Shen, S. T. NGuyen, L. C. Brinson, "Graphitic Nanofillers in PMMA Nanocomposites—An Investigation of Particle Size and Dispersion and Their Influence on Nanocomposite Properties", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 45, pp. 2097–2112, 2007.
- [164] K. P. Pramoda, H. Hussain, H. M. Koh, H. R. Tan, C. B. He, "Covalent bonded polymer-graphene nanocomposites", Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, vol. 48, pp. 4262–4267, 2010.
- [165] Q. Meng, H. C. Kuan, S. Araby, N. Kawashima, N. Saber, C. H. Wang, J. Ma, "Effect of interface modification on PMMA/graphene nanocomposites", Journal of Material Science, vol. 49, pp. 5838–5849, 2014.
- [166] X. Zeng, J. Yang, W. Yuan, "Preparation of a poly(methyl methacrylate)-reduced graphene oxide composite with

enhanced properties by a solution blending method," European Polymer Journam, vol. 48, pp. 1674–1682, 2012.

- [167] W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," Journal of the American Chemical Society, vol. 80, p. 1339, 1958.
- [168] E.Manias, G.Polizo, H. Nakajima, M.J. Heidecker "Fundamentals of Polymer Nanocomposite Technology" Alexander
 B. Morgan, Charles A. Wilkie (Eds.), Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Chapter 2, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, 2007
- [169] T. Parpaite, B. Otazaghine, A. Taguet, R. Sonnier, A. S. Caro, J. M. Lopez-Cuesta, "Incorporation of modified Stöber silica nanoparticles in polystyrene/polyamide-6 blends: Coalescence inhibition and modification of the thermal degradation via controlled dispersion at the interface", Polymer, vol. 55, pp. 2704–2715, 2014.
- [170] B. Friederich, "Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement," Thèse de doctorat de l'Ecole des Mines d'Alès, 2011.
- [171] C. M.Hansen, "Hansen Solubility parameters a user's handbook", 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2007.
- [172] O. Mengual, I. Cayre, K. Puech, P. Snabre, "Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser : the TURBISCAN MA 1000," Colloids Surfaces A, vol. 152, pp. 111–123, 1999.
- [173] A. Dorigato, A. Pegoretti, "Fracture behaviour of linear low density polyethylene fumed silica nanocomposites", Engineering Fracture Mechanics, vol. 79, pp. 213–224, 2012.
- [174] R. M. Mutiso, K. I. Winey, "Electrical Conductivity of Polymer Nanocomposites", Krzysztof Matyjaszewski and Martin Möller (Eds), Polymer Science: A Comprehensive Reference, Volume 7, Elsevier, 2012.
- [175] S. K. Kuma, R. Krishnamoorti, "Nanocomposites: Structure, Phase Behavior, and Properties", Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, vol. 1, pp. 37–58, 2010.
- [176] L. Nicolais, G. Carotenuto, "Nanocomposites with tailored optical properties" Klaus Friedrich and Ulf Breuer(Eds), Multifunctionality of Polymer Composites, William Andrew, Norwich, NY, 2015.
- [177] A. Dorigato, M. Sebastiani, A. Pegoretti, L. Fambri, "Effect of Silica Nanoparticles on the Mechanical Performances of Poly(Lactic Acid)," Journal of Polymers and the Environment, vol. 20, pp. 713–725, 2012.
- [178] Z. Fanglong, X. Qun, F. Qianqian, L. Rangtong, L. Kejing, "Influence of nano-silica on flame resistance behavior of intumescent flame retardant cellulosic textiles: Remarkable synergistic effect?," Surface and Coatings Technology, vol. 294, pp. 90–94, 2016.
- [179] A. A. Takashi Kashiwagi, Jeffrey W. Gilman, Kathryn M. Butler, Richard H. Harris, John R. Shields, "Flame Retardant Mechanism of Silica Gel / Silica," Fire Materials, vol. 24, pp. 277–289, 2000.
- [180] A. J. Crosby, J. Lee, "Polymer Nanocomposites: The 'Nano' Effect on Mechanical Properties," Polymer Reviews, vol. 47, pp. 217–229, 2007.
- [181] L. Y. Matzui, L. L. Vovchenko, Y. S. Perets, O. A. Lazarenko, "Electrical conductivity of epoxy resin filled with graphite nanoplatelets and boron nitride", Materwiss. Werksttech., vol. 44, pp. 254–258, 2013.
- [182] M. Barmouz, A. Araee, "Effect of SiC Particles Dispersion on the Grain Size and Mechanical Properties of Cu/SiC Metal Matrix Nanocomposites Produced via MFSP," Journal of Nano Research, vol. 26, pp. 53–58, 2013.
- [183] P. Chandran, T. Sirimuvva, N. Nayan, A. K. Shukla, S. V. S. N. Murty, S. L. Pramod, S. C. Sharma, S. R. Bakshi, "Effect of carbon nanotube dispersion on mechanical properties of aluminum-silicon alloy matrix composites", Journal of Materials Engineering Performance, vol. 23, No. 3, pp. 1028–1037, 2014.
- [184] H. Fujiwara, S. Hamanaka, S. Kawamori, H. Miyamoto, "Effect of Microstructure on the Mechanical Properties of Magnesium Composites Containing Dispersed Alumina Particles Prepared Using an MM / SPS Process" Materials Transactions, vol. 55, No. 3, pp. 543–548, 2014.

- [185] A. Dorigato, A. Pegoretti, L. Fambri, M. Slouf, J. Kolarik, "Cycloolefin Copolymer/Fumed Silica Nanocomposites", Journal of Applied Polymer Science, vol. 119, pp. 3393–3402, 2011.
- [186] J. K. Ahmed, M. H. Al-maamori, H. M. Ali, "Effect of nano silica on the mechanical properties of Styrene-butadiene rubber (SBR) composite", International Journal of Materals Science and Applications, vol. 4, pp. 15–20, 2015.
- [187] H. Shin, K. Baek, J.-G. Han, M. Cho, "Homogenization analysis of polymeric nanocomposites containing nanoparticulate clusters", Composites Science Technology, vol. 138, pp. 217–224, 2017.
- [188] W. S. Junior, T. Emmler, C. Abetz, U. A. Handge, J. F. dos Santos, S. T. Amancio-Filho, V. Abetz, "Friction spot welding of PMMA with PMMA/silica and PMMA/silica-g-PMMA nanocomposites functionalized via ATRP", Polymer, vol. 55, pp. 5146–5159, 2014.
- [189] J. L. H. Chau, C. C. Hsieh, Y. M. Lin, A. K. Li, "Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings"; Progress in. Organic Coatings, vol. 62, pp. 436–439, 2008.
- [190] V. Raji Vijay, A. M. Anitha, A. R. Ravindranatha Menon, "Studies on blends of natural rubber and butadiene rubber containing silica-Organomodified kaolin hybrid filler systems", Polymer, vol. 89, pp. 135–142, 2016.
- [191] M. R. Pourhossaini, M. Razzaghi-Kashani, "Effect of silica particle size on chain dynamics and frictional properties of styrene butadiene rubber nano and micro composites", Polymer, vol. 55, pp. 2279–2284, 2014.
- H. S. Varol, M. A. Sánchez, H. Lu, J. E. Baio, C. Malm, N. Encinas, M. R. B. Mermet-Guyennet, N. Martzel, D. Bonn, M. Bonn, T. Weidner, E. H. G. Backus, S. H. Parekh, "Multiscale effects of interfacial polymer confinement in silica nanocomposites", Macromolecules, vol. 48, pp. 7929–7937, 2015.
- [193] T. Kang, J. H. Lee, S.-G. Oh, "Dispersion of surface-modified silica nanoparticles in polyamide-imide (PAI) films for enhanced mechanical and thermal properties," Journal of Industrial and Engineering Chemistry, vol. 46, pp. 289– 297, 2017.
- [194] F. Wu, B. Zhang, W. Yang, Z. Liu, M. Yang, "Inorganic silica functionalized with PLLA chains via grafting methods to enhance the melt strength of PLLA/silica nanocomposites", Polymer, vol. 55, pp. 5760–5772, 2014.
- [195] Y. Feng, W. Zhang, G. Cui, J. Wu, and W. Chen, "Effects of the extrusion temperature on the microstructure and mechanical properties of TiBw/Ti6Al4V composites fabricated by pre-sintering and canned extrusion", Journal of Alloys and Compounds, vol. 721, pp. 383–391, 2017.
- [196] Y. Cai, P. Hou, X. Cheng, P. Du, and Z. Ye, "The effects of nano-SiO₂ on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume", Construction and Building Materials, vol. 148, pp. 770–780, 2017.
- [197] S. Kawashima, J.-W. T. Seo, D. Corr, M. C. Hersam, S. P. Shah, "Dispersion of CaCO3 nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash-cement systems", Materials and. Structure, vol. 47, pp. 1011–1023, 2014.
- [198] A. Hasani Baferani, A. A. Katbab, A. R. Ohadi, "The role of sonication time upon acoustic wave absorption efficiency, microstructure, and viscoelastic behavior of flexible polyurethane/CNT nanocomposite foam," European Polymer Journal, vol. 90, pp. 383–391, 2017.
- [199] L. Banks-Sills, D. G. Shiber, V. Fourman, R. Eliasi, A. Shlayer, "Experimental determination of mechanical properties of PMMA reinforced with functionalized CNTs", Composites Part B, vol. 95, pp. 335–345, 2016.
- [200] P. Jindal, M. Sain, N. Kumar, "Mechanical Characterization of PMMA/MWCNT Composites Under Static and Dynamic Loading Conditions," Materials Today: Proceedings, vol. 2, pp. 1364–1372, 2015.
- [201] F. A. Alzarrug, M. M. Dimitrijević, R. M. Jančić Heinemann, V. Radojević, D. B. Stojanović, P. S. Uskoković, R. Aleksić,
 "The use of different alumina fillers for improvement of the mechanical properties of hybrid PMMA composites", Materials and. Design, vol. 86, pp. 575–581, 2015.

- [202] F. Fallah, M. Khorasani, and M. Ebrahimi, "Improving the mechanical properties of waterborne nitrocellulose coating using nano-silica particles", Progress in Organic Coatings, vol. 109, pp. 110–116, 2017.
- [203] D. W. McCarthy, J. E. Mark, D. W. Schaefer, "Synthesis, structure, and properties of hybrid organic-inorganic composites based on polysiloxanes. I. Poly(dimethylsiloxane) elastomers containing silica", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, vol. 36, pp. 1167–1189, 1998.
- [204] D. N. Bikiaris, G. Z. Papageorgiou, E. Pavlidou, N. Vouroutzis, P. Palatzoglou, G. P. Karayannidis, "Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO2 nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles", Journal of Applied Polymers. Science, vol. 100, pp. 2684–2696, 2006.
- [205] H. Zou, S. Wu, J. Shen, "Polymer/Silica Nanocomposites : Preparation, Characterization, Properties, and Applications" Chemical Reviews, vol. 108, pp. 3893–3957, 2008.
- [206] J. Yuan, S. Zhou, G. Gu, L. Wu, "Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings", Journal of Materials Science, vol. 40, pp. 3927–3932, 2005.
- [207] T. Adachi, W. Araki, and M. Higuchi, "Mixture law including particle-size effect on fracture toughness of nano- and micro-spherical particle-filled composites," Acta Mechanica, vol. 214, pp. 61–69, 2010.
- [208] J. Cho, M. S. Joshi, C. T. Sun, "Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles", Composite Science and Technology, vol. 66, pp. 1941–1952, 2006.
- [209] T. Parpaite, B. Otazaghine, A. S. Caro, A. Taguet, R. Sonnier, J. M. Lopez-Cuesta, "Janus hybrid silica/polymer nanoparticles as effective compatibilizing agents for polystyrene/polyamide-6 melted blends", Polymer, vol. 90, pp. 34–44, 2016.
- [210] K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, K. Makino, "A novel method for synthesis of silica nanoparticles", Journal of Colloid and Interface Science, vol. 289, pp. 125–131, 2005.
- [211] L. Chen, Z. Xu, H. Dai, S. Zhang, "Facile synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe3O4/silica nanocomposite microspheres with embedded structures via a direct solution-based route", Journal of Alloys and Compounds, vol. 497, pp. 221–227, 2010.
- [212] A. K. Nozawa, H. Gailhanou, L. Raison, P. Panizza, H. Ushiki, E. Sellier, J. P. Delville, M. H. Delville, "Smart Control of Monodisperse Stöber Silica Particles: Effect of Reactant Addition Rate on Growth Process", Langmuir, vol. 21, pp. 1516–1523, 2005.
- [213] W. Weibull, "A Statistical Distribution Function of Wide Applicability," Journal of applied mechanics, pp. 293–297, 1951.
- [214] C. O. Metin, L. W. Lake, C. R. Miranda, Q. P. Nguyen, "Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions", Journal of Nanoparticle Research, vol. 13, pp. 839–850, 2011.
- [215] M. K. Poddar, S. Sharma, V. S. Moholkar, "Investigations in two-step ultrasonic synthesis of PMMA/ZnO nanocomposites by in–situ emulsion polymerization," Polymer, vol. 99, pp. 453–469, 2016.
- [216] R.P. Bagwe, L.R. Hilliard, W. Tan, "Surface Modification of Silica Nanoparticles to Reduce Aggregation and Nonspecific Binding," Langmuir, vol. 22, pp. 4357–4362, 2006.
- [217] C. Autier, N. Azema, J.-M. Taulemesse, L. Clerc, "Mesostructure evolution of cement pastes with addition of superplasticizers highlighted by dispersion indices," Powder Technology, vol. 249, pp. 282–289, 2013.
- [218] M. Elimelech, J. Gregory, X. Jia, R.A. Williams, "Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation". Butterworth-Heinemann, Woburn, MA, 1995.
- [219] G. M. Odegard, T. C. Clancy, T. S. Gates, "Modeling of the Mechanical Properties of Nanoparticle/Polymer Composites", Polymer, vol. 46, No.2, pp. 553–562, 2005.

- [220] T. Kashiwagi, J. Fagan, J. F. Douglas, K. Yamamoto, A. N. Heckert, S. D. Leigh, J. Obrzut, F. Du, S. Lin-Gibson, M. Mu, K. I. Winey, R. Haggenmueller, "Relationship between dispersion metric and properties of PMMA/SWNT nanocomposites", Polymer, vol. 48, No. 16, pp. 4855–4866, 2007.
- [221] Y. Zhou, F. Pervin, V. K. Rangari, S. Jeelani, "Fabrication and evaluation of carbon nano fiber filled carbon/epoxy composite", Materials Science and Engineering: A, vol. 426, pp. 221–228, 2006.
- [222] R. J. Young, M. Liu, I. A. Kinloch, S. Li, X. Zhao, C. Vall, D. G. Papageorgiou, "The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets", Composites Science and Technology, vol. 154, pp. 110–116, 2018.
- [223] S. Araby, Q. Meng, L. Zhang, H. Kang, P. Majewski, Y. Tang, J. Ma, "Electrically and thermally conductive elastomer / graphene nanocomposites by solution mixing", Polymer, vol. 55, pp. 201–210, 2014.
- [224] D. R. Paul, L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology : Nanocomposites", Polymer, vol. 49, pp. 3187–3204, 2008.
- [225] J. R. Potts, O. Shankar, L. Du, R. S. Ruoff, "Processing-morphology-property relationships and composite theory analysis of reduced graphene oxide/natural rubber nanocomposites", Macromolecules, vol. 45, No. 15, pp. 6045– 6055, 2012.
- [226] L. Gong, R. J. Young, I. A. Kinloch, I. Riaz, R. Jalil, K. S. Novoselov, "Optimizing the Reinforcement of Polymer-Based Nanocomposites by Graphene", ACS Nano, vol. 6, pp. 2086–2095, 2012.
- [227] Jaehyeung Park, Mingdi Yan, "Covalent Functionalization of Graphene with Reactive Intermediates", Accounts of Chemical Research, vol. 46, No.1, pp. 181–189, 2013.
- [228] R. K. Layek, A. K. Nandi, "Feature article A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene", Polymer, vol. 54, pp. 5087–5103, 2013.
- [229] X. Zhang, Y. Feng, D. Huang, Y. Li, W. Feng, "Investigation of optical modulated conductance effects based on a graphene oxide – azobenzene hybrid", Carbon, vol. 48, pp. 3236–3241, 2010.
- [230] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, "Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets", Carbon, vol. 47, pp. 1359–1364, 2009.
- [231] D. Chen, H. Feng, J. Li, "Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications", Chemical Reviews, vol.112, pp 6027-6053, 2012.
- [232] M. Zubair, J. Jose, A.-H. Emwas, M. A. Al-Harthi, "Effect of modified graphene and microwave irradiation on the mechanical and thermal properties of poly(styrene-co-methyl methacrylate)/graphene nanocomposites", Surface and Interface Analysis, vol. 46, pp. 630–639, 2014.
- [233] P. Kusch, "Identification of Synthetic Polymers and Copolymers by Analytical Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry", Journal of Chemical Education, vol. 91, pp. 1725–1728, 2014.
- [234] T. Shin, O. Hajime, W. Chuichi, "Pyrograms and Thermograms of 163 High Polymers, and MS Data of the Major Pyrolyzates", Pyrolysis-GC/MS Data Book of Synthetic Polymers, Chapter 2, Elsevier, 2011.
- [235] S. Wei, V. Pintus, M. Schreiner, "Photochemical degradation study of polyvinyl acetate paints used in artworks by Py GC / MS", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, vol. 97, pp. 158–163, 2012.
- [236] I-C. Lin, M. Liang, T-Y. Liu, Z. Jia, M. J. Monteiro, I. Toth, "Effect of polymer grafting density on silica nanoparticle toxicity", Bioorganic & Medicinal Chemistry, vol. 20, pp. 6862–6869, 2012.
- [237] E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vrancken, "The Silica Surface", Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, vol.93, 1st ed., Elsevier, N.Y., 1995.
- [238] A. Einstein, "Zur Theorie der Brownschen Bewegung", Ann. Phys., vol. 19, pp. 371–381, 1906.
- [239] E. Guth, R. Simha, "Untersuchungen tiber die Viskosittät von Suspensionen und Lösungen", Kolloid-Z, vol. 74, pp.

266–275, 1936.

- [240] V. Vand, "Viscosity of solutions and suspensions," The Journal of Physical Chemistry, vol. 52,No.2, pp. 277–299, 1948.
- [241] C. Roberts, T. Cosgrove, R. G. Schmidt, G. V Gordon, "Diffusion of Poly(dimethylsiloxane) Mixtures with Silicate Nanoparticles", Macromolecules, vol. 34, pp. 538–543, 2001.
- [242] X. Xie, Q. Liu, R. K. Li, X. Zhou, Q. Zhang, "Rheological and mechanical properties of PVC/CaCO₃ nanocomposites prepared by in situ polymerization", Polymer, vol. 45, pp. 6665–6673, 2006.
- [243] M. E. Mackay, T. T. Dao, A. Tuteja, D. L. Ho, B. Van Horn, H-C. Kim, C. J. Hawker, "Nanoscale effects leading to non-Einstein-like decrease in viscosity", Nature Materials, vol. 2, pp. 762–766, 2003.
- [244] P. Chen, J. Zhang, J. He, "Increased Flow Property of Polycarbonate by Adding Hollow Glass Beads", Polymer Engineering and Science, vol. 45, pp. 1119–1131, 2005.
- [245] S. Jain, H. Goossens, F. Picchioni, P. Magusin, "Synthetic aspects and characterization of polypropylene–silica nanocomposites prepared via solid-state modification and sol–gel reactions", Polymer, vol. 46, pp. 6666–6681, 2005.
- [246] M. Doi, S. F. Edwards, "The Theory of Polymer Dynamics", The Clarendon Press, Oxford University Press, New-York, 1986.
- [247] S. F. Edwards, "Dynamics of polymers in solution and melts", Polymer, vol. 26, pp. 163–168, 1985.
- [248] I. Raj, M. Mozetic, V. Jayachandran, J. Jose, S. Thomas, N. Kalarikkal, "Fracture resistant, Antibiofilm adherent, self -assembled PMMA/ZnO nanoformulations for Biomedical applications: Physico-chemical and biological perspectives of nano reinforcement", Nanotechnology, vol. 29, 2018.
- [249] R. Aradhana, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Comparison of mechanical, electrical and thermal properties in graphene oxide and reduced graphene oxide filled epoxy nanocomposite adhesives", Polymer, vol. 141, pp. 109–123, 2018.
- [250] A. Lazzeri, S. M. Zebarjad, M. Pracella, K. Cavalier, R. Rosa, "Filler toughening of plastics. Part 1 The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine CaCO3/HDPE nanocomposites", Polymer, vol. 46, No. 3, pp. 827–844, 2005.
- [251] F. Laraba-Abbes, P. Ienny, R. Piques, "A new 'tailor-made' methodology for the mechanical behaviour analysis of rubber-like materials: 1. Kinematics measurements using a digital speckle extensometry", Polymer, vol. 44, No. 3, pp. 807–820, 2003.
- [252] M. P. Foulc, A. Bergeret, L. Ferry, P. lenny, A. Crespy, "Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites", Polymer Degradation and Stability, vol. 89, No. 3, pp. 461–470, 2005.
- [253] B. K. Satapathy, R. Weidisch, P. Pötschke, A. Janke, "Tough-to-brittle transition in multiwalled carbon nanotube (MWNT)/polycarbonate nanocomposites," Composites Science and Technology, vol. 67, No. 5, pp. 867–879, 2007.
- [254] E. J. Kramer, L. L. Berger, "Fundamental Processes of Craze Growth and Fracture," Advances in Polymer Science, pp. 1–68, 1990.
- [255] A. Perthué, P.-O. Bussière, M. Baba, J.-F. Larche, S. Therias, F. Karasu, C. Croutxé-Barghorn, "Impact of particle size in PE/ATH composites: The relationship between the interphase and water uptake", Progress in Organic Coatings, vol. 114, no. October 2017, pp. 145–153, 2018.
- [256] Y. Zare, H. Garmabi, "Thickness, modulus and strength of interphase in clay/polymer nanocomposites", Applied Clay Science, vol. 105–106, pp. 66–70, 2015.
- [257] D. Pitsa, M. G. Danikas, "Interfaces Features in Polymer Nanocomposites: a Review of Proposed Models", Nano, vol. 06, No. 06, pp. 497–508, 2011.

- [258] Z. S. Petrovic, I. Javni, A. Waddon, G. Banhegyi, "Structure and Properties of Polyurethane–Silica", Journal of Applied Polymer Science, vol. 76, No.2, pp. 133–151, 1999.
- [259] C. M. Hadden, B. D. Jensen, A. Bandyopadhyay, G. M. Odegard, A. Koo, R. Liang, "Molecular modeling of EPON-862/graphite composites: Interfacial characteristics for multiple crosslink densities", Composites Science and Technology, vol. 76, pp. 92–99, 2013.
- [260] B. Kim, J. Choi, S. Yang, S. Yu, and M. Cho, "Multiscale modeling of interphase in crosslinked epoxy nanocomposites", Composites Part B: Engineering, vol. 120, pp. 128–142, 2017.
- [261] J. K. Kim, M. L. Sham, J. Wu, "Nanoscale characterization of interphase in silane treated glass fibre composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, vol. 32, No. 5, pp. 607–618, 2001.
- [262] R. Garcia, R. Proksch, "Nanomechanical mapping of soft matter by bimodal force microscopy", European Polymer Journal, vol. 49, No. 8, pp. 1897–1906, 2013.
- [263] A. Labuda, M. Kocun, W. Meinhold, D. Walters, R. Proksch, "Generalized Hertz model for bimodal nanomechanical mapping", Beilstein Journal of Nanotechnology, vol. 7, pp. 970–982, 2016.
- [264] Y. He, Y. Yan, Y. Geng, Z. Hu, "Fabrication of none-ridge nanogrooves with large-radius probe on PMMA thin-film using AFM tip-based dynamic plowing lithography approach", Journal of Manufacturing Processes, vol. 29, pp. 204–210, 2017.
- [265] E. H. Barhdadi, P. Lipinski, M. Cherkaoui, "Four phase model: A new formulation to predict the effective elastic moduli of composites", Journal of Engineering Materials and Technology, vol. 129, No. 2, pp. 313–320, 2006.
- [266] Y. Zare, K. Y. Rhee, "Development of Hashin-Shtrikman model to determine the roles and properties of interphases in clay/CaCO3/PP ternary nanocomposite", Applied Clay Science, vol. 137, pp. 176–182, 2017.
- [267] J. Honerkamp, J. Weese, "A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra", Rheologica Acta, vol. 32, No. 1, pp. 65–73, 1993.
- [268] A. A. Cuadri, J. E. Martín-Alfonso, "Thermal, thermo-oxidative and thermomechanical degradation of PLA: A comparative study based on rheological, chemical and thermal properties", Polymer Degradation and Stability, vol. 150, pp. 37–45, 2018.
- [269] J. Besson, R. Leriche, R. Foerch, G. Cailletaud, "Object-Oriented Programming Applied to the Finite Element Method Part II. Application to Material Behaviors," Revue Européenne des Éléments Finis, vol. 7, No.5, 1998.
- [270] M. Cherkaoui, H. Sabar, M. Berveiller, "Micromechanical Approach of the coated inclusion problem and applications to composite materials", Journal of Engineering Materials and Technology, vol. 116, No. 3, pp. 274– 278, 1994.
- [271] G. Alfano, M. A. Crisfield, "Finite element interface models for the delamination analysis of laminated composites: Mechanical and computational issues", International Journal for Numerical Methods in Engineering, vol. 50, No. 7, pp. 1701–1736, 2001.

[272] J. Cai, C. Liu, M. Cai, J. Zhu, F. Zuo, B. S. Hsiao, R. A. Gross, "Effects of molecular weight on poly(ωpentadecalactone) mechanical and thermal properties", Polymer, vol. 51, No. 5, pp. 1088–1099, 2010.

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1: EVOLUTION DU NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR ANNEE DANS LE DOMAINE DES NANOCOMPOSITES. MOT-CLE :	
NANOCOMPOSITE (DONNEES SCIENCE DIRECT)	2
FIGURE 2 : COURBE CLASSIQUE D'UN ESSAI DE TRACTION SIMPLE	10
FIGURE 3 : SCHEMA REPRESENTANT LA DIFFERENCE ENTRE DISTRIBUTION ET DISPERSION [28]	2
FIGURE 4 : COMPARAISON DES PROPRIETES DES PNEUMATIQUES EN FONCTION DE LA CHARGE RENFORÇANTE UTILISEE [29]	2
FIGURE 5 : VARIATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EN FONCTION DU POURCENTAGE MASSIQUE POUR DES COMPOSITES	
DISPERSES (COURBE NOIRE) ET AGGLOMERES (COURBE ROUGE) A 30°C [37]	4
FIGURE 6: SCHEMATISATION DE LA DIFFERENCE ENTRE INTERPHASE ET INTERFACE	15
FIGURE 7 : SCHEMA DE LA MISE EN ŒUVRE PAR EXTRUSION BI-VIS [61]	8
FIGURE 8 : SCHEMA DE LA MISE EN FORME PAR INJECTION [64]	8
Figure 9 : Schema de la mise en œuvre par calandrage1	19
FIGURE 10: DISTRIBUTION IONIQUE ET POTENTIEL ELECTRIQUE ENVIRONNANT LA PARTICULE	22
FIGURE 11 : INTERACTION ENTRE DEUX PARTICULES PAR RECOUVREMENT DE LEUR DOUBLE COUCHE ELECTRIQUE [73]	23
FIGURE 12 : COURBE REPRESENTANT L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION EN FONCTION DE LA DISTANCE INTER-PARTICULAIRE	
selon la theorie DLVO [76]	24
FIGURE 13 : SCHEMATISATION DES FORCES DE DEPLETION ATTRACTIVES OU REPULSIVES	25
FIGURE 14 : SCHEMATISATION DES FORCES DE REPULSION STERIQUE	25
FIGURE 15: DIFFERENTES STRATEGIES POUR LA FONCTIONNALISATION DE SURFACES [85].	27
FIGURE 16 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE BIMODALE [87]	27
FIGURE 17 : DISPERSION DE NANOTUBES DE CARBONE DANS UNE RESINE EPOXY PAR DIFFERENTES TECHNIQUES A) BAIN A ULTRASONS	'
B) extrusion, C) sonde a ultrasons D) calandrage [65]	29
FIGURE 18 : DISPERSION DE PARTICULES DE 30NM A) DISPERSION UNIFORME LF=73NM B) DISPERSION ALEATOIRE LF=106NM C)	
DISPERSION REGROUPEE LF=220NM D) AGGLOMERATION LF=460NM[94].	30
FIGURE 19 : DRX DU COMPOSITE PE/MONTMORILLONITE [100].	31
FIGURE 20 : REPRESENTATION D'UNE COURBE D'ESSAI DE RHEOLOGIE [101]	32
FIGURE 21 : COMPARAISON ENTRE L'ESPACEMENT DES FEUILLETS ET LA CONTRAINTE LIMITE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE	
PP-g-MA dans le composite PP/PP-g-MA/argile.	33
FIGURE 22 : LES DIFFERENTES APPROCHES D'HOMOGENEISATION.	34
FIGURE 23 : COMPARAISON EXPERIENCES/MODELES DE BIOCOMPOSITES. EVOLUTION DU MODULE D'YOUNG EN FONCTION DE LA	
FRACTION VOLUMIQUE DE RENFORT [113].	37
FIGURE 24: SCHEMA DE L'INCLUSION D'ESHELBY	38
FIGURE 25: MODELE A DEUX PHASES DE MORI-TANAKA	39
FIGURE 26: MAILLAGE DU VER PAR LA SIMULATION DES EF	ł1
Figure 27: Micrographie de billes de silice synthetisees par methode Stöber modifiee	13
FIGURE 28: MICROGRAPHIE DE FEUILLETS DE GRAPHENE (KNANO® KNG-G5)	13
FIGURE 29: ORGANIGRAMME REPRESENTANT LES DIFFERENTES FORMES DE SILICES (SOURCE: CEFIC-ASASP, 2002)	13

FIGURE 30: REPARTITION DES DIFFERENTES APPLICATIONS POUR LA SILICE SYNTHETIQUE [140]	44
FIGURE 31 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'INTERPHASE ENTRE LA MATRICE ET LA PARTICULE [143].	45
Figure 32: Revenus du marche mondial du Graphene [153]	
FIGURE 33 : LES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES METHODES DE PRODUCTION DE GRAPHENE LES PLUS COURANTES SUR L	JNE
echelle de 0 a $3;$ (G) se refere a la qualite du graphene, (C) se refere au cout de production (une valeur	FAIBLE
CORRESPOND AU COUT DE PRODUCTION ELEVE), (S) SE REFERE A L'EVOLUTIVITE, (P) SE REFERE A LA PURETE ET (Y) SE	REFERE AU
RENDEMENT DE CHAQUE VOIE DE PREPARATION [155]	
Figure 34 : Approche de l'etude	54
FIGURE 35: MICROGRAPHIE MEB DE LA SILICE L	55
FIGURE 36: MICROGRAPHIES MEB DU GRAPHENE MULTICOUCHES KNG-150 UTILISE DANS CETTE ETUDE (MICROGRAPHIE	
FOURNISSEUR).	55
Figure 37: Courbe DTG d'un PMMA obtenu par voie anionique [170]	56
Figure 38: Sonde a ultra-son Branson digital sonifer 250 (a gauche) et bain a ultra-son Retsch UR1 (a droit	E) 57
FIGURE 39: ÉVAPORATION DU SOLVANT DES FILMS PMMA/SILICE (A GAUCHE) ET PMMA/GRAPHENE (A DROITE)	58
Figure 40: Photographie du A) micro compounder DSM B) jonc de PMMA/Silice et C) jonc de PMMA/Graph	ene 59
FIGURE 41: IMAGES A) DE LA MINI PRESSE B) D'EPROUVETTES HALTERES ISO 1/2 ET C) DE PASTILLES	59
FIGURE 42: GRANULOMETRE LASER BECKMAN COULTER LS13320.	60
FIGURE 43. TRAITEMENT D'IMAGE PAR APHELION.	63
Figure 44: schematisation du fonctionnement d'un AFM	63
Figure 45 : Essai de linearite du PMMA	65
FIGURE 46 : SCHEMATISATION DE L'APPROCHE DU CHAPITRE 3	68
FIGURE 47: TWO DIFFERENT APPROACHES OF THE PARTICLES DISPERSION	
Figure 48: SEM micrographs of the synthetized (a) silica L and (b) silica M	
FIGURE 49: ZETA POTENTIAL VS PH OF SYNTHETIZED SILICA.	
Figure 50: Size distribution of SPs by laser granulometry in acetone of a) silica L/bath process b) silica M/ba	ТН
PROCESS C) SILICA L/PROBE PROCESS AND D) SILICA M/PROBE PROCESS.	
FIGURE 51 : SEM TOPOGRAPHY MICROGRAPHS: INFLUENCE OF THE PROCESS ON SPS DISPERSION/DISTRIBUTION INTO THE C	OMPOSITE
FIGURE 52 : OBJECT SELECTION VIA APHELION SOFTWARE	80
Figure 53 : Numerical granulometry via Aphelion software of composites a) PMMA/silica L with $10^{\prime\prime}$ of som	IICATION
and b) PMMA/silica M with 65'' of sonication	
FIGURE 54 : STRESS-STRAIN CURVES OF A) WELL-DISPERSED AND B) POORLY DISPERSED COMPOSITES	82
FIGURE 55 : PROCESS IMPACT AND SIZE EFFECT ON YOUNG'S MODULUS	83
FIGURE 56 : PROCESS IMPACT AND SIZE EFFECT ON STRESS AT BREAK	
FIGURE 57 : ACCUMULATED WEIBULL PROBABILITY PLOTS FOR THE FAILURE STRESS, IN MPA	
FIGURE 58 : WEIBULL PREDICTION	85
FIGURE 59 : MICROGRAPHIES MEB DES INTERFACES PMMA/SILICE.	

FIGURE 60 : SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE (A) P(S-CO-HEMA), (B) P(MMA-CO-HEMA) AND (C) P(VAC-CO-HEM	1A)
SYNTHESIS.	94
FIGURE 61 : SCHEMATIC REPRESENTATION OF THE GRAPHENE MODIFICATION	95
FIGURE 62: ¹ H NMR SPECTRA OF COUPLING AGENTS RECORDED IN CDCL ₃	99
FIGURE 63: TGA CURVES OF A) GO B) G C) GO-G-PVAC D) GO-G-PS AND E) GO-G-PMMA	100
FIGURE 64 : CHROMATOGRAMS OF (A) GO-G-PS (B) GO-G-PMMA AND (C) GO-G-PVAC OBTAINED BY PY-GC/MS ANAL	ysis. 101
FIGURE 65 : PHOTOGRAPHS OF (A) G DISPERSED IN TOLUENE, ACETONE AND BUTYL ACETATE (FROM LEFT TO RIGHT) (B) GO	
dispersed in toluene, acetone and Butyl acetate (from left to right), (c) GO-g-PS dispersed in toluene (D) GO-G-
PMMA dispersed in acetone and (e) GO-g-PVAc dispersed in Butyl acetate. All the samples were prepar	ED BY
GENTLE SONICATION FOR 30 seconds, and kept in ambient condition for 2 hours before photographing. The	IE
Concentrations of all the samples were $0.1~{ m mg}~{ m mg}~{ m ml}^{-1}$	102
FIGURE 66 : MEAN TRANSMISSION PERCENTAGE IN SUPERNATANT AFTER 10 AND 30 MINUTES IN (A) BUTYL-ACETATE (B)	
TOLUENE.AND (C) ACETONE	103
FIGURE 67 : SEM MICROGRAPHS OF PS, PMMA AND EVA COMPOSITES FILLED WITH UNMODIFIED GRAPHENE AND FUNCTION	ONALIZED-
GO	104
FIGURE 68 : AFM IMAGES OF (A) PS/G (B) PS/GO-G-PS.	105
FIGURE 69 : CHROMATOGRAMS OF (A) G AND (B) GO OBTAINED BY PY-GC/MS ANALYSIS.	106
FIGURE 70 : REACTION D'HYDROLYSE DES UNITES TEOS EN MILIEU BASIQUE	107
FIGURE 71 : FORMATION DES PARTICULES DE SILICE PAR POLYCONDENSATION DES UNITE SI(OH)4	107
FIGURE 72 : SCHEMA DE FORMATION DES PARTICULES DE SILICE PAR HYDROLYSE/CONDENSATION DES UNITES TEOS EN MILIE	U
BASIQUE	107
FIGURE 73 : DISTRIBUTION GRANULOMETRIQUE DANS L'ACETONE DE LA SILICE L.	108
FIGURE 74 : SCHEMA DE LA FONCTIONNALISATION DE TYPE « CHEVEUX » DE PARTICULE DE SILICE	109
FIGURE 75 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SYNTHESE DE L'AGENT DE GREFFAGE F3	109
Figure 76 : Spectre RMN ¹ H de l'agent de greffage F3	110
FIGURE 77 : FONCTIONNALISATION DES PARTICULES DE SILICE AVEC L'AGENT DE GREFFAGE F3	110
FIGURE 78 : DLS DE LA SILICE VIERGE ET LA SILICE-F1	111
FIGURE 79 : ATG DE LA SILICE VIERGE ET LA SILICE-F1	112
Figure 80 : Essai de stabilite thermique du PMMA	112
FIGURE 81 : COURBES DE VISCOSITE COMPLEXE (H [*]) ET LOI DE CARREAU-YASUDA DES DIFFERENTS COMPOSITES	114
FIGURE 82 : SPECTRE DE TEMPS DE RELAXATION DU PMMA ET PMMA RENFORCE DE SILICE VIERGE	115
FIGURE 83 : MICROGRAPHIE MEB DE L'INTERFACE PARTICULE VIERGE/PMMA.	116
FIGURE 84 : SPECTRE DE TEMPS DE RELAXATION DES COMPOSITES	117
FIGURE 85 : MICROGRAPHIE MEB DES COMPOSITES PMMA/SI(B) ET PMMA/SI-F1(B)	118
FIGURE 86 : SCHEMA DE LA FONCTIONNALISATION DE TYPE « BOUCLES » DES PARTICULES DE SILICE	120
FIGURE 87 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA SYNTHESE DE L'AGENT DE GREFFAGE F4	121
Figure 88 : Spectre RMN ¹ H de l'agent de greffage F4	121
FIGURE 89 : FONCTIONNALISATION DES PARTICULES DE SILICE AVEC L'AGENT DE GREFFAGE F4	122

FIGURE 90 : DLS DE LA SILICE VIERGE ET LA SILICE-F2
FIGURE 91 : ATG DE LA SILICE VIERGE ET LA SILICE-F2
FIGURE 92 : ESSAI EN TRACTION DES COMPOSITES CHARGES DE SILICES VIERGES ET SILICES F2
FIGURE 93: SCHEMATIC REPRESENTATION OF (A) SYNTHESIS OF ETS-PMMA, (B) SYNTHESIS OF SILICA PARTICLES AND (C) GRAFTING
OF SILICA PARTICLES WITH ETS-PMMA
FIGURE 94: SEM MICROGRAPHS OF PMMA/SILICA COMPOSITES REVEALING PARTICLES DISPERSION AS A FUNCTION OF PROCESS (A)
PROBE PROCESS (B) BATH PROCESS
FIGURE 95: TGA CURVES OF PMMA/SILICA-T-PD COMPOSITES (SAMPLE 2), DETERMINATION OF THE SILICA WEIGHT PERCENT 136
FIGURE 96: LINEAR VISCOELASTICITY: VARIATION OF THE DYNAMIC STORAGE VERSUS FREQUENCIES: REPRODUCIBILITY FOR THE
PMMA/SI-wd composites
FIGURE 97: WEIGHTED RELAXATION SPECTRA FOR THE NEAT PMMA AND PMMA/SI-WD COMPOSITES AT 230°C 138
FIGURE 98: UNIAXIAL TENSILE RESPONSES FOR PMMA AND PMMA/SI COMPOSITES
FIGURE 99: MODELLING OF PMMA, STRESS VS. STRAIN CURVE
FIGURE 100: DIGIMAT MICROSTRUCTURE AND BOUNDARY CONDITIONS
FIGURE 101: FINITE ELEMENT MODELLING OF PMMA/SI COMPOSITE
FIGURE 102: INTERPHASE MODELLING FOR PMMA/SI MODEL COMPOSITE
FIGURE 103: MICROGRAPHS OF A) PMMA/PRISTINE SILICA AND B) PMMA/FUNCTIONALIZED SILICA COMPOSITES
FIGURE 104: REPRESENTATIVE ELEMENTARY VOLUME AND BOUNDARY CONDITIONS FOR THE FINITE ELEMENTS COMPUTATION 147
FIGURE 105: UNIAXIAL TENSILE RESPONSES FOR THE PMMA/SI COMPOSITES: COMPARISON BETWEEN EXPERIMENTS AND
SIMULATIONS
FIGURE 106: NUMERICAL UNIAXIAL TENSILE RESPONSES FOR THE PMMA/SI COMPOSITES (ONE FILLER): COMPARISON BETWEEN
SEVERAL FILLS RATES
FIGURE 107: VON MISES STRESS CARTOGRAPHY FOR A CONTINUOUS INTERFACE (A) AND A DECOHESIVE INTERFACE (B)
CORRESPONDING TO 3.1% OF MACROSCOPIC STRAIN
FIGURE 108: CUMULATIVE FREQUENCY OF VON MISES STRESSES OF FINITE ELEMENTS IN THE INTERPHASE AND PMMA AREA (A)
FREQUENCY OF EFFECTIVE PLASTIC STRAIN OF FINITE ELEMENTS IN PMMA AREA (B) CORRESPONDING TO 3.1% OF
MACROSCOPIC STRAIN
FIGURE 109: PMMA/SI COMPOSITES: TWO MODEL MICROSTRUCTURES (A) WELL-DISPERSED AND (B) POORLY-DISPERSED
FIGURE 110: UNIAXIAL TENSILE RESPONSES FOR THE PMMA/SI COMPOSITES: INFLUENCE OF SILICA DISPERSION

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : LES POLYMERES LES PLUS UTILISES ET LEURS APPLICATIONS (DONNEES LOGICIEL GRANTA CES SELECTOR) 9
TABLEAU 2 : TECHNIQUES POUR LA CARACTERISATION DE LA DISPERSION. 29
TABLEAU 3: PARAMETRES ELASTIQUES DES MODELES 35
TABLEAU 4: NOMENCLATURE DES CLASSES DE GRAPHENE PROPOSEE PAR BIANCO ET AL. 48
TABLEAU 5 : DONNEES FOURNISSEUR DU GRAPHENE MULTICOUCHES. 56
TABLEAU 6 : INDICES DE REFRACTIONS DES PHASES UTILISEES DANS CETTE ETUDE. 60
TABLEAU 7 : TEMPS D'ULTRA-SONS ET TECHNIQUES UTILISEES. 87
TABLEAU 8 : NOTATION DES COMPOSITES
TABLEAU 9 : MN ET PD DU PMMA OBTENU PAR GPC
TABLEAU 10 : CONTRAINTES A RUPTURE ET MODULES D'YOUNG DES COMPOSITES OBTENUS PAR LES ESSAIS DE TRACTION SIMPLE 119
TABLEAU 11 : CONTRAINTES A RUPTURE ET MODULES D'YOUNG DES COMPOSITES PMMA/SILICE ET PMMA/SILICE L-F2 OBTENUS
PAR LES ESSAIS DE TRACTION SIMPLE
TABLEAU 12 : RECAPITULATIF DES ECHANTILLONS PRIS EN CONSIDERATION DANS L'ETUDE DE MODELISATION (T = TRAITE, WD = WELL-
DISPERSED, PD = POORLY-DISPERSED)

LIST OF TABLES

TABLE 1: LASER GRANULOMETRY: STATISTICAL MEASURE VALUES AFTER SONICATION DURING 10 MINUTES FOR SILICA L AND 65	
MINUTES FOR SILICA M.	78
TABLE2 : QUANTITATIVE GRANULOMETRY BY IMAGES TREATMENT WITH APHELION SOFTWARE	81
TABLE 3: WEIBULL PARAMETERS	85
TABLE 4 : MANUFACTURED COMPOSITES	97
TABLE 5 : INJECTION MOLDING PARAMETERS.	98
TABLE 6 : TOTAL WEIGHT LOSS DATA OF GRAPHENE, GRAPHENE OXIDE AND FUNCTIONALIZED GRAPHENES AT 500°C	100
TABLE 7 : HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS [171]	102
TABLE 8 : MANUFACTURED COMPOSITES	133
TABLE 9: SILICA WT% IN PMMA COMPOSITES CALCULATED FROM TGA RESULTS	137
TABLE 10: ELONGATION AT BREAK AND STRESS AT BREAK FOR PMMA AND PMMA/SI COMPOSITES	140
TABLE 11: MATERIAL PARAMETERS FOR PMMA AND SILICA	141

RÉSUMÉ

Cette étude s'inscrit dans le cadre du GDR POLYNANO, lequel s'intéresse au nano-renforcement des matériaux polymères. Les propriétés macroscopiques des polymères renforcés dépendent non seulement des propriétés des phases en présence mais aussi de leur morphologie, de l'état de confinement de la matrice due à la présence des nanoparticules (NPs) et de la mécanique et physicochimie interfaciale NPs/matrice. Ces paramètres associés à la modification du comportement de la matrice en présence des nanoparticules rendent la modélisation micromécanique du renforcement délicate. La maitrise de l'ensemble de ces facteurs conjugués nécessite le contrôle de la microstructure du nanocomposite, en amont du procédé d'élaboration. L'enjeu de cette thèse est de travailler sur des nanocomposites modèles en étant particulièrement attentif à toute la chaine d'élaboration. La voie solvant a été choisie pour ces travaux, elle constitue une voie d'élaboration permettant de comprendre et de contrôler les mécanismes qui régissent les propriétés mécaniques et physico-chimiques des nanocomposites.

Les matériaux choisis au cours de cette thèse sont des nanocomposites de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) renforcés par des particules de silice ou de graphène. Dans un premier temps, les résultats ont montré que ces particules ont tendance à s'agglomérer dans le matériau et ainsi provoquer des amorces de ruptures prématurées du composite. Le procédé de dispersion de NPs de silice et de graphène a alors été optimisé afin d'améliorer les propriétés mécaniques de ces composites. Dans un deuxième temps ces mêmes particules ont été fonctionnalisées afin de comparer l'impact de la dispersion et de la fonctionnalisation sur les propriétés mécaniques. L'objectif global de la thèse est la compréhension et l'amélioration des performances des polymères nano-renforcés au moyen de la maîtrise des matières premières, du procédé de mise en œuvre/forme et de la structure produite. Ce travail couvre les aspects de caractérisation des interphases et interfaces entre NPs et matrices mais aussi des relations nanostructures-propriétés ouvrant ainsi le champ à la modélisation multi-échelles.

Mots-clés : nanocomposites, propriétés mécaniques, modélisation, dispersion, fonctionnalisation

ABSTRACT

This study is part of the GDR POLYNANO, which focuses on the nano-reinforcement of polymeric materials. The macroscopic properties of the reinforced polymers depend not only on the properties of the phases present but also on their morphology, the state of confinement of the matrix due to the presence of nanoparticles (NPs) and the mechanics and physicochemistry interfacial NPs / matrix. These parameters associated with the modification of the behavior of the matrix in the presence of the nanoparticles make the micromechanical modeling of the reinforcement delicate. The control of all these conjugate factors requires the control of the nanocomposite microstructure, upstream of the processing. The challenge of this thesis is to work on model nanocomposites by being particularly attentive to the entire production chain. The solvent route was chosen for this work, it constitutes a way of elaboration allowing to understand and to control the mechanisms which govern the mechanical and physicochemical properties of the nanocomposites.

The materials chosen during this thesis are polymethyl methacrylate (PMMA) nanocomposites reinforced with silica or graphene particles. In the first place, the results showed that these particles tend to agglomerate in the material and thus cause premature fracture of the composite. The dispersion process of silica and graphene NPs was then optimized to improve the mechanical properties of these composites. In a second time these same particles were functionalized in order to compare the impact of the dispersion and the functionalization on the mechanical properties. The overall objective of the thesis is to understand and improve the performance of nano-reinforced polymers through the control of raw materials, the process and the produced structure. This work covers the characterization aspects of the interphases and interfaces between NPs and matrices but also the relations between nanostructures and properties, thus opening the field to multiscale modeling.

Keywords: nanocomposites, mechanical properties, modeling, dispersion, functionalization