



**HAL**  
open science

# Effet de taille dans les polymères nano-renforcés : caractérisation multi-échelles et modélisation

Adoté Sitou Blivi

## ► To cite this version:

Adoté Sitou Blivi. Effet de taille dans les polymères nano-renforcés : caractérisation multi-échelles et modélisation. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université de Technologie de Compiègne, 2018. Français. NNT : 2018COMP2431 . tel-02016166

**HAL Id: tel-02016166**

**<https://theses.hal.science/tel-02016166>**

Submitted on 12 Feb 2019

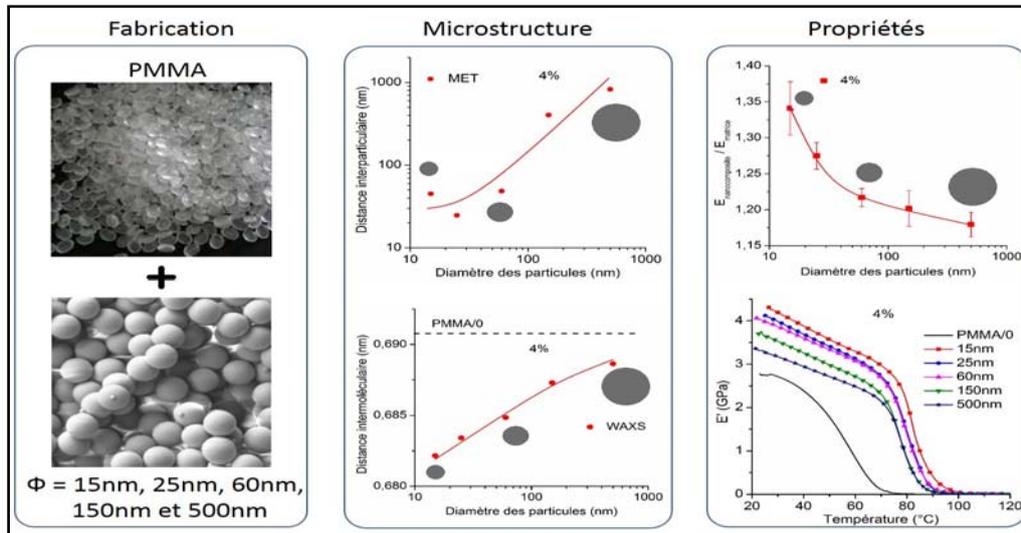
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

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

Par **Adoté Sitou BLIVI**

*Effet de taille dans les polymères nano-renforcés : caractérisation multi-échelles et modélisation*

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



Soutenue le 11 juillet 2018

**Spécialité** : Mécanique Avancée : Unité de recherche en Mécanique - Laboratoire Roberval (UMR-7337)

D2431



Université de Technologie de Compiègne  
Laboratoire Roberval



Université Pierre et Marie Curie  
Institut Jean le Rond d'Alembert  
CNRS UMR 7190

# THÈSE DE DOCTORAT

pour l'obtention du grade de

## DOCTEUR

Spécialité : **Mécanique Avancée**

présentée par

### **Adoté Sitou BLIVI**

Soutenue le 11 juillet 2018

## EFFET DE TAILLE DANS LES POLYMÈRES NANO- RENFORCÉS : CARACTÉRISATION MULTI-ÉCHELLES ET MODELISATION

**Rénald BRENNER**

**Bruno FAYOLLE**

**Yao KOUTSAWA**

**JinBo BAI**

**Delphine BRANCHERIE**

**Djimédo KONDO**

**Fahmi BEDOUI**

Directeur de Recherches CNRS, Institut Jean le Rond d'Alembert

Professeur des universités, ENS Arts et Métiers Paris

Dr.-Ing., HDR, Luxembourg Institute of Science and Technology

Directeur de recherches CNRS, Ecole Centrale Paris

Maître de Conférences, HDR, Université de Technologie de Compiègne

Professeur des universités, Université Pierre et Marie Curie

Maître de Conférences, HDR, Université de Technologie de Compiègne

*Président*

*Rapporteur*

*Rapporteur*

*Examineur*

*Examineur*

*Directeur*

*Directeur*



## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au sein du département Génie Mécanique du laboratoire Roberval (Université de Technologie de Compiègne) et de l'équipe Mécanique et Ingénierie des Solides Et des Structures de l'Institut Jean le Rond d'Alembert (Université Pierre et Marie Curie) sous les directions respectives de Fahmi Bédoui et de Djimédo Kondo. Je tiens à les remercier tous les deux de m'avoir accompagné et encadré tout le long de ce travail. Grâce à eux, j'ai beaucoup appris.

Je tiens aussi à remercier Jérôme Favergeon, directeur du laboratoire Roberval et Salima Bouvier, directrice du département Génie Mécanique de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et offert un environnement de travail particulièrement appréciable. Je remercie également tous les membres du laboratoire Roberval pour nos discussions sur des sujets aussi bien sociaux que scientifiques autour d'un bon café. Merci à tous pour votre accueil et amitiés.

J'adresse mes remerciements à monsieur Renald Brenner qui a accepté de présider le jury de thèse ainsi qu'à messieurs Bruno Fayolle et Yao Koutsawa qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ces travaux. J'exprime également ma gratitude à monsieur JinBo Bai et madame Delphine Brancherie, examinateurs de ce travail.

Mes remerciements vont également à tous les doctorants et assimilés que j'ai eu à côtoyer : Pierre, David, Benoît, Blanche, Isabelle, Walid, Phong, Elisa, Alan, Dame Céline et plus particulièrement Khalil, compagnon de jeudi foot.

La science étant universelle, cette thèse a été aussi l'occasion de voyager et de visiter le pays de l'oncle Sam. Je remercie tout d'abord l'Argonne National Laboratory (Chicago-USA) et Steeven Weigand, Ingénieur synchrotron, de m'avoir formé et permis de réaliser des essais de diffraction des Rayons X. Je n'oublie pas, les longues nuits passées à faire ces essais et à discuter diffraction des Rayons X avec Fan Benhui, Marion Risbet, Fahmi Bédoui, et le Professeur N.S. Murthy.

J'ai eu également la chance de collaborer avec d'autres laboratoires pour mener à bien ce travail. Je tiens donc à remercier Fan Benhui et JinBo Bai du laboratoire de Mécanique des Sols, Structures et Matériaux de l'Ecole Centrale Paris de m'avoir permis d'accéder à leurs équipements et aidé dans la fabrication de mes éprouvettes. Je remercie également Bernard Haye du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris qui m'a aidé à réaliser la découpe de mes échantillons pour les observations au microscope électronique en transmission.

Je n'en serai pas là sans le soutien infaillible de ma famille, mon père, ma mère, mes frères et sœurs qui m'ont toujours épaulé dans mes choix. Enfin, je remercie Shalom qui a su supporter mes sauts d'humeur dans les moments où les essais et/ou les codes de calcul ne donnaient pas les résultats escomptés.

Je remercie tous ceux qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ces travaux.



# Table des matières

Tables des figures.....	ix
Liste des tableaux .....	xv
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 .....	3
1.1 Introduction bibliographique .....	4
1.2 Matrices polymères, renforts et mise en œuvre.....	6
1.2.1 Matrices polymères.....	6
1.2.2 Les renforts .....	7
1.2.3 Préparation des Nanocomposites.....	9
1.3 Caractérisation des nanocomposites.....	10
1.3.1 Caractérisations morphologiques .....	11
1.3.1.1 <i>Microscopie Electronique en Transmission (MET)</i> .....	12
1.3.1.2 <i>Diffraction des Rayons X</i> .....	12
<i>Traitement des données aux petits angles de diffraction (SAXS)</i> .....	14
<i>Traitement des données aux grands angles de diffraction (WAXS)</i> . 18	
1.3.2 Caractérisations mécaniques et physiques.....	19
1.3.2.1 <i>Caractérisations mécaniques</i> .....	19
<i>Traction</i> .....	19
<i>Analyse Mécanique Dynamique (DMA)</i> .....	19
1.3.2.2 <i>Caractérisation physique</i> .....	21
<i>Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC)</i> .....	21
<i>Analyse Mécanique Dynamique (DMA)</i> .....	22
<i>Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) en température</i> .....	23

	<i>Thermogravimétrie (TGA)</i> .....	24
1.4	Effet de taille et les méthodes d'homogénéisation .....	25
	Chapitre 2 .....	29
2.1	Introduction .....	30
2.2	Mise en œuvre des nanocomposites .....	31
	2.2.1 Choix de la matrice, des nanocharges et du solvant .....	31
	2.2.1.1 <i>Choix de la matrice</i> .....	31
	2.2.1.2 <i>Choix des nanocharges</i> .....	33
	2.2.1.3 <i>Choix du solvant</i> .....	36
	2.2.2 Mise en œuvre .....	37
2.3	Caractérisation morphologique des nanocomposites .....	42
	2.3.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET) .....	43
	2.3.1.1 <i>Préparation de l'échantillon et acquisition des images MET</i> .....	43
	2.3.1.2 <i>Taille, dispersion et distance interparticulaires</i> .....	44
	2.3.2 Diffraction des rayons X .....	50
	2.3.2.1 <i>SAXS</i> .....	51
	2.3.2.2 <i>WAXS</i> .....	57
	Conclusion .....	64
	Chapitre 3 .....	65
3.1	Introduction .....	66
3.2	Effet du procédé de mise en œuvre sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matrice polymère .....	67
3.3	Caractérisations physico-chimiques des nanocomposites .....	71
	3.3.1 Effet de taille sur la température de transition vitreuse .....	72
	3.3.1.1 <i>Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)</i> .....	72
	3.3.1.2 <i>Analyse Mécanique Dynamique (AMD ou DMA)</i> .....	74

3.3.1.3	Diffraction des rayons X synchrotron en température aux grands angles (WAXS).....	75
3.3.2	Stabilité thermique.....	85
	Récapitulatif de l'analyse physico-chimique .....	87
3.4	Caractérisations mécaniques des nanocomposites .....	89
3.4.1	Essais quasi-statiques : propriétés élastiques.....	89
3.4.2	Essais dynamiques : propriétés viscoélastiques.....	96
	Conclusion.....	99
	Chapitre 4 .....	101
4.1	Introduction .....	102
4.2	Effet de taille dans les méthodes d'homogénéisation.....	102
4.3	Bref résumé du modèle de Brisard et <i>al</i> [20, 21] .....	105
4.4	Module de compressibilité et de cisaillement en fonction de la taille.....	107
4.4.1	Distribution uniforme .....	107
4.4.2	Cas d'une distribution polydisperse .....	108
4.5	Extension du module de cisaillement à la polydispersité.....	109
4.6	Calibration des propriétés de l'interface et prédiction des modules élastiques des nanocomposites : Cas monodisperse .....	112
4.6.1	Expressions de $\kappa^s$ et $\mu^s$ .....	112
4.6.2	Détermination de $\kappa^s$ et $\mu^s$ en fonction de la taille des particules .....	113
4.7	Confrontation aux données expérimentales : cas monodisperse .....	116
4.7.1	Vérification de la calibration de $\kappa^s$ et $\mu^s$ .....	116
4.7.2	Prédiction continue des modules élastiques des nanocomposites .....	117
4.8	Calibration des propriétés de l'interface et prédiction des modules élastiques des nanocomposites : Cas polydisperse .....	123
4.8.1	Détermination des propriétés de l'interface.....	123



**Tables des figures**

Figure 1.1 : Evolution du module de Young en fonction de la fraction volumique pour différentes tailles de particules : (a) polysiloxane/silice [5] et (b) PP/CaCO<sub>3</sub> [6]..... 5

Figure 1.2 : Diffraction des rayons X de polymères semi-cristallin PLA [25]et amorphe PMMA atactique (A) et syndiotactique (B) [26]..... 7

Figure 1.3 : Schéma des différentes morphologies des renforts [29]..... 8

Figure 1.4 : Liens entre les différentes longueurs caractéristiques des nanocomposites et les moyens d’essais permettant de les caractériser. .... 11

Figure 1.5 : Clichés MET de PMMA/4%/500nm. .... 12

Figure 1.6 : Schéma du principe et dispositif des capteurs pour les mesures par diffraction des rayons X [64]..... 13

Figure 1.7 : Diffractogrammes de rayons X de PLA à différents taux de cristallinité [25]. .... 14

Figure 1.8 : Les différentes étapes de correction des données SAXS [66]. .... 15

Figure 1.9 : (a) Les domaines d’information du facteur de forme des particules [66], (b) Allure de la courbe de l’intensité dans la zone de Guinier en fonction de l’état de dispersion des charges [69]. .... 16

Figure 1.10 : Profil SAXS d’une solution de particules dispersées et sa déconvolution en facteur de forme d’une particule isolée avec son facteur de structure [66]..... 17

Figure 1.11 : Courbes WAXS du PMMA et du PolyCaproLactone (PCL) [70]. .... 18

Figure 1.12 : (a) Montage de l’éprouvette collée entre deux plateaux à l’intérieur d’une enceinte thermique pour les essais DMA ; (b) grandeurs mesurées et imposées lors de l’essai. .... 20

Figure 1.13 : Effet des nanocharges sur les propriétés mécaniques dynamiques à fréquence et vitesse de déformation variables (a) Module de stockage ( $E'$ ), (b) Module de perte ( $E''$ ), (c) Tangente de perte ( $\tan \delta$ ) en fonction de la température [72]. .... 21

Figure 1.14 : Courbe DSC de PMMA/silice/4%/60nm..... 22

Figure 1.15 : Détermination de la température de transition du PMMA/silice/4%/60nm en DMA..... 22

## Table des figures

Figure 1.16 : Diffractogramme X aux grands angles du PMMA 4%/60nm en fonction de la température (a) ; Détermination de température de transition vitreuse du PMMA/silice/4%/60nm avec les données DRX aux grands angles. ....	23
Figure 1.17 : Schéma d'un thermogravimètre SETSYS EVO. ....	24
Figure 1.18 : Thermogramme du PMMA/silice/4%/60nm. ....	25
Figure 1.19 : Schéma d'un composite à matrice polymère renforcée par des fibres avec une interface et une interphase ayant une épaisseur finie. Les indices f, i et m désignent respectivement la fibre, l'interphase et la matrice [80].....	26
Figure 1.20 : Modules effectifs (a) compressibilité et (b) cisaillement en fonction du rayon des pores [22].....	27
Figure 2.1 : Schéma de la synthèse du PMMA par polymérisation radicalaire [93]. ....	32
Figure 2.2 : Représentations schématiques des stéréoisomères du PMMA : (a) PMMA syndiotactique, (b) PMMA atactique et (c) PMMA isotactique. ....	33
Figure 2.3 : Différents groupements en surface de la silice. ....	35
Figure 2.4 : (a) Spectre RMN $^{29}\text{Si}$ des particules de silice 150nm ; (b) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) de nos nanoparticules de silice de diamètre 500nm. ....	36
Figure 2.5 : Dilution des nanocharges dans le DMF et le THF. ....	37
Figure 2.6 : Schéma proposant la réaction des nanoparticules de silice avec les chaînes de la matrice PMMA.....	38
Figure 2.7 : Les différentes étapes de fabrication des nanocomposites (1 bain-marie et sonification, 2-3 mélange du polymère et nanoparticules avec un barreau magnétique, 4 coulée du mélange en film, 5 séchage du film, 6-8 extrusion et injection, 9 éprouvette). ....	39
Figure 2.8 : Analyse thermogravimétrique du PMMA et PMMA/4%.....	42
Figure 2.9 : Clichés des nanocomposites avec des nanoparticules de 25nm pour des fractions volumiques de (a) 2%, (b) 4% et (c) 6%. ....	44
Figure 2.10 : Clichés des nanocomposites avec des nanoparticules de 150nm pour des fractions volumiques de (a) 2%, (b) 4% et (c) 6%. ....	44

Figure 2.11 : Analyse d'image sous ImageJ : (a) images brute, (b) élimination des zones d'ombres et éclairage uniforme, (c) suppression de la matrice et (d) suppression des résidus de la matrice. ....	45
Figure 2.12 : Schéma de détermination de la distance à la plus proche voisine du code Matlab®. ....	46
Figure 2.13 : Tailles et dispersion des nanoparticules de 25nm et 150nm au sein de la matrice pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. ....	47
Figure 2.14 : Distance interparticulaire des nanoparticules de 25nm et 150nm au sein de la matrice pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. ....	48
Figure 2.15 : Analyses de Porod (a) de poudres de nanoparticules 60nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/60nm et (b) de poudres de nanoparticules 150nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/150nm. ....	52
Figure 2.16 : Analyses de Guinier pour les poudres de nanoparticules de 60nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/60nm. ....	53
Figure 2.17 : Déconvolution des courbes d'intensité de 4% 15nm et 4% 60nm après correction de Lorentz. ....	55
Figure 2.18 : Courbes de diffraction du P MMA, des nanoparticules de 60nm et du nanocomposite 4%/60nm. ....	58
Figure 2.19 : Déconvolution de la courbe de diffraction aux grands angles du PMMA. ....	60
Figure 2.20 : Diagrammes schématiques de la conformation du PMMA. Les petits et grands cercles et les rectangles désignent respectivement les atomes de carbone du squelette, les groupements méthyles et les groupements carbonyles [26]. ....	60
Figure 2.21 : Comparaison des courbes de diffraction aux grands angles du P MMA et ses nanocomposites chargés à 4% et différentes tailles. ....	62
Figure 2.22 : Evolution de la distance intramoléculaire normalisée ( $d_2$ ) de la matrice dans les nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules et de la fraction volumique ( $d_2$ PMMA = 5,59Å). ....	63
Figure 3.1 : Courbes comparatives des propriétés mécaniques de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication. ....	68

Figure 3.2 : Courbes comparatives des propriétés viscoélastiques de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication. ....	69
Figure 3.3 : Courbes comparatives de la transition principale (Tg) de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication avec la DMA.....	70
Figure 3.4 : Courbes comparatives de la transition vitreuse (Tg) de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication avec la DSC. ....	71
Figure 3.5 : Courbe DSC des nanocomposites 4%/60nm. ....	73
Figure 3.6 : Courbes DSC : zones de transition vitreuse des nanocomposites chargés à 4%. .	73
Figure 3.7 : Courbes $\tan\delta$ des nanocomposites chargés à 4%.....	74
Figure 3.8 : (a) Vue extérieure du synchrotron de Chicago et (b) cellule de DSC dans le montage de diffraction des rayons X sur la ligne 5-ID-DND et (c) évolution des courbes DRX du nanocomposite 4%/25nm en fonction de la température. ....	76
Figure 3.9 : Evolution de la distance intermoléculaire en fonction de la température de la matrice nanochargée à 4% de particules de tailles 15nm, 60nm et 500nm.....	79
Figure 3.10 : Evolution de la température de transition vitreuse des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 2% et 4%. ....	82
Figure 3.11 : Evolution de la température de transition des chaînes confinées en fonction de la taille des nanoparticules. ....	83
Figure 3.12 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et de perte de masse du PMMA/0 et de ses nanocomposites chargés à 4% de différentes tailles de nanoparticules. ....	86
Figure 3.13 : Courbe contrainte-déformation du PMMA/0 et des nanocomposites 4% 15nm et 4% 500nm. ....	90
Figure 3.14 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de Young des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%. ....	94
Figure 3.15 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de compressibilité des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%. ....	95
Figure 3.16 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de cisaillement des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%. ....	96

Figure 3.17 : (a) Evolution du module de conservation et du (b)  $\tan\delta$  en fonction de la température du PMMA/0 et des nanocomposites chargés à 4 % avec différentes tailles de nanoparticules et à une fréquence de 1Hz. .... 98

Figure 4.1 : Propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% pour une distribution monodisperse des tailles de particules. .... 115

Figure 4.2 : Comparaison des prédictions taille par taille du modèle aux données expérimentales dans le cas d'une distribution monodisperse. .... 117

Figure 4.3 : Approximation des propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour la fraction volumiques de 2% pour une distribution monodisperse des tailles de particules. .... 118

Figure 4.4 : Comparaison des estimations du modèle aux données expérimentales avec des  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  déterminés pour chaque fraction volumique. .... 120

Figure 4.5 : Confrontation des prédictions continues du modèle aux données expérimentales et aux prédictions discrètes et continues par fraction volumique dans le cas d'une distribution monodisperse de la taille de particules. .... 122

Figure 4.6 : Histogramme de distribution des rayons des particules et agrégats présents dans le nanocomposite 4% 15nm. .... 123

Figure 4.7 : Evolution de la différence entre les module de compressibilité expérimental et du modèle en fonction de  $\kappa^s$  pour le nanocomposite 4%/60nm. .... 124

Figure 4.8 : Propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% pour une distribution polydisperse des tailles de particules. .... 126

Figure 4.9 : Comparaison des prédictions taille par taille du modèle aux données expérimentales dans le cas d'une distribution polydisperse. .... 127

Figure 4.10 : Approximation de (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour la fraction volumiques de 2% pour une distribution polydisperse. .... 128

Figure 4.11 : Comparaison des estimations du modèle aux données expérimentales avec des  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  obtenus à 2%. .... 129

Figure 4.12 : Comparaison des estimations continues des distributions monodisperse et polydisperse aux données expérimentales à 2%. ..... 129

**Liste des tableaux**

Tableau 2.1 : Fractions volumiques mesurées par thermogravimétrie..... 42

Tableau 2.2 : Diamètres, taux de dispersion et les distances interparticulaires (MET). ..... 49

Tableau 2.3 : Diamètres, taux de dispersion et les distances interparticulaires (SAXS). ..... 56

Tableau 3.1 : Valeurs de Tg et Tc des différents matériaux..... 84

Tableau 3.2 : Valeurs de températures de décomposition T<sub>50%</sub> des nanocomposites sous azote.  
..... 86

Tableau 3.3 : Valeurs des coefficients de Poisson et des modules de Young, de compressibilité  
et de cisaillement des différents matériaux. .... 91

Tableau 4.1 : Propriétés élastiques de l'interface  $(\kappa^s; \mu^s)$  en fonction de la taille pour les  
fractions volumiques de 2%, 4% et 6% (distribution monodisperse). ..... 113

Tableau 4.2 : Propriétés élastiques de l'interface  $(\kappa^s, \mu^s)$  en fonction de la taille pour les  
fractions volumiques de 2%, 4% et 6% (distribution polydisperse). ..... 125



### Introduction générale

L'objectif du travail présenté dans ce document est de mettre en évidence l'effet de la taille nanométrique des charges sur les microstructures, les propriétés mécaniques et thermiques des nanocomposites avec une approche expérimentale. Et ensuite de rendre compte de cet effet sur les propriétés mécaniques avec un modèle micromécanique. Pour cela, il est nécessaire de décrire finement la microstructure particulière des nanocomposites et d'identifier leur comportement afin de comprendre l'influence de la taille sur les propriétés mécaniques macroscopiques. Différentes techniques seront utilisées pour décrire à différentes échelles la microstructure des matériaux. Des essais mécaniques seront effectués pour déterminer les propriétés mécaniques macroscopiques qui serviront de données d'entrées à un modèle micromécanique. Ce travail est divisé en quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à la bibliographie. Nous présenterons les différents types de polymères, de nanocharges et des procédés de mise en œuvre des nanocomposites. Ensuite nous présenterons les différentes techniques de caractérisations expérimentales des nanocomposites. A la fin nous présenterons des modèles micromécaniques qui traitent de l'effet de taille des charges sur les propriétés mécaniques.

Le deuxième chapitre sera consacré à la mise en œuvre et à la description microstructurale des nanocomposites. La mise en œuvre sera faite avec différents procédés pour assurer au mieux la dispersion des charges dans la matrice. De cette dispersion dépendra l'état de la microstructure. La description de la microstructure se fera à l'aide de deux techniques complémentaires que sont la Microscopie Electronique à Transmission (MET) et la Diffraction des Rayons-X aux grands et petits angles. Ces deux techniques vont nous permettre de couvrir l'échelle macroscopique et l'échelle moléculaire. Avec ces deux techniques, nous déterminerons les paramètres clés de la morphologie à savoir la taille et la distribution des charges, les distances interparticulaires pour ce qui concerne les charges, et les distances inter et intramoléculaires des chaînes de la matrice.

Dans le troisième chapitre, nous nous attacherons à la détermination des propriétés physico-chimiques et mécaniques des matériaux en fonction de la taille des charges. La matrice étant thermoplastique, nous verrons en premier l'effet de la taille des charges sur la température de transition vitreuse et ce pour différentes fractions volumiques. La température de transition vitreuse sera déterminée par trois différentes techniques, dont deux techniques à l'échelle macroscopique (la Calorimétrie Différentielle à Balayage DSC et l'Analyse Mécanique

Dynamique DMA) et la troisième à l'échelle des chaînes de la matrice (Diffraction des Rayons X en température aux grands angles WAXS). Ces essais nous permettront de suivre l'évolution de la température de transition vitreuse à ces différentes échelles et de comparer les données locales aux données macroscopiques. Pour les propriétés mécaniques, nous verrons tout d'abord l'effet de taille sur les propriétés élastiques des matériaux au travers de la mesure du module de Young par des essais de traction instrumentés. L'instrumentation des essais nous permettra de déterminer le coefficient de Poisson et de suivre l'effet de taille sur les modules de compressibilité et de cisaillement des matériaux. Ensuite nous ferons des essais DMA pour déterminer l'effet de taille des charges sur les propriétés viscoélastiques. Dans ce chapitre, nous essaierons aussi de discuter de comment les paramètres de la microstructure (taille des charges, leur distribution, les distances interparticulaires et les distances intermoléculaires) affectent les propriétés mesurées.

Dans le quatrième et dernier chapitre, nous utiliserons dans un premier temps un modèle micromécanique avec effet de taille pour estimer les propriétés mécaniques élastiques des nanocomposites sur l'hypothèse d'une distribution uniforme des charges. Dans un second temps, nous enrichirons ce modèle afin de l'étendre à la prise en compte de l'état de distribution des charges et nous confronterons les estimations du modèle aux données expérimentales.

Nous terminerons par une conclusion où nous reviendrons sur les grands points de ce travail à savoir l'observation de la microstructure ; la dépendance à la taille des charges de la microstructure, des propriétés physiques et mécaniques ; et la comparaison des résultats du modèle avec effet de taille aux données expérimentales.

# Chapitre 1

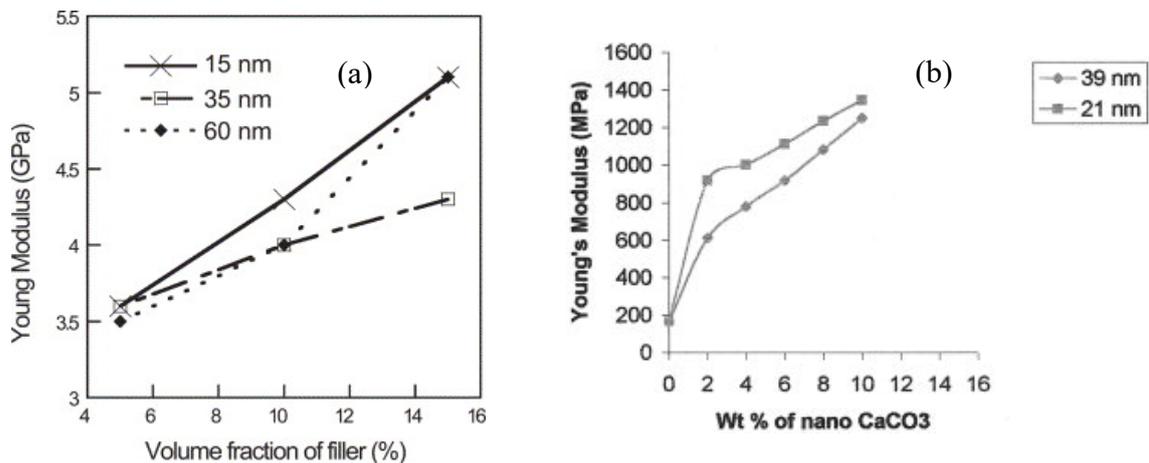
## BIBLIOGRAPHIE

### 1.1 Introduction bibliographique

Les matériaux nanocomposites sont de plus en plus étudiés et commencent par être utilisés dans l'industrie pour les améliorations qu'ils offrent comparés aux composites conventionnels. Ils sont très utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles où l'amélioration des performances des structures combinée à leur légèreté constituent des défis quotidiens. Les nanocomposites qui nécessitent l'utilisation de moins de charges (inférieure à 10% en masse) offrent des performances supérieures à celles des composites conventionnels. Cependant la taille nanométrique des charges fait d'eux des matériaux où tout reste encore à étudier et à découvrir. Le challenge des nanocomposites est de traduire la spécificité de leur microstructure voire "nanostructure" dans les lois de comportement pour prédire leurs propriétés. Compte tenu de la taille nanométrique des charges, les approches multi-échelles doivent s'adapter pour intégrer les phénomènes se produisant à des échelles nano ou sub-nano dans les lois de comportement.

Les premières études des nanocomposites ont été faites avec des variations des fractions volumiques ou massiques. Ces études ont ainsi montré un effet renforçant dû aux nanocharges [1–6]. On peut ainsi retrouver dans la littérature des études sur l'effet de l'utilisation des charges nanométriques sur les propriétés mécaniques et thermiques [1–3], électriques, magnétiques et optiques des matériaux nanocomposites. Ces études sont faites avec différents types de charges. Parmi eux, on peut citer principalement les plaquettes d'argile, les particules de silice, les nanotubes et noir de carbone. Cui et al [2] ont observé un gain de plus de 75% du module de Young lorsqu'ils ont ajouté moins de 5% en masse de plaquette d'argile de type Montmorillonite au PA-6. Les nanocomposites à charges plaquettaires restent de loin les plus étudiés. La fabrication de ces matériaux consiste à un mélange du polymère et des charges sans un regard particulier sur la taille des charges et leur dispersion. Les récentes études insistent sur la maîtrise de la taille des charges et leur dispersion car elle jouerait un rôle non négligeable dans l'organisation de la microstructure et est de ce fait un paramètre important à intégrer dans les lois de comportement [7–11]. Des études ont été menées dans ce sens mais n'ont pas montré de façon quantitative l'effet de la taille des charges sur le comportement du nanocomposite [12–15]. En effet dans la plupart de ces études, des charges de dimensions assez variables sont utilisées et il est difficile de juger de l'effet de taille compte tenu de sa fluctuation [16]. Dans d'autres études, des charges de dimensions bien connues sont utilisées mais une seule taille de charges est étudiée. Dans les études où au moins deux tailles sont utilisées, les charges sont de différente nature [4]. Dans ces études, quantifier l'effet de la taille des charges s'avère

compliqué puisqu'on est en présence d'une seule taille ou de deux tailles mais de natures différentes. L'effet observé était plus lié à la variation de la fraction volumique qu'à la taille des charges puisque le paramètre variant est la fraction volumique. Pour montrer l'effet de taille, il serait intéressant de fixer la fraction volumique, d'utiliser des charges de même nature chimique et de taille différente. Des études similaires ont été trouvées dans la littérature et les résultats sont présentés sur la figure 1.1 [5, 6]. Dans ces études, des charges sphériques de silice et de carbonate de calcium de différentes tailles et à différentes fractions volumiques ont été utilisées. Ces études permettent de juger de l'évolution des propriétés en fonction de la taille à fraction volumique fixe. Sur cette figure, on peut remarquer qu'à une fraction volumique donnée, le module de Young des particules de petite taille est supérieur à celui des grosses particules. Ces études, il en existe très peu dans la littérature, ce qui rend difficile la construction de lois de comportement pour l'effet de taille basées sur des résultats expérimentaux.



**Figure 1.1 : Evolution du module de Young en fonction de la fraction volumique pour différentes tailles de particules : (a) polysiloxane/silice [5] et (b) PP/CaCO<sub>3</sub> [6].**

Cependant, on peut trouver dans la littérature des modèles numériques et analytiques qui traitent de cet effet sur les propriétés macroscopiques. Parmi les approches numériques, la plus utilisée est la dynamique moléculaire (DM) [17, 18]. Cette approche nécessite la définition des forces d'interaction entre la matrice et les charges. Ces forces d'interactions n'ont jamais été mesurées et sont considérées comme dérivant d'un potentiel empirique (dynamique moléculaire classique) ou calculées à partir des premiers principes de la mécanique quantique (*ab initio*). Il y a aussi des modèles basés sur des méthodes éléments finis (EF) pour prédire l'effet de taille [19]. Ce sont des modèles qui sont souvent lourds en temps de calculs. Il existe également des modèles micromécaniques [20–22] qui traitent de l'effet de taille. Ce sont des modèles multi-échelles qui nécessitent la connaissance des paramètres microstructuraux et

physiques du matériau. A cause du manque de données expérimentales, il est difficile de confronter les résultats de ces modèles à des propriétés mesurées.

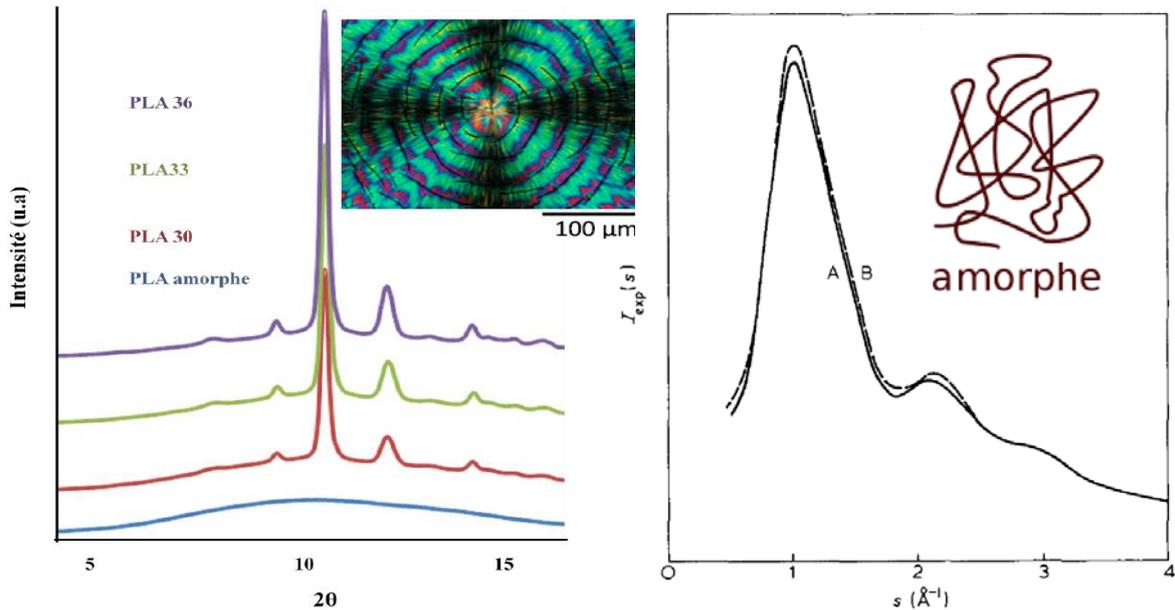
## 1.2 Matrices polymères, renforts et mise en œuvre

### 1.2.1 Matrices polymères

Un polymère par définition est une macromolécule formée de l'enchaînement covalent d'un très grand nombre d'unités de répétition qui dérivent d'un ou de plusieurs monomères (qui sont également appelés motifs). Deux grands groupes de polymères peuvent être distingués selon leur rapport à la chaleur : les thermodurcissables et les thermoplastiques. Les thermodurcissables ou thermodurs sont caractérisés par un durcissement chimique irréversible et les thermoplastiques par une thermoplasticité. Les thermoplastiques sont recyclables contrairement aux thermodurcissables. Les thermodurcissables sont des composés macromoléculaires qui forment un réseau tridimensionnel. Ils sont d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel qui les caractérise est plus dense. Les thermoplastiques quant à eux sont constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (mères) en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées).

Dans le groupe des thermoplastiques, on peut distinguer différents types de polymères selon l'organisation des chaînes carbonées entre elles (Figure 1.2). On distingue ainsi les polymères 'semi-cristallins' (PLA, PP, PE, PET, ...) et 'amorphes' (PS, PMMA, PC, ...). La structure des semi-cristallins est caractérisée par la coexistence de deux phases : une phase amorphe et une phase cristalline [23]. La structure cristalline est la répétition périodique de maille élémentaire qui génère des zones ordonnées constituées de chaînes parallèles les unes aux autres. La quantité de phase cristalline présente dans le matériau par rapport à la phase amorphe est appelée taux de cristallinité et varie selon les polymères [24]. Les phases cristallines ont des propriétés mécaniques fortement anisotropes à cause des différences entre les liaisons intramoléculaires (covalentes) et intermoléculaires (van der Waals). La structure amorphe est constituée d'une seule phase composée de chaînes très ramifiées, désordonnées ou en pelotes. La structure amorphe est définie par plusieurs termes que sont la longueur de chaîne, la ramification, l'effet d'encombrement spatial. Ils sont durs et cassants à basses températures, mous et visqueux aux fortes températures. Ils sont souvent caractérisés par la température de transition vitreuse. Bien que leur structure soit aléatoire, ils possèdent un ordre local qui peut être mis en évidence par des expériences de diffractions. Alors que les cristaux dans les semi-cristallins donnent lieu à des pics de diffraction localisés spatialement, le polymère amorphe

produit de larges bosses (Figure 1.2.). Les positions de ces bosses indiquent les distances entre les atomes d'une même molécule ou de différentes molécules.

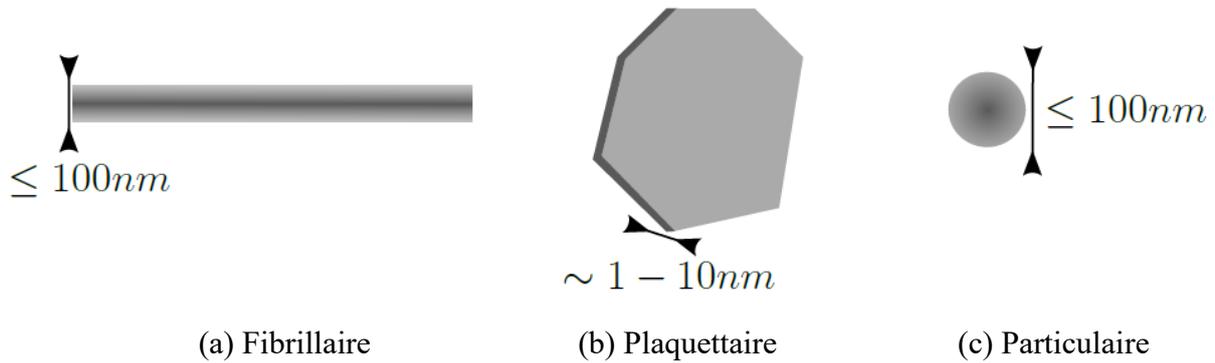


**Figure 1.2 : Diffraction des rayons X de polymères semi-cristallin PLA [25] et amorphe PMMA atactique (A) et syndiotactique (B) [26].**

La structure monophasée des polymères amorphes est une propriété indispensable dans notre étude pour mettre en évidence de l'effet taille car la taille des charges sera à priori le seul paramètre variable de la microstructure de nos nanocomposites. L'utilisation de polymères semi-cristallins aurait faussé la mise en évidence de l'effet de taille car l'effet observé pourrait être dû à la variation de la taille des nanocharges et aussi au changement du taux de cristallinité. En effet le taux de cristallinité peut évoluer en fonction de la taille ou du taux de charges [3, 27]. Cette variation de la microstructure due aux nanocharges peut engendrer des phénomènes qui peuvent affecter les propriétés du nanocomposite.

### 1.2.2 Les renforts

L'appellation nanocomposite est utilisée pour un matériau composite lorsque les charges possèdent au moins une dimension nanométrique [28]. L'intérêt de l'utilisation de nanocharges à la place des charges classiques (micrométriques) est le grand ratio surface/volume qu'elles offrent. Cela augmente de façon significative la surface de transfert de charges entre les renforts et la matrice. En fonction des dimensions nanométriques, on distingue trois principaux types de nanocharges : les plaquettaires, les fibrillaires et les particulaires (Figure 1.3).



**Figure 1.3 : Schéma des différentes morphologies des renforts [29].**

Les charges plaquettaires sont généralement des feuillets de silicate. Les feuillets résultent d'une combinaison de couche tétraédrique et octaédrique [29]. Selon les agencements, un très grand nombre d'espèces peut être dénombré [30, 31]. Il existe dans la littérature beaucoup d'études sur les plaquettaires. On peut citer entre autres les travaux de Robeson et *al* [3], Gloaguen et *al* [32] et de Cauvin et *al* [33]. Le rapport d'aspect des plaquettaires est différent d'une charge à une autre [29].

Les fibrillaires sont essentiellement constitués de wiskers de cellulose et de nanotubes de carbone. De nombreuses études sur les wiskers de cellulose [34–37] et les nanotubes de carbone [38–45] existent dans la littérature. Bien que la forme soit définie, ces types de renforts tout comme les plaquettaires engendrent aussi des difficultés liées à leur rapport d'aspect.

Dans la famille des particulaires, on peut citer les particules de silice et le noir de carbone. Contrairement aux deux autres types de renforts, les particulaires ont une forme et un rapport d'aspect définis. Les particules de silice ont été notamment étudiés par E. Chabert [46] et Liu et *al* [47]. Le noir de carbone est très utilisé dans l'industrie des plastiques. Il est obtenu industriellement. On le trouve sous forme de très petites particules et est la forme de carbone élémentaire le plus répandu à cause de sa grande utilisation. La silice quant à elle, peut être d'origine naturelle ou synthétique. Parmi les silices d'origine naturelle on peut citer les sables de silice, le quartz et les farines de diatomées [48]. Dans la famille des silices synthétiques, on distingue les silices d'hydropyrogénation, les silices obtenues par voie sol-gel, les silices de précipitation et les fumées de silice [49, 50]. Les *sables de silice* purifiés et finement broyés sont utilisés dans un grand nombre de résines pour leur résistance à la chaleur, à l'abrasion, aux agents chimiques et leur conductivité thermique (et non pas électrique). Ils sont principalement utilisés comme charges des phénoplastes, des résines silicones et époxydes. Le *quartz* est une forme naturelle de silice cristallisée de très haute pureté. Il est très utilisé dans les résines

phénoliques et époxydes pour des applications hautement performantes (en aérospatiale). Les caractéristiques diélectriques et physiques, de la mise en œuvre des polyacrylates sont améliorées par une certaine teneur en quartz [48]. Les *farines diatomées* sont une forme de silice fossilisée. Son utilisation dans les résines a pour but d'améliorer les résistances thermique et chimique, ainsi que les propriétés diélectriques des compositions [48]. Elles sont moins abrasives que le quartz et confèrent aux résines de bonnes propriétés d'isolations électrique, thermique et phonique. Les *silices d'hydroxygénation* sont obtenues à haute température à partir du tétrachlorure de silicium dans un arc de plasma selon la réaction suivante [51, 52]:



Les *silices* obtenues par *voie sol-gel* sont les plus étudiées [53, 54]. Le procédé de synthèse le plus usuel est l'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS). On obtient des suspensions aqueuses stables des particules. Ces particules sont appelées sols de silice. Des gels de silice sont alors formés. Elles possèdent une surface spécifique élevée (300 à 1000m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Les *silices de précipitation* résultent de l'acidification d'une solution de silicates de sodium. Elles sont caractérisées par une porosité importante et sont les plus répandues [51, 52]. Elles représentent 40% de la production mondiale des silices amorphes. Les *fumées de silice* sont obtenues comme sous-produits de différents procédés tels que la fabrication du silicium et des silico-alliages sans purification ultérieure [55].

### 1.2.3 Préparation des Nanocomposites

Les choix du procédé de mise en œuvre sont primordiaux pour la fabrication des nanocomposites car ils conditionnent la microstructure et ont une influence sur les propriétés physico-chimiques, mécaniques et autres. En effet chaque procédé fait intervenir des paramètres (température, temps de séchage, solvant, etc...) qui affectent la microstructure du nanocomposite [56–58]. Il existe dans la littérature trois (3) procédés (polymérisation *in situ*, voie fondue et mélange en solution) qui ont leurs avantages et inconvénients.

Le premier procédé de fabrication est la polymérisation *in situ*. On trouve dans la littérature des données qui montrent son utilisation dès les années 1965 [59]. Il est divisé en plusieurs étapes. On ajoute dans un premier temps les renforts aux monomères dissouts dans un solvant. Les renforts sont dispersés dans la solution (solvant + monomères) par ultrasons ou par agitation mécanique. Après la phase de dispersion vient ensuite la polymérisation. A la fin du procédé, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel par dégazage sous vide par exemple. L'avantage de ce procédé est qu'il permet également d'obtenir une bonne dispersion

des renforts grâce au fait qu'elles sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité.

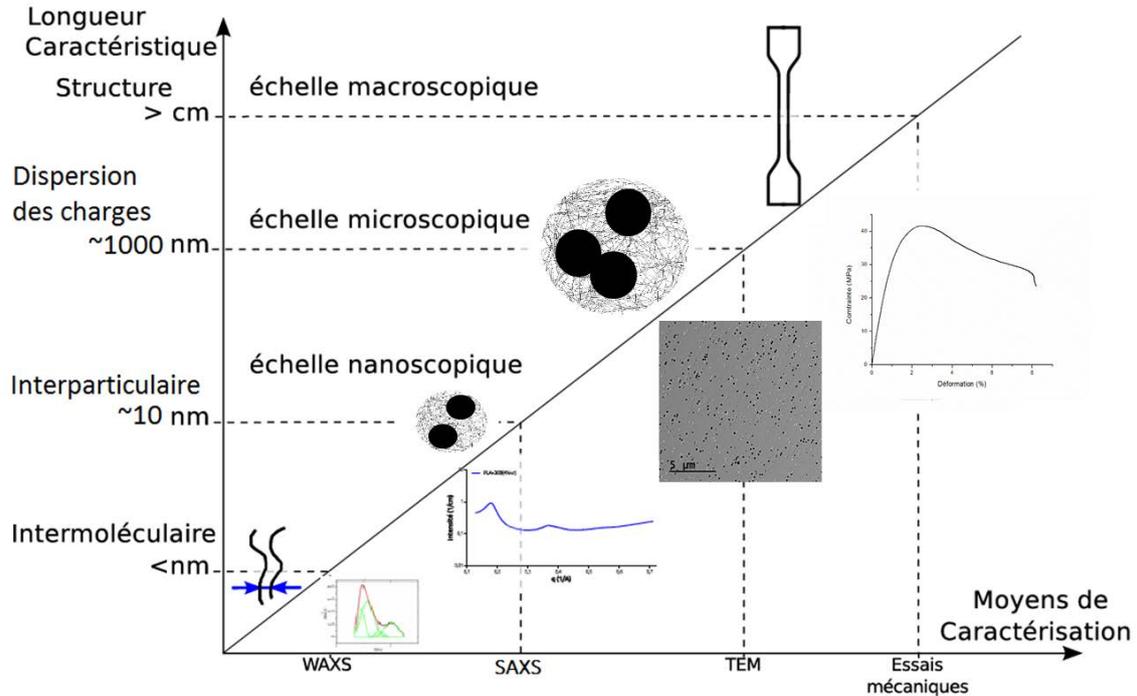
Le second procédé est celui par voie fondue. Ce procédé est facilement industrialisable car il permet une production en continue. La fabrication des nanocomposites se fait par extrusion-injection. Ce procédé permet grâce à des températures et des efforts de cisaillement élevés de fondre le matériau. En plus, il est possible de maîtriser les efforts de cisaillement (notamment à l'aide d'extrudeuse bi-vis), les temps et les températures de mélanges. L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de maîtriser les paramètres influençant la dispersion des charges dans la matrice. Son inconvénient est que l'état de dispersion qu'il permet d'obtenir est de l'ordre du micromètre [60], ce qui n'est pas adapté aux nanocomposites. L'état de dispersion peut être amélioré en augmentant les efforts de cisaillement mais cela conduit à une dégradation de la matrice.

Le troisième procédé est le mélange en solution. Il est particulièrement adapté pour la fabrication des composites en faibles quantités de renforts, ce qui est le cas des nanocomposites. Il consiste à mélanger les renforts et le polymère dans un solvant. La dispersion des renforts se fait généralement par ultrasons. Cette méthode implique d'utiliser un solvant compatible avec la matrice et les renforts. Bien que efficace pour disperser les renforts, cette méthode a la réputation de détruire les chaînes macromoléculaires par une exposition non maîtrisée aux ultrasons [61–63]. Il est également difficile d'éliminer totalement le solvant. Une des solutions pour contourner ces inconvénients est l'utilisation des ultrasons pour disperser les charges dans le solvant et l'ajout du polymère au mélange hors du bain ultrason. Afin de conserver la dispersion obtenue par ultrason et peut-être de l'améliorer, il est nécessaire d'utiliser un agitateur magnétique pour mélanger les charges et le polymère après le bain ultrason.

### 1.3 Caractérisation des nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux renforcés par des charges dont les dimensions sont de l'ordre du nanomètre. Leur étude nécessite une caractérisation fine des propriétés qui va de l'échelle du nanomètre (taille des charges) à l'échelle macroscopique (taille de l'éprouvette) en passant par l'échelle micrométrique qui est celle des agrégats ou des distances interparticulaires. La caractérisation fine va permettre de relier les observations faites à chaque échelle pour une meilleure compréhension des mécanismes s'opérant dans les nanocomposites. A l'échelle de l'éprouvette nous allons déterminer les propriétés macroscopiques (mécaniques et thermiques) tandis qu'à l'échelle nano nous nous intéresserons aux longueurs caractéristiques

de la microstructure (distance intra et intermoléculaires qui peuvent affecter significativement les propriétés des polymères). Entre ces deux échelles se trouve l'échelle microscopique où nous déterminerons les paramètres morphologiques tels que les tailles des agrégats, les distances interparticulaires et l'état de distribution des renforts. Ces différentes caractérisations nécessitent l'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation résumées sur la figure 1.4.



**Figure 1.4 : Liens entre les différentes longueurs caractéristiques des nanocomposites et les moyens d'essais permettant de les caractériser.**

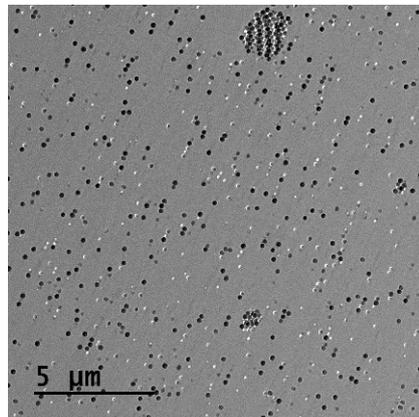
### 1.3.1 Caractérisations morphologiques

Il existe dans la littérature plusieurs techniques de caractérisation de la microstructure des nanocomposites. On peut citer la diffraction des rayons X (DRX) aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS), les microscopies électronique à balayage (MEB), à force atomique (AFM) et en transmission (MET). La diffraction des rayons X est qualifiée de technique d'observation indirecte car elle ne permet pas l'observation de la microstructure contrairement aux microscopies. Nous allons détailler la microscopie électronique en transmission (MET) et de diffraction des rayons X qui sont les techniques de caractérisations morphologiques utilisées dans ce document.

### 1.3.1.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) est une technique d'observation basée sur la transmission des électrons. Le MET permet après préparation d'une fine lame de matériau d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres d'observer les particules et les agrégats. La lame est découpée par ultra-microtomie et la qualité d'observation dépend de la préparation. L'épaisseur de la lame de matière est comprise entre 50 et 100nm.

Un faisceau d'électrons est transmis à travers l'échantillon. Les effets d'interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image dont la résolution peut théoriquement atteindre 0,08 nm. Un système de lentilles magnétiques permet de projeter l'image électronique de l'échantillon sur un écran phosphorescent qui la transforme en image optique. Le faisceau électronique lors de son passage interagit avec l'échantillon suivant l'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon, ce qui conduit à la formation d'une image contrastée dans le plan image (Figure 1.5). Sur la cette figure, la zone la plus sombre correspond aux particules qui sont plus denses que la matrice et la zone moins sombre correspond à la matrice. Compte tenu de la densité des particules, de la matrice et de l'épaisseur de la lame de matière, il arrive que les particules filtrent à travers la matière et laissent des trous comme on peut le voir sur la figure 1.5. L'observation de la figure donne l'état de dispersion des particules et le traitement d'image permet de déterminer leurs tailles.



**Figure 1.5 : Clichés MET de PMMA/4%/500nm.**

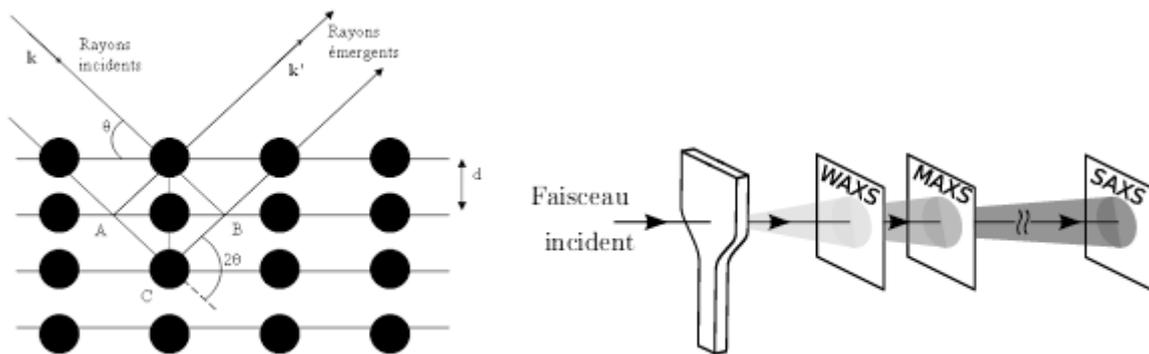
### 1.3.1.2 Diffraction des Rayons X

La résolution du MET ne permet pas de déterminer avec précision des longueurs caractéristiques de l'ordre du nanomètre. Pour déterminer ces distances, la diffraction des rayons X semble être la technique la plus adaptée. C'est une technique qui souvent ne nécessite pas une longue préparation de l'échantillon. Elle ne permet pas une observation directe comme

le MET mais permet à partir de l'intensité des rayons diffractés (Figure 1.6) de mesurer les longueurs caractéristiques contenues dans un volume de matériau. L'angle de diffraction du faisceau est lié au vecteur diffracté  $\underline{q}$  par la relation de l'équation 1 et la longueur caractéristique  $d$  est liée à la norme du vecteur  $\underline{q}$  et à la longueur d'onde du faisceau incident par la loi de Bragg (Equation 1.2). L'intérêt de la diffraction des rayons X comparée au MET est qu'elle permet une caractérisation à différentes échelles. Ainsi dans le nanocomposite, on peut à la fois caractériser les renforts (forme, taille et distance interparticulaire) et la matrice (orientation et la distance entre les chaînes de la matrice).

$$\|\underline{q}\| = q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1.2)$$

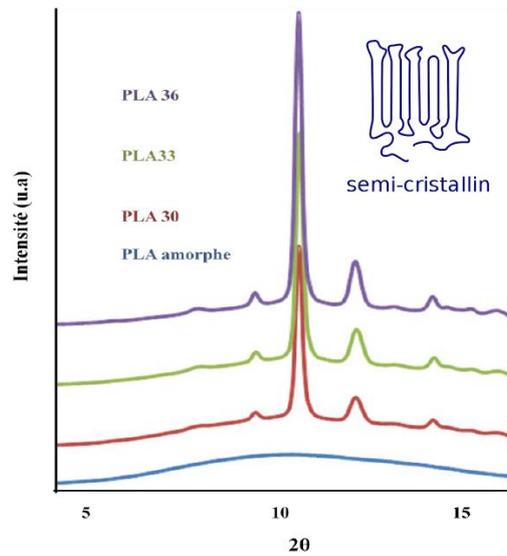
$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad (1.3)$$



**Figure 1.6 : Schéma du principe et dispositif des capteurs pour les mesures par diffraction des rayons X [64].**

La distance caractéristique mesurée dépend de l'angle de diffraction  $2\theta$  (Figure 1.6). Ainsi selon l'angle de diffraction des rayons X, le traitement des données permet de déterminer aux petits angles (SAXS) des longueurs caractéristiques de l'ordre d'une centaine de nanomètres et aux grands angles des longueurs caractéristiques inférieures au nanomètre. La figure 1.7 représente les diffractogrammes d'un polymère semi-cristallin (PLA) à différents taux de cristallinité [25]. A taux de cristallinité nulle, le PLA est totalement amorphe et son diffractogramme est représenté par un halo de diffraction. Au fur et à mesure que le taux de cristallinité augmente, on remarque l'apparition de pics de diffraction dont l'intensité augmente avec le taux de cristallinité. Ces pics de diffraction sont caractéristiques d'une périodicité dans le matériau (phase cristalline). Pour séparer la phase cristalline de la phase amorphe, le

diffractogramme est déconvolué en halos et pics de diffraction. Les halos correspondent à la phase amorphe et les pics à la phase cristalline.



**Figure 1.7 : Diffractogrammes de rayons X de PLA à différents taux de cristallinité [25].**

***Traitement des données aux petits angles de diffraction (SAXS)***

La diffraction des rayons X aux petits angles est une technique qui permet de déterminer les paramètres des matériaux tels que la forme ou la taille moyenne des éléments du matériau. Pour les observations aux petits angles les capteurs sont placés très loin de l'échantillon pour pouvoir capter les rayons diffractants aux faibles angles (Figure 1.6). Les angles de diffraction nommés  $2\theta$  (en degré) sont compris entre 0 et 1. Ainsi, la moyenne des signaux des éléments de matière traversés par les rayons incidents est mesurée.

Pour une bonne interprétation des données SAXS, il est important de corriger l'intensité de diffraction. Les principales corrections sont celles liées aux supports et à la matrice, le bruit de fond, aux effets de collimation et de la longueur d'onde. En effet, pour les essais de diffraction l'échantillon est souvent placé dans ou sur des supports qui réagissent aussi avec le faisceau. Il est donc important de corriger l'intensité de diffraction en soustrayant les intensités des supports et de la matrice. Leurs intensités de diffraction sont obtenues par des essais à blancs réalisés sur le support et la matrice (Figure 1.8.a). Dans certains cas, le signal est aussi pollué par des bruits de fond qui ajoute une constante à la courbe de diffusion. Le bruit de fond a tendance à aplatir la courbe de diffusion aux grandes valeurs du vecteur de diffusion  $q$  (Figure 1.8.b). La valeur du bruit de fond est déterminée en utilisant la loi de Porod (Equation 1.4) où  $B$  est la valeur du bruit de fond à soustraire de l'intensité [65] (Figure 1.8.c). Comme en microscopie, les observations SAXS sont également limitées en résolution. Cette limite est

établie par la longueur d'onde dont dépend le vecteur de diffusion ( $q_{\min} < q < q_{\max}$ ) comme montré sur la figure 1.8.d. Les valeurs limites du vecteur de diffusion définissent les tailles minimale et maximale qui peuvent être détectées conformément à l'Equation 1.3.

$$q^4 I(q) = K_p + Bq^4 \quad (1.4)$$

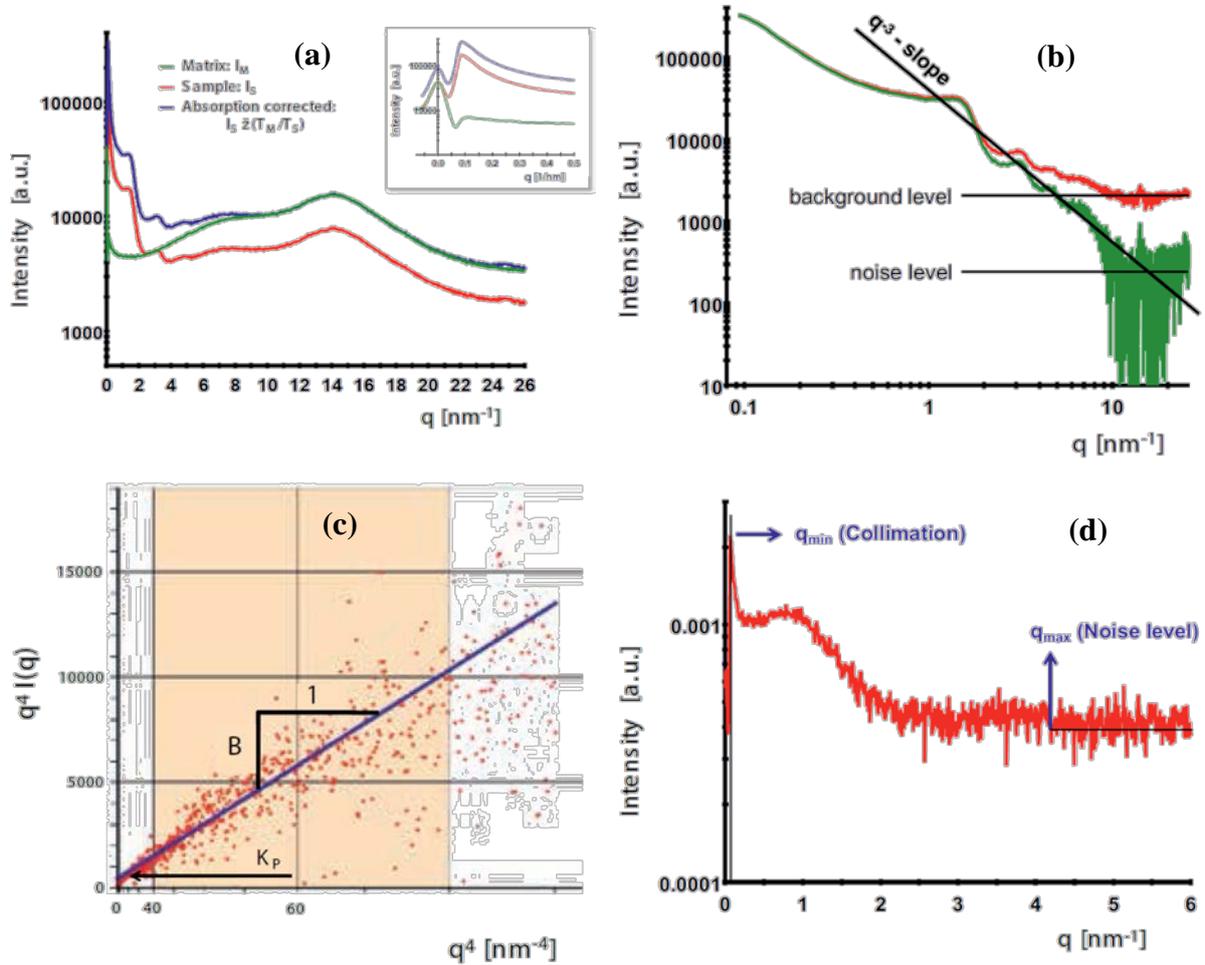
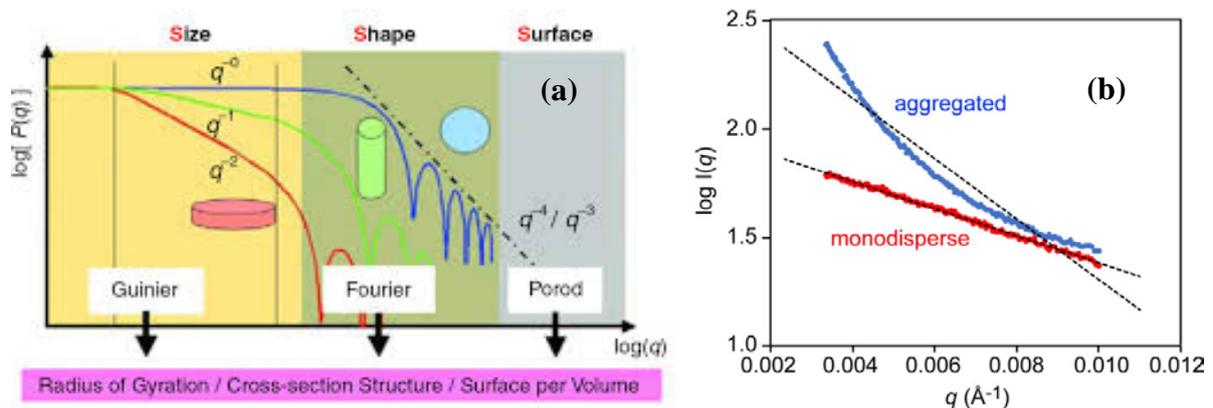


Figure 1.8 : Les différentes étapes de correction des données SAXS [66].

Les données corrigées peuvent être ensuite utilisées pour déterminer les paramètres liés aux charges à savoir leurs tailles, leurs formes et leur structure. La figure 1.9.a montre des courbes corrigées SAXS en Log-Log et les différents paramètres qui peuvent être déterminés. Aux faibles valeurs de  $q$  se trouve la zone de Guinier [67] où on détermine la taille des charges. Au milieu se trouve la zone de Fourier [68] qui renseigne sur la forme et aux grandes valeurs de  $q$  la zone de Porod [65] relative à l'état de surface des charges. La détermination de la taille des charges dans le cas de particules de forme sphérique a été proposée par Guinier avec l'équation 1.5.

$$\text{Ln}(I) = \text{Ln}I(0) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (1.5)$$

où  $I(0)$  et  $R_g$  sont respectivement l'intensité à l'angle zéro de diffraction et le rayon de giration des charges ou de l'agrégat. Avec des données expérimentales, le rayon de giration est déterminé sur la courbe  $\text{Ln}(I)$  vs  $q^2$ . L'allure de la courbe  $\text{Log}(I)$  vs  $\text{Log}(q)$  dans la zone de Guinier renseigne aussi sur la dispersion des charges. Une évolution linéaire de la courbe dans la zone de Guinier traduit une monodispersité tandis qu'une évolution curviligne est synonyme de la présence d'agrégats (Figure 1.9.b). On peut aussi avoir une évolution asymptotique indiquant la présence d'agrégats de tailles très différentes et dans ce cas l'analyse de Guinier ne permet pas de déterminer les différentes tailles et peut conduire à des erreurs. La régression linéaire de la courbe  $\text{Log}(I)$  vs  $\text{Log}(q)$  dans la zone de Guinier évolue suivant la loi  $q^{-n}$  où  $n$  est un entier naturel. La valeur de l'exposant permet de déduire la forme des charges ( $q^0$  forme sphérique,  $q^{-1}$  cylindrique et  $q^{-2}$  forme plate). Si l'exposant est supérieur à 2 alors la taille des particules est supérieure à la résolution limite de la machine. Dans ce cas, seule la zone de Porod permet de déterminer le facteur de forme. La valeur de l'exposant de la régression dans cette zone ( $q^{-3}$  ou  $q^{-4}$ ) permet de déduire la forme des charges.  $q^{-3}$  correspond à des surfaces lisses et  $q^{-4}$  à des surfaces rugueuses qui caractérisent les agrégats. Les analyses dans la zone de Fourier permettent de déterminer les distances interparticulaires.



**Figure 1.9 : (a) Les domaines d'information du facteur de forme des particules [66], (b) Allure de la courbe de l'intensité dans la zone de Guinier en fonction de l'état de dispersion des charges [69].**

Dans le cas où l'allure de la courbe dans la zone de Guinier ne permet pas de déterminer la taille des particules ou des agrégats, on peut procéder à une décomposition de la courbe pour séparer les différentes contributions de l'intensité de diffraction. En effet l'intensité de

diffraction est composée d'un ensemble de données morphologiques (formes, tailles) et structurales (distances interparticulaires) qui permettent de mettre l'intensité diffractée sous la forme :

$$I(q) = K \cdot P(q) \cdot S(q) \quad (1.6)$$

où  $P(q)$  et  $S(q)$  sont respectivement les facteurs de forme et de structure.  $P(q)$  renseigne sur la forme et la taille des charges tandis que  $S(q)$  permet de déterminer la distance interparticulaire.  $K$  est l'intensité absolue. La figure 1.10 présente l'intensité de diffraction de particules dispersées et sa décomposition en facteurs de forme et de structure. Les positions des pics des facteurs de forme et de structure permettent d'obtenir respectivement avec la loi de Bragg, la taille des particules et la distance interparticulaire. La distance interparticulaire est la moyenne des distances entre les particules et leur plus proche voisine.

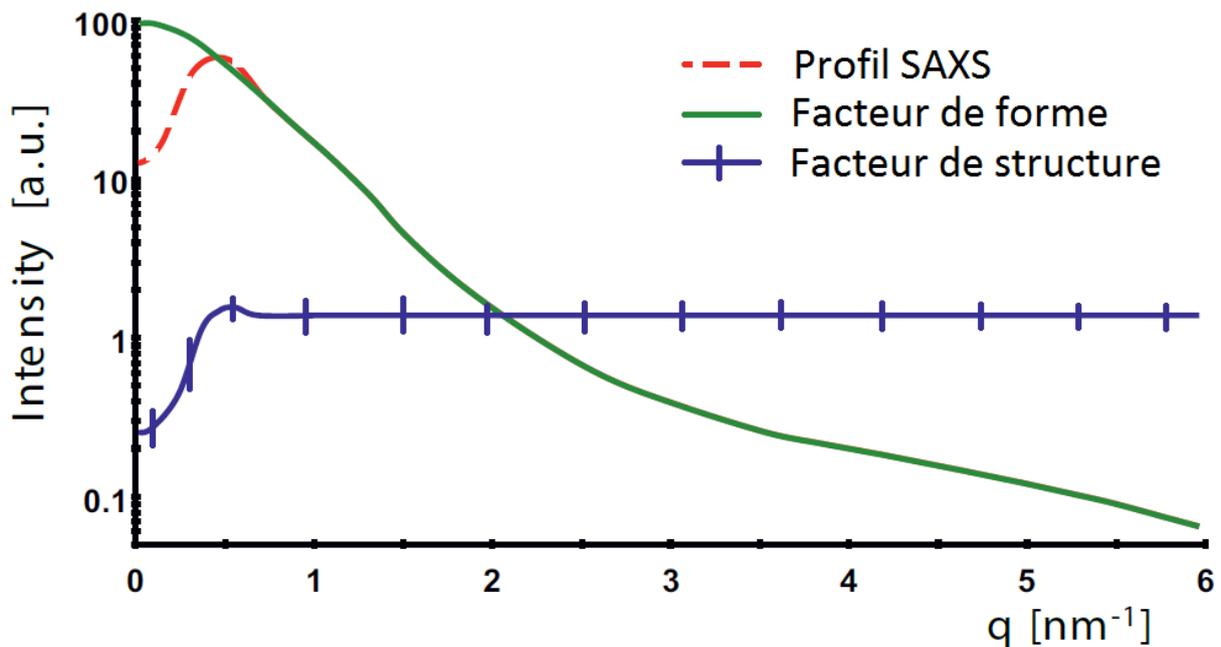
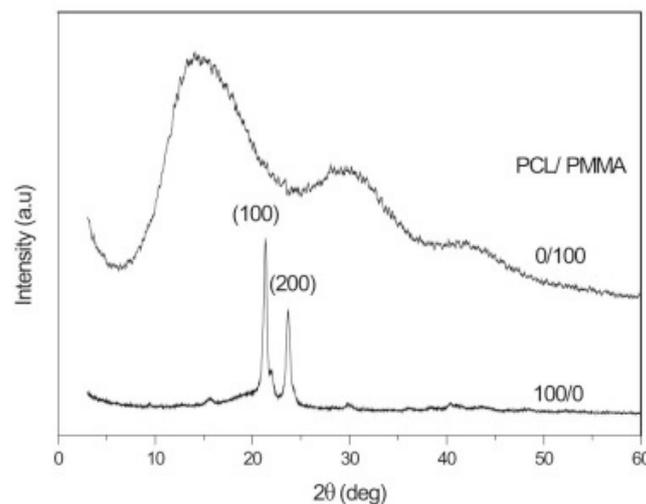


Figure 1.10 : Profil SAXS d'une solution de particules dispersées et sa déconvolution en facteur de forme d'une particule isolée avec son facteur de structure [66].

### *Traitement des données aux grands angles de diffraction (WAXS)*

La diffraction des rayons X aux grands angles utilise les mêmes principe et dispositif que celle aux petits angles à l'exception du capteur (Figure 1.6) placé très proche de l'échantillon pour capter les rayons diffractants aux grands angles. Les angles de diffraction  $2\theta$  (en degré) sont compris entre 4 et  $30^\circ$ . Les signaux enregistrés aux grands angles sont les signatures de très faibles longueurs caractéristiques. Ainsi la diffraction des rayons X aux grands angles permet de mesurer des longueurs caractéristiques relatives à la matrice. La signature de la matrice diffère selon qu'elle soit amorphe ou cristalline. Les phases cristallines sont caractérisées par des raies de diffraction alors que les phases amorphes présentent des halos de diffraction comme on peut le voir sur la figure 1.11. Les raies de diffraction indiquent une organisation et une orientation suivant un plan donné et les halos de diffraction indiquent une distribution aléatoire (absence d'ordre) dans le matériau.

Comme pour le SAXS, la soustraction des données du support est nécessaire pour une bonne interprétation des courbes WAXS. Selon que le matériau soit mono ou polyphasé, une déconvolution de la courbe de l'échantillon permet d'isoler la signature de chaque constituant du matériau. La position du pic permet ensuite de déterminer les distances conformément à l'équation 1.3.



**Figure 1.11 : Courbes WAXS du PMMA et du PolyCaproLactone (PCL) [70].**

La combinaison de la microscopie électronique en transmission (MET) et de la diffraction des rayons X aux petits (SAXS) et grands angles (WAXS) est donc indispensable pour caractériser à différentes échelles la microstructure des nanocomposites.

### 1.3.2 Caractérisations mécaniques et physiques

#### 1.3.2.1 Caractérisations mécaniques

##### *Traction*

La traction est l'essai mécanique qui permet de remonter à la réponse d'un matériau sollicité sous un chargement uni ou bi-axial. Il permet d'obtenir les paramètres élastiques et plastiques tels que le module de Young, la limite d'élasticité, la contrainte et l'allongement à la rupture. L'essai de traction peut être instrumenté pour avoir d'autres informations sur le matériau. On peut soit coller des jauges sur l'éprouvette ou utiliser la corrélation d'images numériques (CIN) pour obtenir les déformations longitudinale et transversale pour calculer le coefficient de Poisson.

##### *Analyse Mécanique Dynamique (DMA)*

L'Analyse Mécanique Dynamique communément connue sous le nom de DMA permet de caractériser les propriétés des polymères sous sollicitations dynamiques et thermiques. Elle permet de déterminer les propriétés viscoélastiques et thermiques des polymères par des sollicitations oscillatoires couvrant l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La machine est constituée d'une tête fixe et d'une autre mobile (Figure 1.12.a). Elle contient également un capteur de température disposé à côté de l'échantillon qui permet d'enregistrer les températures pendant l'essai. La technique consiste à imposer au matériau une déformation (ou contrainte) et à récupérer à la sortie la réponse en contrainte (ou déformation). Le caractère viscoélastique des polymères crée un déphasage  $\delta$  entre la grandeur imposée et la réponse (Figure 1.12.b). Ce déphasage est aussi appelé angle de perte. La relation entre la grandeur d'entrée et la réponse est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega \cdot t) \quad (1.7)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega \cdot t + \delta) \quad (1.8)$$

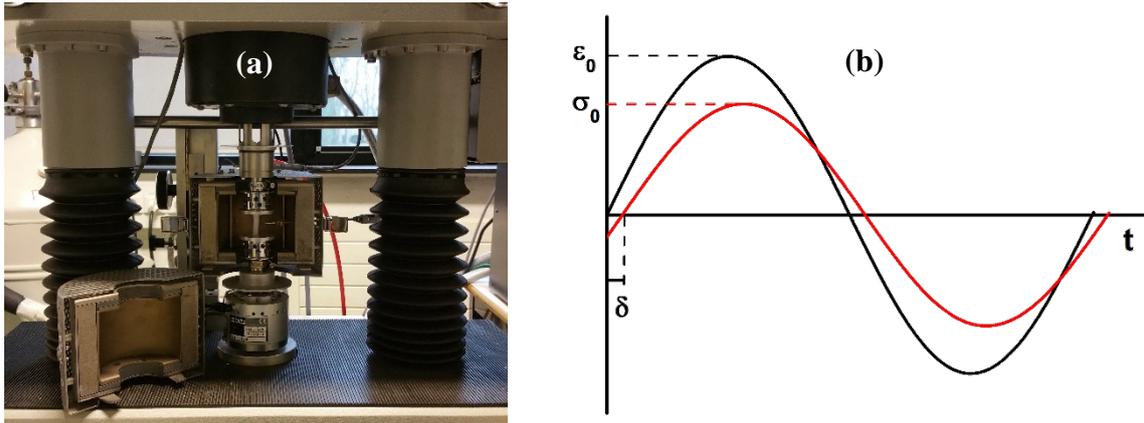
où  $\omega$  est la fréquence d'oscillation,  $\varepsilon_0$  et  $\sigma_0$  sont respectivement les amplitudes de la déformation et de la contrainte. De ces deux grandeurs est déduit le module complexe ( $E^*$ ) du matériau qui est sous la forme :

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E' + iE'' \quad (1.9)$$

où  $E'$  est le module de stockage ou de conservation et  $E''$  le module de perte ou de dissipation.  $E'$  représente la réponse élastique du matériau et est en phase avec la sollicitation imposée

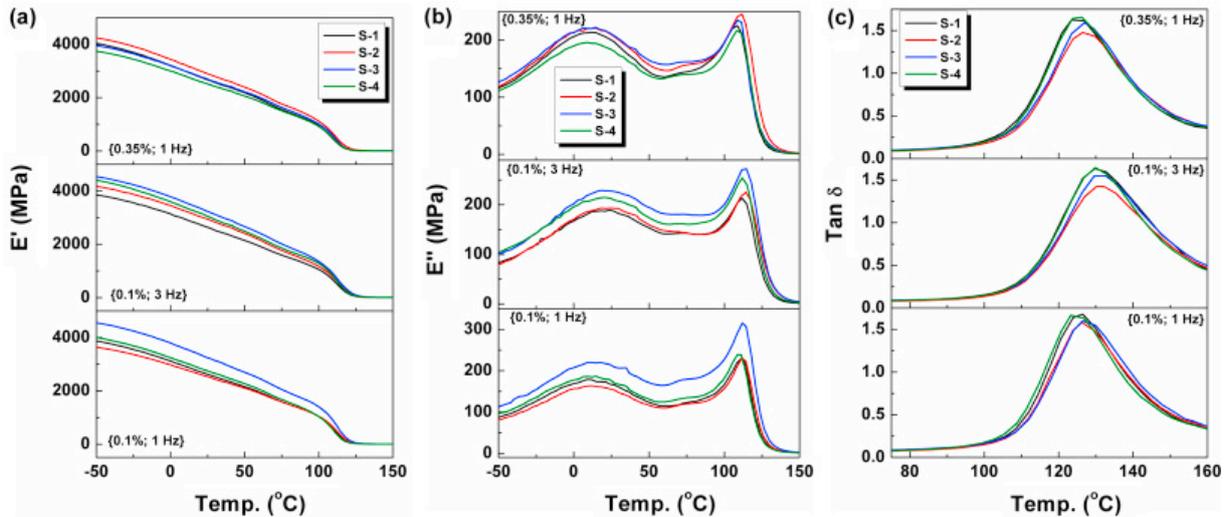
alors que  $E''$  représente sa réponse visqueuse déphasée de  $90^\circ$  par rapport à la sollicitation imposée. Le rapport de la réponse visqueuse et celle élastique est appelé facteur de perte (noté  $\tan \delta$ ) et est utilisé pour déterminer les zones de transitions du matériau. La température correspondante au maximum de  $\tan \delta$  est considérée comme la température de transition principale qui est souvent corrélée avec la température de transition vitreuse [71].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (1.10)$$



**Figure 1.12 : (a) Montage de l'éprouvette collée entre deux plateaux à l'intérieur d'une enceinte thermique pour les essais DMA ; (b) grandeurs mesurées et imposées lors de l'essai.**

L'étude des propriétés viscoélastiques des polymères ont montré des améliorations et parfois des dégradations suite à des ajouts de nanocharges (Figure 1.13). Sur la figure ci-dessous les notations s-1, s-2, s-3 et s-4 désignent respectivement le PMMA vierge, les nanocomposites de PMMA avec 3% en masse de nanotubes de carbone, d'halloysite et de nanofibres de carbone [72]. Les propriétés sont améliorées ou dégradées selon le type de nanocharges utilisées. Ces courbes montrent que l'ajout de nanocharges aux polymères peut aussi entraîner des dégradations de propriétés. Des dégradations de propriétés viscoélastiques ont également été observées dans la thèse de Pierre Gélineau [64]. Tout comme les autres propriétés, il est difficile de trouver dans la littérature des travaux qui traitent de l'effet de taille des nanocharges sur les propriétés viscoélastiques. Afin de mettre en évidence l'effet de taille des nanocharges sur les propriétés des nanocomposites, les nanocharges doivent être choisies en prenant en compte leur compatibilité avec la matrice dans les critères de sélection.



**Figure 1.13 : Effet des nanocharges sur les propriétés mécaniques dynamiques à fréquence et vitesse de déformation variables (a) Module de stockage ( $E'$ ), (b) Module de perte ( $E''$ ), (c) Tangente de perte ( $\text{Tan } \delta$ ) en fonction de la température [72].**

### 1.3.2.2 Caractérisation physique

#### *Calorimétrie Différentielle à balayage (DSC)*

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique qui permet l'étude des transitions thermiques des matériaux. Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (l'azote) pour éviter toute réaction du matériau avec l'atmosphère du four. Elle mesure les échanges de chaleur entre l'échantillon et la référence qui est un creuset d'alumine vide. Pendant la transition, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon afin qu'il soit maintenu à la même température que la référence. La différence de flux entre l'échantillon et la référence est mesurée pour déterminer la zone de transition. Ainsi on peut déterminer de façon générale les températures de transitions (tertiaire  $\gamma$ , secondaire  $\beta$  et primaire ou principale  $\alpha$ ), de cristallisation et de fusion. Dans le cas de matériau polymère amorphe, elle va permettre de déterminer la température de transition vitreuse (Figure 1.14).

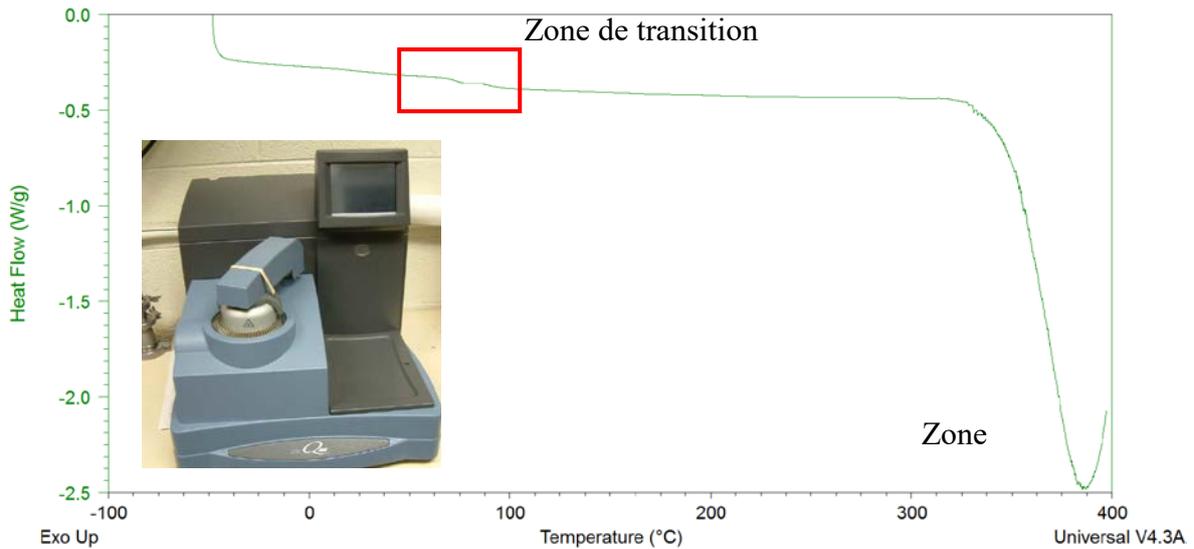


Figure 1.14 : Courbe DSC de PMMA/silice/4%/60nm.

*Analyse Mécanique Dynamique (DMA)*

Le DMA est également utilisé pour déterminer les propriétés thermiques des matériaux viscoélastiques. C'est l'essai le plus sensible à la détection des zones de transition. Les essais en rampe de température permettent de balayer les zones de transitions du matériau. Les positions des pics de la courbe de  $\tan \delta$  en fonction de la température correspondent aux températures de transition. Sur la figure 1.15, la position du maximum correspond à la température de transition vitreuse.

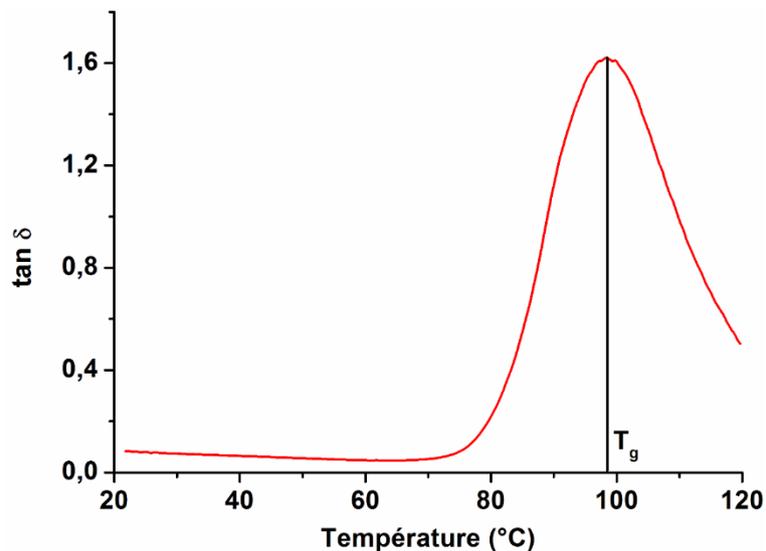
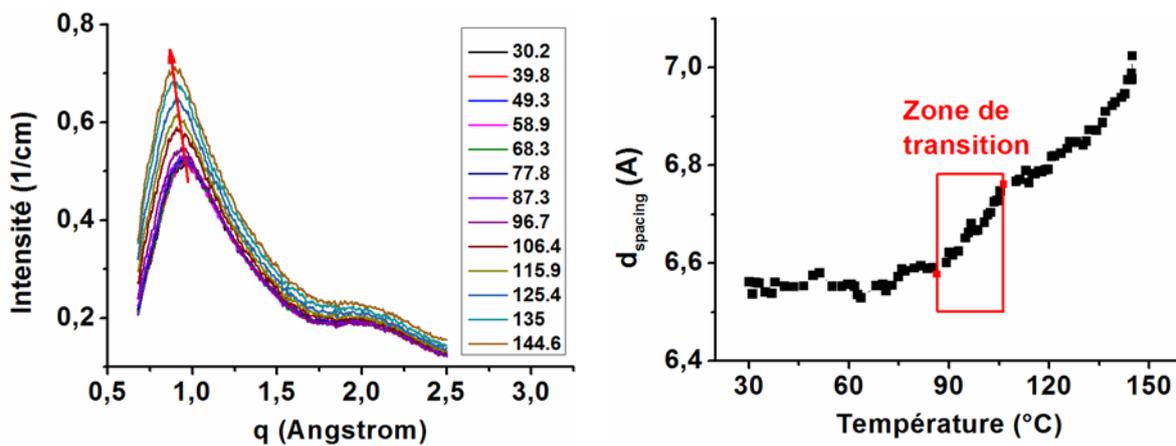


Figure 1.15 : Détermination de la température de transition du PMMA/silice/4%/60nm en DMA.

*Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) en température*

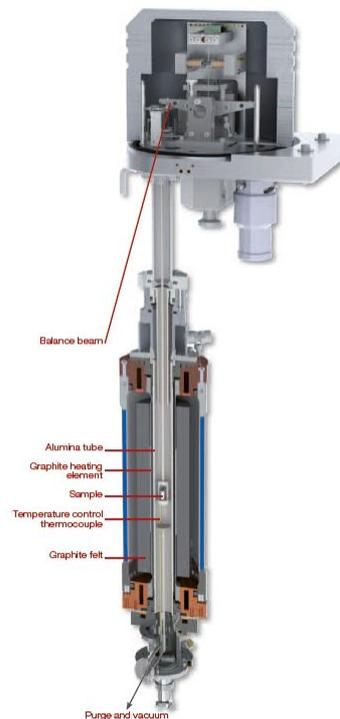
La diffraction des rayons X aux grands angles peut être décrite comme une fenêtre d'observation de la microstructure du matériau. Les dimensions de cette fenêtre sont approximativement de  $1 \times 1 \text{ nm}^2$ . Les distances intermoléculaires étant de quelques Angströms, cette technique représente un moyen efficace pour étudier les matériaux à l'échelle nanométrique. L'analyse du diffractogramme aux grands angles (WAXS) d'un polymère amorphe permet de déterminer la distance entre les chaînes de la matrice. La distance entre les chaînes ( $d_{spacing}$ ) est obtenue par la loi de Bragg (Equation 1.3). Lorsque cette technique est couplée à une chauffe de l'échantillon, elle permet d'obtenir les distances entre les chaînes en fonction de la température. L'évolution de  $d_{spacing}$  en fonction de la température permet de déterminer la température de transition vitreuse in-situ (Figure 1.16.a). En effet, dans la zone de transition vitreuse la mobilité des chaînes de la matrice devient plus importante et la distance entre les chaînes augmente avec la température. Cette mobilité se stabilise après la zone de transition. La zone de transition vitreuse est donc une zone de perturbation où l'évolution de la distance entre les chaînes de la matrice en fonction de la température change de pente au début et à la fin. Nous considérerons comme température de transition, la moyenne des températures de début et fin de la zone de transition (Figure 1.16.b).



**Figure 1.16 : Diffractogramme X aux grands angles du PMMA 4%/60nm en fonction de la température (a) ; Détermination de température de transition vitreuse du PMMA/silice/4%/60nm avec les données DRX aux grands angles.**

### *Thermogravimétrie (TGA)*

La thermogravimétrie (TGA) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet aussi de déterminer les températures de dégradation du matériau. Comme la DSC, les essais sont réalisés sous atmosphère inerte (Azote, Argon ou Hélium) ou oxydant (dioxygène). La machine est munie d'une thermo-balance qui détecte la perte de masse lors de l'essai. A la thermo-balance sont suspendues d'un côté une canne alumine et de l'autre une masse qui joue le rôle de contrepois lors de l'essai. Sur la base de la canne alumine se trouve un socle avec deux emplacements où se placent les creusets (Figure 1.17). Dans l'un des creusets est disposé l'échantillon et l'autre creuset vide sert de référence et permet ainsi de ne déterminer que la variation de masse de l'échantillon. L'échantillon est ensuite chauffé jusqu'à la température de l'essai et sa variation de masse tout au long de l'essai est enregistrée grâce à la thermo-balance. La dérivée de la courbe TG (perte de masse en fonction de la température) nommée dTG permet de déterminer les températures de dégradation du matériau (Figure 1.18).



**Figure 1.17 : Schéma d'un thermogravimètre SETSYS EVO.**

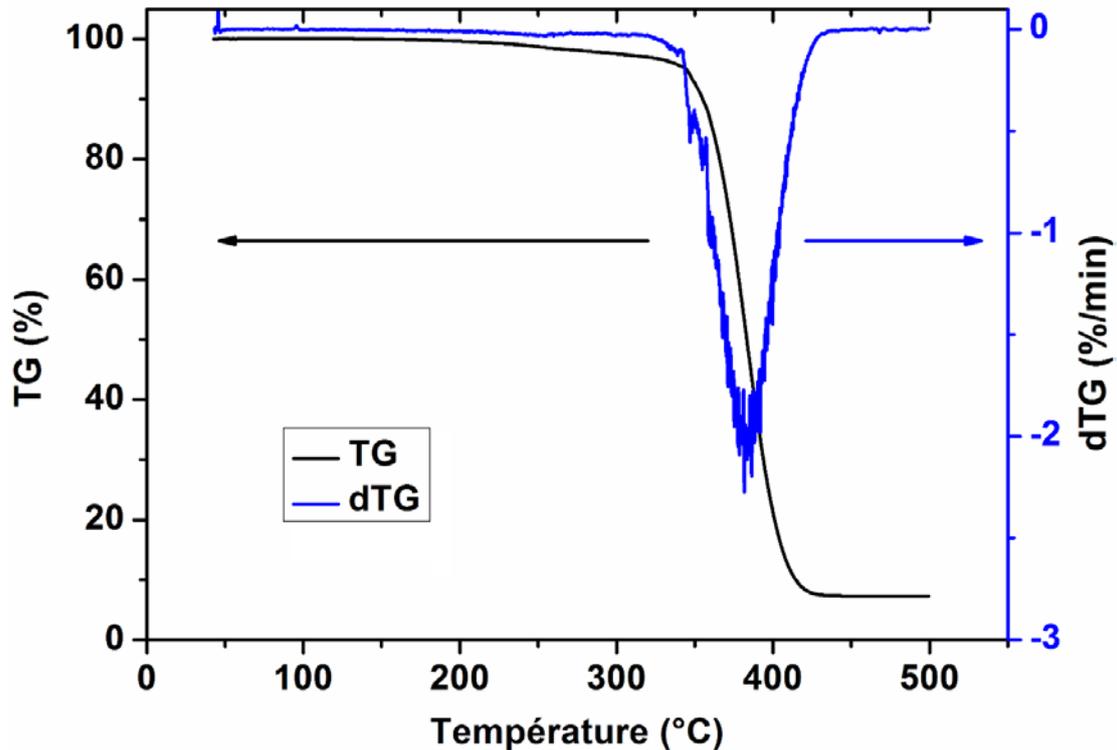
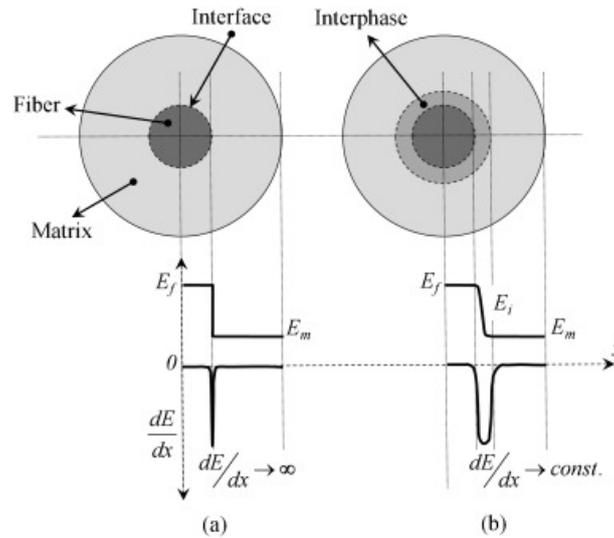


Figure 1.18 : Thermogramme du PMMA/silice/4%/60nm.

#### 1.4 Effet de taille et les méthodes d'homogénéisation

La caractérisation expérimentale de l'effet de taille sur les propriétés mécaniques, thermiques des nanocomposites est un sujet de plus en plus étudié [29, 64, 73–75]. Parallèlement à la caractérisation expérimentale, des modèles analytiques et numériques ont été développés pour une caractérisation de l'effet de taille. Il serait dépendant des interactions qui se créent à la surface de contact entre l'inclusion et la matrice. La surface totale de contact est liée au ratio surface sur volume des renforts. Dans le cas des nanocomposites, le ratio surface sur volume élevé des renforts nanométriques entraînerait une augmentation de la surface de contact. Dans la mesure où la surface de contact serait très élevée à cause de la faible taille des charges, l'effet des interactions sur les propriétés macroscopiques du nanocomposite pourrait être non négligeable. Pour rendre compte de l'effet de taille, il est donc important de tenir compte de ces interactions. Elles sont prises en compte par le biais des propriétés de la surface de contact. Deux modèles sont souvent utilisés pour simuler ces propriétés (Figure 1.19). Le premier est le modèle d'*interface* basé sur l'existence d'un saut de déplacement et/ou de contrainte à la surface de contact [76–78]. Le second est celui du modèle d'*interphase* qui décrit la surface de contact comme une couche entre l'inclusion et la matrice [79].



**Figure 1.19 : Schéma d'un composite à matrice polymère renforcée par des fibres avec une interface et une interphase ayant une épaisseur finie. Les indices f, i et m désignent respectivement la fibre, l'interphase et la matrice [80].**

La notion de contrainte de surface ou d'interface dans les corps solides a été introduite par Gibbs [81] et s'est alors progressivement développée [82–86]. Les contraintes de surface ou d'interface peuvent être définies de différentes façons. Les atomes situés à la surface ou interface d'un solide ont un environnement local différent des atomes situés à l'intérieur du solide. De même la position et l'énergie d'équilibre des atomes en surface sont différentes de celles des atomes situés à l'intérieur du solide. Partant de là, on peut définir deux types de contraintes de surface dans les solides. L'une serait liée à une déformation qui maintiendrait la cohérence de l'interface entre les solides en contact avec une contrainte tangentielle identique au point de contact des solides. Dans ce type de déformation aucune liaison ne se brise dans le plan de l'interface. L'autre serait liée à des déformations tangentielles différentes au point de contact des deux solides situés à l'interface [87]. Dans ce cas, il pourrait donc ne pas avoir de liaisons entre les deux solides situés à l'interface et un glissement serait possible. D'un point de vue physique, la contrainte à la surface d'une inclusion  $\sigma^s$  peut être liée à l'énergie de surface  $\Gamma$  existante à l'interface matrice/inclusion. Cette contrainte  $\sigma^s$  est définie par l'équation de Shuttleworth [85] :

$$\sigma^s = \tau + \frac{\partial \Gamma}{\partial \epsilon^s} \quad (1.11)$$

$\epsilon^s$  étant la déformation surfacique définie par Gurtin et Murdoch [88] :

$$\epsilon^s = \mathbf{1}_T \cdot (\epsilon \cdot \mathbf{1}_T) \quad (1.12)$$

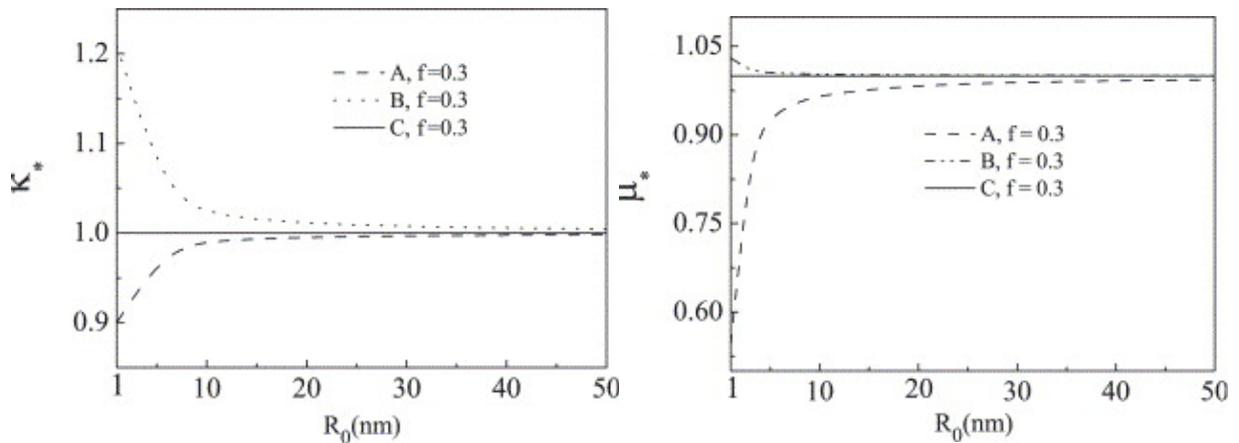
Où  $\mathbf{1}_T$  est l'identité tangentielle définie en fonction de la normale  $\mathbf{n}$  à la surface considérée :

$$\mathbf{1}_T = \mathbf{1} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \quad (1.13)$$

Bottomley et Ogino [89] ont dans leurs travaux proposé une relation linéaire entre le tenseur de contrainte de surfacique  $\boldsymbol{\sigma}^s$  et le tenseur de déformation surfacique  $\boldsymbol{\varepsilon}^s$  :

$$\boldsymbol{\sigma}^s = \mathbf{c}^s : \boldsymbol{\varepsilon}^s \quad (1.14)$$

Avec cette élasticité surfacique, différents modèles d'interface ont été proposés dans la littérature. On peut citer les travaux de Sharma et al [90], Le Quang et al [91], Duan et al [22] et de Brisard et al [20, 21]. La figure 1.20 présente les modules effectifs normalisés obtenus par Duan et al [22] pour un matériau nano-poreux à matrice aluminium.



**Figure 1.20 : Modules effectifs (a) compressibilité et (b) cisaillement en fonction du rayon des pores [22].**

$R_0$  désigne le rayon de pores et  $f$  leur fraction volumique qui est constante. Les propriétés élastiques de la matrice sont données par  $\kappa_2=75,2\text{GPa}$  et  $\mu_2=0,3$ . Pour les pores, elles sont de  $\kappa_1=\mu_1=0$ . Les propriétés de l'interface sont tirées des travaux de Miller et Shenoy [92]. Elles sont données par  $\kappa_s=-5,457\text{N/m}$  et  $\mu_s=-6,2178\text{N/m}$  pour le cas A, et  $\kappa_s=12,932\text{N/m}$  et  $\mu_s=-0,3755\text{N/m}$  pour le cas B. Le cas C représente les résultats du modèle sans l'effet d'interface. Les modules effectifs normalisés du nano-matériau valent 1 quelle que soit le rayon des pores lorsque les propriétés de l'interface sont négligées. Dans les cas A et B, les modules effectifs du matériau évoluent avec le rayon des pores bien que la fraction volumique demeure constante. On peut ainsi remarquer qu'en tenant compte de l'élasticité surfacique, les modules effectifs du matériau évoluent avec la taille des nano-charges. L'effet de taille sur les modules effectifs de nos matériaux se fera par la détermination des modules élastiques de l'interface en fonction de la taille. Les modules élastiques de l'interface seront déterminés à partir de données expérimentales recueillies tout au long de ce travail et d'un modèle choisi dans la littérature.



# Chapitre 2

## **MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATION DES NANOCOMPOSITES**

### 2.1 Introduction

Les propriétés des nanocomposites dépendent très fortement de leurs microstructures qui elles aussi sont liées à la taille des charges. La microstructure est également dépendante du procédé de mise en œuvre. A cause de la taille nanométrique des charges qui est proche de l'échelle moléculaire, les nanocomposites possèdent une microstructure multi-échelles qui va de l'échelle microscopique à l'échelle moléculaire. Contrairement aux composites conventionnels où une caractérisation microscopique suffit à décrire la microstructure, la microstructure des nanocomposites nécessite une caractérisation fine qui va de l'échelle microscopique à l'échelle moléculaire. Cette étude faite pour les différentes tailles de charges va permettre de suivre l'effet de taille sur les paramètres structuraux et à différentes échelles. Les principaux paramètres recherchés dans ce travail sont les distances interparticulaires et la fonction de distribution spatiale des charges pour ce qui concerne les charges ; et les distances inter et intramoléculaires présentes au sein de la matrice. En effet l'état de distribution des charges dans la matrice influence l'organisation des chaînes autour de celles-ci. Il est donc ainsi indispensable avant de caractériser la microstructure de faire des choix de matrice, de charges et de procédé de mise en œuvre qui permettront d'avoir une dispersion optimale des charges dans la matrice. Afin de mettre aussi en évidence l'effet de la taille des charges sur les paramètres microstructuraux, il est aussi important de s'assurer que la taille des charges soit le seul facteur qui affecte ces paramètres.

La première partie de chapitre est consacrée aux choix de la matrice, des charges et du procédé de mise en œuvre. Dans cette partie nous allons exposer les critères qui ont dirigé nos choix. Une fois les choix effectués, nous passerons à la mise en œuvre en détaillant les différentes démarches et nous finirons par la mesure des quantités réelles de charges présentes dans la matrice.

La caractérisation morphologique de la microstructure est faite dans la deuxième partie. Pour une description fine de la microstructure (de l'échelle microscopique à l'échelle moléculaire), différentes techniques ont été utilisées. La microscopie électronique en transmission a été utilisée pour une caractérisation à l'échelle microscopique de la microstructure. Sa résolution qui peut descendre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres va permettre de déterminer en 2D la taille des charges et des agrégats, de même que les distances interparticulaires et les fonctions de distribution des charges. La résolution de cette technique est limitée à l'échelle de ces paramètres et ne permet pas d'avoir une vue dans le volume. Elle

sera donc complétée par la diffraction des rayons X de type Synchrotron. Aux petits angles (SAXS) de la RDX (échelle sub-moléculaire), nous déterminerons en 3D la taille des particules et agrégats. Ensuite à l'échelle moléculaire avec la diffraction aux grands angles (WAXS) nous déterminerons les distances inter et intramoléculaires. Ces différents essais seront faits sur la matrice et les nanocomposites avec les différentes tailles de particules et nous permettront de quantifier à chaque échelle l'effet de la taille des charges sur les paramètres microstructuraux.

### 2.2 Mise en œuvre des nanocomposites

Les propriétés (mécaniques, thermiques,...) des nanocomposites dépendent du procédé de mise en œuvre qui régit l'état de la microstructure (taux de dispersion et distance interparticulaire des nanoparticules au sein de la matrice). Pour une caractérisation précise des nanocomposites, il est important d'utiliser le même procédé de fabrication des éprouvettes de la matrice et des nanocomposites. Il faut également que les essais de caractérisation soient faits dans des conditions identiques. De cette façon nous pallierons aux problèmes d'imprécisions dues à la fabrication et à la caractérisation qui peuvent affecter les résultats. Les nanocharges étant de taille nanométrique, nous allons utiliser deux méthodes d'observation, une à l'échelle "mésoscopique" et l'autre à l'échelle "nanoscopique" pour une caractérisation fine de la microstructure. A l'échelle mésoscopique nous utiliserons la Microscopie Electronique à Transmission (dite méthode directe) pour une observation en deux dimensions (2D) de la taille des nanoparticules et des agrégats, du taux de dispersion et de la distance interparticulaire. Pour une description dans le volume (3D) de ces mêmes paramètres nous utiliserons une méthode dite indirecte qui est la Diffraction des Rayons X.

#### 2.2.1 Choix de la matrice, des nanocharges et du solvant

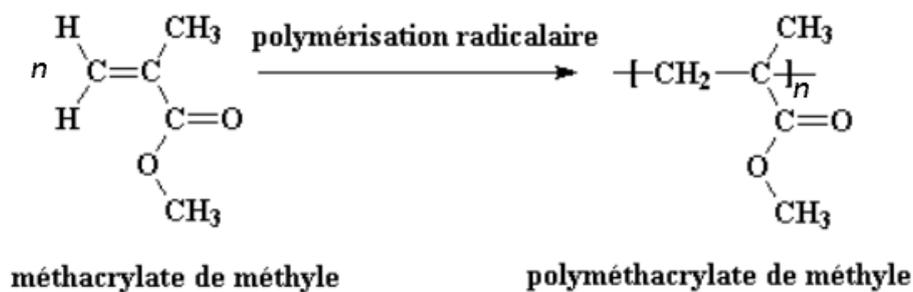
Le but de cette thèse étant de mettre en évidence l'effet de la taille des nanocharges sur les propriétés des nanocomposites, il est donc important de faire un choix judicieux de la matrice, des nanocharges et du solvant de façon à n'avoir que comme seule variable la taille des nanocharges.

##### 2.2.1.1 Choix de la matrice

Il existe dans la littérature, différents types de matrices utilisées pour la fabrication des nanocomposites. Les plus fréquents sont le polyamide (PA-6), le l'acide polylactique (PLA), le polycarbonate (PC), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et d'autres. Afin de mettre en évidence l'effet de taille, il est capital pour notre étude que la taille des nanocharges soit le seul paramètre changeant dans notre nanocomposite quel que soit le type d'essai (mécanique,

thermique, ...). Pour cette raison, les polymères semi-cristallins comme le PLA et le PA-6 ou qui peuvent cristalliser en présence de nanocharges ne peuvent pas être utilisés. Il apparaît donc que les polymères amorphes soient les plus adaptés à notre étude. Le PC et le PMMA pourraient donc être utilisés mais la température de transition vitreuse du PC (autour de 150°C) en fait un choix plus onéreux en temps d'essais comparé à la température de transition vitreuse du PMMA (autour de 105°C). En effet, une fois nos nanocomposites fabriqués, ils seront soumis à différents tests qui nécessitent un nombre importants d'éprouvettes. Pour cette raison, il nous faut une matrice dont la fabrication serait simple à réaliser et avec une température de transition vitreuse pas trop élevée pour réduire les temps de mise en œuvre et des essais thermiques. Ainsi, la faible température de transition vitreuse du PMMA en fait un meilleur candidat que le PC.

Le PMMA est un polymère thermoplastique transparent obtenu par polyaddition dont le monomère est le méthacrylate de méthyle. Il est plus communément connu sous le nom de Plexiglas®. Il se polymérise à l'aide de radicaux qui amorcent une polymérisation radicalaire (Figure 2.1) en chaînes, ou polymérisation anionique au moyen d'amorceurs de type carbanion. Il peut être polymérisé par coulée entre deux plaques de verre, soit en suspension ou en masse. Les polymérisations en masse ou en suspension sont principalement utilisés pour la production de plaques extrudées et la fabrication de granulés [93].

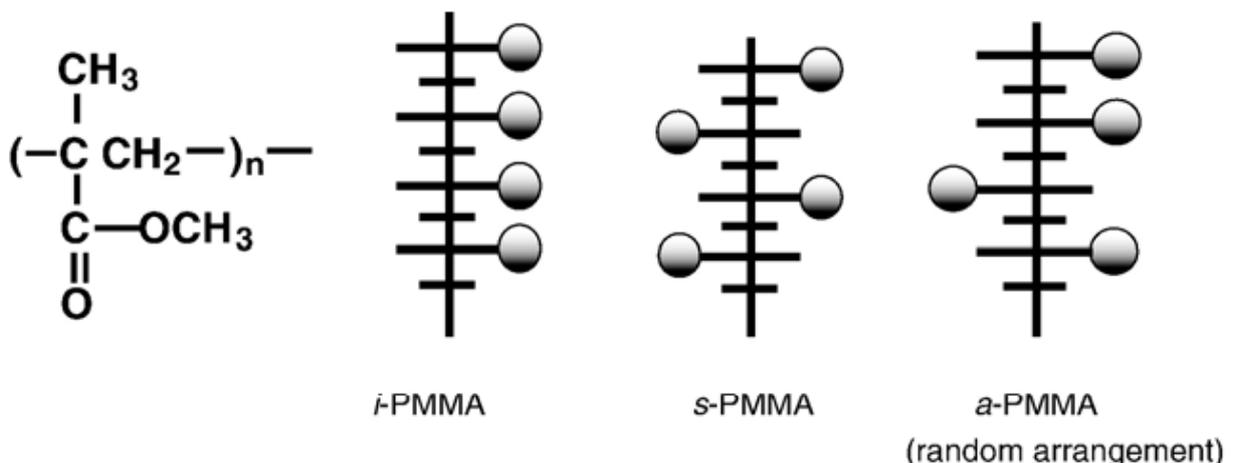


**Figure 2.1 : Schéma de la synthèse du PMMA par polymérisation radicalaire [93].**

Le PMMA peut être repartit en trois familles suivant la répartition des groupements par rapport à la chaîne principale. Cette répartition appelée tacticité conditionne les propriétés physiques du PMMA. La tacticité du PMMA est définie par le solvant et l'amorceur utilisés pendant la polymérisation. La tacticité est le degré et la forme de régularité de la répartition des groupements par rapport à la chaîne principale. Selon la répétition des motifs, on a les conformations atactique, isotactique et syndiotactique, et le PMMA existe sous toutes ses formes (Figure 2.2). Dans le cas du PMMA, la tacticité est définie selon la position des groupements esters (-COOCH<sub>3</sub>). Dans la configuration *isotactique*, les groupements esters se répartissent uniformément le long de la chaîne principale. Ce type d'enchaînement présente une

symétrie importante. Sa température de transition vitreuse est de 160°C. Dans la configuration *syndiotactique*, les groupements esters sont répartis alternativement d'un côté et de l'autre de la chaîne. La matrice possède une symétrie élevée qui la rend potentiellement cristalline et sa température de transition vitreuse est située autour de 48°C. En effet, lorsque la chaîne moléculaire possède une géométrie régulière constamment reproduite, le polymère devient périodique et forme un réseau cristallin. La configuration est dite *atactique* lorsque les groupements esters se répartissent de façon aléatoire autour de la chaîne principale. La matrice possède alors une structure désordonnée et ne peut pas cristalliser. La matrice est purement amorphe. Lovell et al [26] ont dans leurs travaux montré que le PMMA atactique ne peut pas cristalliser. La majorité des PMMA sur le marché actuellement est atactique avec une température de transition vitreuse comprise entre 90°C et 105°C.

Au vu des différentes informations détaillées ci-dessus, nous avons opté pour le PMMA atactique. En plus, sa présence dans le commerce, son coût et son utilisation, déjà importante, dans le secteur industriel facilitera le transfert des résultats du milieu académique au milieu industriel. Il est acheté sous la désignation *PMMA IF850* auprès du groupe *LG MMA* sous forme de granulés. Il a un indice de fluidité de *12,2g/10min* et une densité de *1,188g/cm<sup>3</sup>*.



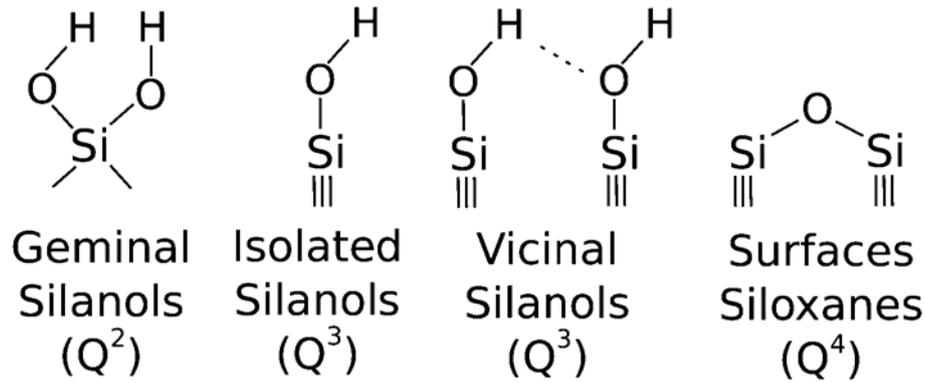
**Figure 2.2 : Représentations schématiques des stéréoisomères du PMMA : (a) PMMA syndiotactique, (b) PMMA atactique et (c) PMMA isotactique.**

### 2.2.1.2 Choix des nanocharges

Les nanocharges se définissent par leur forme, leur rapport d'aspect, leur taille et existent principalement sous trois différentes formes : les fibrillaires, les plaquettaires et les particulaires. Les principaux critères de leur choix dans le cadre de ce travail sont la variabilité de leur taille et la constance des autres paramètres.

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

La taille des fibrillaires dépend de deux paramètres (diamètre et longueur) qui sont différents l'un de l'autre et cela engendre un problème de rapport d'aspect, qui est le rapport du diamètre sur la longueur. Pour ces types de nanocharges, on peut avoir le même rapport d'aspect pour deux fibres de dimensions différentes. Par exemple, si on considère deux fibres de diamètres respectifs  $\alpha$  et  $2\alpha$ , et de longueurs respectives  $\beta$  et  $2\beta$  les rapports d'aspect sont identiques ( $\alpha/\beta$ ) bien que les dimensions soient différentes. La taille des fibres et leur rapport d'aspect étant liés, il est donc difficile de les dissocier et de mettre en évidence que l'effet de taille. Les fibres ne représentent donc pas un bon choix pour mettre en évidence l'effet de taille. Les plaquettaires ont une dimension nanométrique et les autres dimensions sont difficiles à maîtriser à cause de leur forme plus complexe et variable. En effet les plaquettaires à la base sont des agrégats de dimensions micrométriques qui sont ensuite éclatés dans la matrice polymère sous forme de feuillets d'épaisseur de l'ordre du nanomètre grâce à la force de cisaillement mis en jeu pendant la fabrication. La variabilité de la forme des feuillets pose un problème d'effet de forme qui peut se combiner avec l'effet de taille (épaisseur nanométrique). Dans ce cas, on ne saurait dire si l'effet observé est lié à la forme ou à la dimension nanométrique des feuillets ou aux deux. Cette complexité ne fait des plaquettaires, de bons candidats pour mettre en évidence l'effet de taille. Tout comme les fibrillaires, les plaquettaires ne constituent pas non plus un choix efficace pour la mise en évidence de l'effet de taille à cause de la surjection qu'il y a entre leur rapport d'aspect et leurs dimensions. Les particulaires ont une forme sphérique et donc trois dimensions bien définies et identiques. Le rapport d'aspect vaut un. Contrairement aux fibrillaires et aux plaquettaires, les particulaires n'engendrent pas de problème de rapport d'aspect ni de forme. En effet grâce à leur forme sphérique, ces nanocharges permettent d'avoir une constance de la forme et du rapport d'aspect. Parmi ces trois types de nanocharges, nous avons opté pour l'utilisation des particulaires. Les nanocharges particulaires les plus utilisées dans l'étude des nanocomposites sont le noir de carbone et les nanoparticules de silice amorphe. Le PMMA étant un matériau apprécié pour sa transparence (indice de réfraction supérieur à celui du verre dans le visible), nous avons préféré l'utilisation de nanoparticules de silice au noir de carbone qui inhibe cette transparence.



**Figure 2.3 : Différents groupements en surface de la silice.**

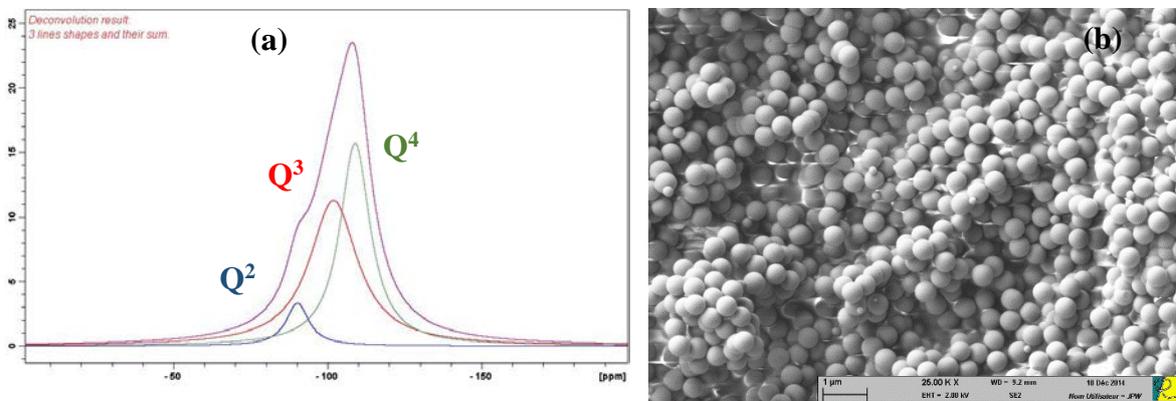
La silice amorphe est essentiellement constituée de liaisons Si-O-Si qui sont les plus stables de toutes les liaisons Si-X et d'un enchaînement aléatoire des unités [SiO<sub>4</sub>]. Il existe un large éventail de silices amorphes dont les propriétés sont liées au procédé de fabrication. Elles sont obtenues par hydroxygénation, par voie sol-gel et par précipitation [49, 50]. Il existe aussi des fumées de silice qui sont obtenues comme des sous-produits de différents procédés. La surface de la silice solide SiO<sub>2</sub> est constituée de deux types d'atomes silicium que sont les ponts siloxanes Si-O-Si et les groupements silanols Si-OH. Les groupements silanols sont à l'origine des interactions ou des réactions qui peuvent avoir lieu entre les nanoparticules de silice et les chaînes du polymère possédant une fonction réactive vis-à-vis des silanols. Les groupements silanols se déclinent en trois catégories avec des réactivités différentes [49, 94] (Figure 2.3) :

- Les groupements **silanols isolés** ou **libres**, l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygènes de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface.
- Les groupements **silanols vicinaux** ou **pontants**, dans ce cas deux fonctions hydroxyles liées à des atomes de silicium différents sont suffisamment proches pour interagir par liaisons hydrogène.
- Les groupements **silanols germinées**, deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium. Ils sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène et sont minoritaires.

Dans la terminologie Q<sup>n</sup>, n désigne le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium [95].

Les nanoparticules de silice utilisées dans le cadre de ce travail sont achetées auprès du groupe *XL Sci-Tech Inc*. Elles ont une densité de 2.5g/cm<sup>3</sup> et une pureté qui avoisine 100%

(données fournisseur). Cinq (5) différents lots ont été achetés et chaque lot à une taille bien déterminée. Les tailles sont de 15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm. La figure 2.4.a représente le spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  déconvolué de nos particules de silice de diamètre 150nm. Sur cette figure, on peut remarquer la proportion non négligeable des groupements silanols ( $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$ ) présents à la surface des particules et susceptibles d'établir des liaisons hydrogènes ( $-\text{OH}$ ) avec les groupements esters de la matrice. La figure 2.4.b montre les nanoparticules de silice de diamètre 500nm observées au microscope électronique à balayage (MEB). Sur cette figure, on peut remarquer la forme sphérique des nanoparticules qui correspond au choix de la forme des nanocharges qui a été fait dans le paragraphe précédent. On peut également remarquer le diamètre de 500nm tel qu'il est donné par le fournisseur.



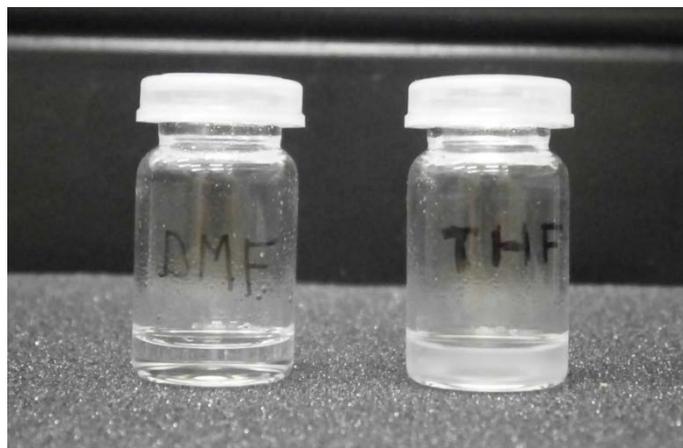
**Figure 2.4 : (a) Spectre RMN  $^{29}\text{Si}$  des particules de silice 150nm ; (b) Observation au microscope électronique à balayage (MEB) de nos nanoparticules de silice de diamètre 500nm.**

Pour bien disperser les nanoparticules dans la matrice, nous avons fait le choix d'utiliser un solvant. Toutefois, ce solvant doit être compatible avec la matrice et les nanoparticules pour ne pas dégrader leurs propriétés.

### 2.2.1.3 Choix du solvant

La mise en œuvre de nanocomposites nécessite l'utilisation de solvant pour favoriser la dispersion et l'adhésion des nanocharges à la matrice polymère. Il existe dans la littérature plusieurs solvants qui sont utilisés dans la synthèse de nanocomposite à matrice PMMA. On peut citer des solvants comme l'acétone, le toluène, le chloroforme, le tétrahydrofurane (THF) et le diméthylformamide (DMF) [96, 97]. Cependant, dans le cas de systèmes de matériaux (PMMA et Silice) le solvant utilisé doit être compatible avec ces deux matériaux [98–101]. De plus, parmi tous ces solvants il est important de choisir celui qui favorise la dispersion des nanocharges dans la matrice polymère. En effet l'objectif de cette thèse étant de mettre en évidence l'effet de taille des nanocharges sur les propriétés des nanocomposites, il est donc

capital d'avoir après fabrication des nanocomposites au sein desquels les nanoparticules sont bien dispersées. Parmi les solvants précités, les plus récurrents sont le THF et le DMF. Afin de choisir le solvant qui disperse au mieux nos nanoparticules, nous avons procédé à un mélange solvant/nanoparticules avec un ratio constant. Sur la figure 2.5 sont montrés les mélanges que forment les nanoparticules avec le DMF et le THF. Comme on peut le remarquer, les nanoparticules forment un mélange plus homogène avec le DMF que le THF. Cela peut être interprété comme une meilleure compatibilité entre les nanoparticules et le DMF. Cette compatibilité favoriserait la dispersion au moment de l'ajout de la matrice à la solution. A la suite de ces observations, nous avons choisi le DMF comme solvant.



**Figure 2.5 : Dilution des nanocharges dans le DMF et le THF.**

Pour favoriser la dispersion des nanocharges dans la matrice, on pourrait préconiser l'utilisation d'agents dispersant. Toutefois son utilisation n'est pas compatible avec notre objectif qui est d'avoir les nanocharges comme seule matière qui interagit avec la matrice.

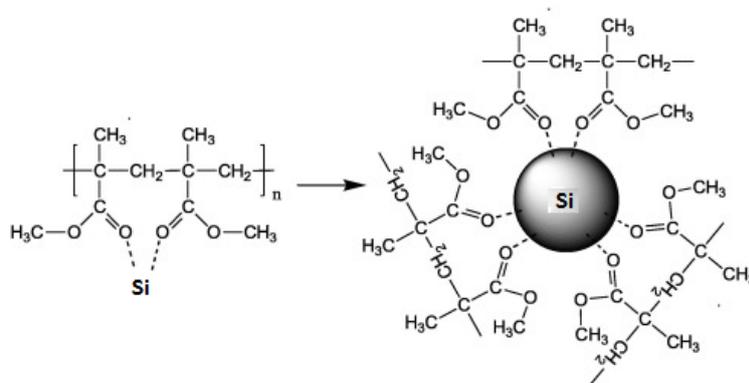
### 2.2.2 Mise en œuvre

Les propriétés des nanocomposites dépendent de leur microstructure qui est conditionnée par le procédé de mise en œuvre. Le principal problème connu dans la mise en œuvre des nanocomposites est la mauvaise dispersion des nanocharges dans la matrice. Et, plus la taille des nanoparticules diminue plus la dispersion est mauvaise. Comme exposé dans la partie bibliographique, trois (3) principaux procédés de mise en œuvre (polymérisation *in situ*, voie fondue et mélange en solution) sont utilisés avec leurs avantages et inconvénients. La polymérisation *in situ* n'utilise pas de solvant qui à la fin de la fabrication peut être difficile à éliminer. Le procédé par voie fondue est un procédé très utilisé dans l'industrie du plastique. Il permet de maîtriser les paramètres influençant la dispersion des charges tels que les efforts de cisaillement, les temps et les températures de mélanges mais ne permet qu'un niveau de

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

dispersion de l'ordre du micromètre. Ce qui n'est pas adapté à nos charges compte tenu de leur taille. Il peut parfois conduire à la dégradation des chaînes de la matrice. Le mélange en solution est adapté aux nanocomposites car il est efficace pour la fabrication de composites à faible quantité de charges mais nécessite l'utilisation de solvant. Il entraîne aussi la dégradation des chaînes de la matrice qui sont exposées aux ultrasons. Afin de disperser les charges de façon optimale sans détruire les chaînes de la matrice, nous avons décidé de tirer profit des avantages de la voie fondue et du mélange en solution. Cette démarche va nous permettre d'optimiser la fabrication en utilisant les avantages de ces deux procédés. Afin de pallier à la dégradation des chaînes que pourrait induire ce procédé, l'ajout du polymère au mélange est fait après le bain ultrasons. Le procédé par voie fondue permet une production en continue (possibilité de fabriquer beaucoup d'éprouvettes pour les différents essais).

Les nanoparticules de silice et les granulés de PMMA sont étuvés à 40°C pendant 24h pour éliminer les traces d'humidité. Les choix de la température et du temps de séchage ont été faits à la suite de différents tests de séchages de façon à ne détériorer pas les matériaux. Les nanoparticules sont ajoutées au solvant et le mélange est placé dans un bain ultrasons pendant 20 minutes à raison de 30 secondes dans le bain et 10 secondes hors du bain pour éviter la chauffe du mélange. Après le bain ultrasons, le mélange est immédiatement placé dans un agitateur magnétique avec une vitesse du barreau magnétique de 400rpm et chauffé à 100°C. L'agitateur magnétique a été utilisé pour garder les particules en mouvement et éviter qu'elles ne tombent au fond du mélange et former des agrégats. Les granulés de PMMA sont ajoutés à la solution par petites quantités. D'abord une faible quantité de polymère pour amorcer l'enrobage des chaînes de la matrice autour des nanocharges (Figure 2.6) et le reste ensuite pour compléter le mélange. Ajouter le polymère par petites quantités à la solution nanoparticules-solvant a pour but de permettre aux chaînes de la matrice de se greffer sur les particules.



**Figure 2.6 : Schéma proposant la réaction des nanoparticules de silice avec les chaînes de la matrice PMMA.**

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

Le mélange est ensuite agité jusqu'à l'obtention d'une solution très visqueuse qui est coulée en film entre deux plaques de verre. Le séchage du mélange au four est fait pendant 5h à 100°C pour éviter la dégradation de la matrice. A la fin du séchage, le film est découpé en petits rubans placés dans un micro-compounder bi-vis à une température de 200°C et une vitesse de rotation des vis de 80rpm. Les éprouvettes sont injectées à une température de 215°C pour la matrice chauffante et 50°C pour le moule. Les éprouvettes fabriquées sont en forme d'haltère. Les différentes étapes de la fabrication sont résumées sur la figure 2.7.



**Figure 2.7 : Les différentes étapes de fabrication des nanocomposites (1 bain-marie et sonification, 2-3 mélange du polymère et nanoparticules avec un barreau magnétique, 4 coulée du mélange en film, 5 séchage du film, 6-8 extrusion et injection, 9 éprouvette).**

Cette démarche a été utilisée pour fabriquer les éprouvettes de la matrice et des nanocomposites. Quatre fractions volumiques (2%, 4%, 6% et 8%) d'éprouvettes ont été fabriquées et pour chaque fraction volumique, nous avons cinq différentes tailles (15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm) de nanoparticules.

Avec les différentes fractions volumiques et tailles de nanoparticules, nous allons adopter dans la suite de ce document la notation suivante "*fraction volumique/taille*" pour désigner les nanocomposites d'une fraction volumique et taille données. Par exemple 4%/60nm

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

désignera le nanocomposite de PMMA renforcé avec 4% de nanoparticules de silice de diamètre 60nm.

Les fractions volumiques étudiées dans ce document sont 2%, 4%, 6% et 8%. Mais avec les précisions des différentes machines utilisées, ces valeurs peuvent varier d'une taille de nanoparticules à une autre. Afin de vérifier la fraction volumique des nanoparticules réellement contenues dans chaque type de nanocomposite, nous avons procédé à des essais d'analyses thermogravimétriques (ATG).

Dans le cadre de ce travail nous avons utilisé une thermogravimétrie SETSYS Evolution de précision  $10^{-4}$ mg. Grâce aux données de la littérature et des pré-tests effectués sur la matrice, l'échantillon de la matrice est chauffé de 40°C à 500°C à une vitesse de 10°C/min sous azote. La température de 40°C correspond à la température initiale du four du thermogravimètre utilisé. Grâce aux pré-tests effectués sur la matrice, nous avons choisi 500°C car toute la matrice était dégradée à cette température et elle est inférieure à la première zone de température caractéristique de la silice (600°C d'après le fournisseur). Cette température permet de s'assurer que les pertes de masses dans les nanocomposites seront relatives à la matrice. Le choix de la vitesse de chauffe est tiré de la littérature [102, 103]. La dégradation totale des chaînes de la matrice est observée autour 430°C. L'essai a été ensuite effectué sur les nanocomposites. A la fin de l'essai toute la matrice est décomposée et ne restent dans le creuset que les nanoparticules dont la température de décomposition est très largement supérieure à 500°C. On calcule la fraction massique des nanoparticules par le rapport de la masse du résidu obtenu à la fin de l'essai par la masse de l'échantillon introduit dans le creuset au début de l'essai. Cette fraction massique est ensuite convertie en fraction volumique.

La figure 2.8 présente l'analyse thermogravimétrique de la matrice et des nanocomposites chargé à 4%. La courbe en trait plein lisse est celle de la matrice et les autres sont celles des nanocomposites pour les différentes tailles de nanoparticules que nous étudions. Il est généralement admis que la décomposition radicalaire du PMMA sous azote se fait en trois étapes [104]. Une première étape entre 100 et 200°C est due à la rupture des liaisons intermoléculaires faibles. La deuxième étape qui se déroule entre 200 et 300°C est causée par la décomposition du groupe vinyle terminal et dernière étape entre 300 et 400°C est le résultat de la scission aléatoire de la chaîne principale [104]. Les trois étapes de décomposition du PMMA sont également observées pour notre matrice. Les deux premières étapes qui se déroulent entre 100 et 320°C ont des pertes cumulées très faibles ( $\ll 1\%$ ). La troisième étape qui intervient entre 320 et 430°C représente plus de 99% de perte de masse. A la fin, toute la

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

matrice est décomposée. Les mêmes étapes de dégradation sont également observées pour les nanocomposites avec une différence de perte observée pendant la deuxième étape. En effet, une perte maximale de 3% est observée dans la deuxième étape de décomposition des nanocomposites. Cette perte supplémentaire dans les nanocomposites comparés à la matrice peut être due à l'évaporation des molécules d'eau présentes à la surface des particules et des molécules du solvant qui sont piégées dans la matrice. En effet l'un des inconvénients du mélange en solution est le résidu du solvant qui pourrait être piégé dans la matrice. La température d'évaporation du DMF qui est de 150°C se situe dans la deuxième étape de décomposition. De plus la silice est un matériau qui attire des molécules d'eau à sa surface grâce aux groupes silanols et la quantité moyenne de molécules d'eau adsorbée serait de 2,5 à 4 molécules/nm<sup>2</sup> [105]. Entre 320°C et 430°C, les chaînes de la matrice contenue dans les nanocomposites se décomposent comme dans le cas de la matrice. Le résidu obtenu à la fin correspond à la masse des nanoparticules présentes dans les nanocomposites. L'effet de la présence et de la taille des nanoparticules sur les températures de dégradation des chaînes de la matrice seront discutées dans le chapitre consacré à la caractérisation physico-chimique. Les valeurs des fractions volumiques mesurées obtenues à partir des fractions massiques des nanoparticules contenues dans les nanocomposites sont consignées dans le tableau 2.1. Comme on peut le voir dans le tableau, les fractions volumiques mesurées sont assez proches des fractions volumiques théoriques sauf dans le cas 8% où la fraction volumique mesurée dépasse largement la valeur théorique. Pour cela nous allons adopter les notations 2%, 4%, 6% et 8% pour désigner les fractions volumiques.

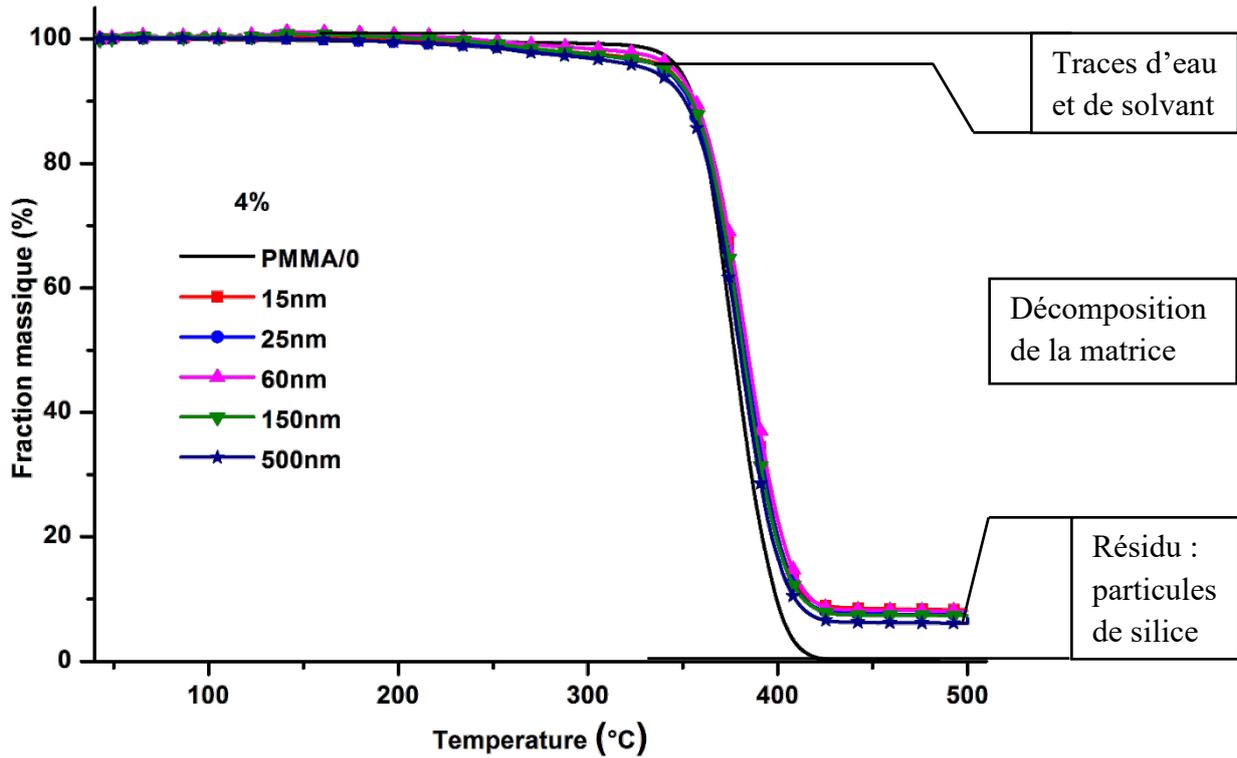


Figure 2.8 : Analyse thermogravimétrique du PMMA et PMMA/4%.

Tableau 2.1 : Fractions volumiques mesurées par thermogravimétrie.

fv \ Taille	15nm	25nm	60nm	150nm	500nm
2%	2,02±0,23	2,23±0,09	2,24±0,71	2,14±0,25	2,28±0,26
4%	4,76±0,68	4,25±0,21	4,59±0,72	4,15±0,87	3,46±0,56
6%	6,51±0,71	6,44±0,62	5,62±0,61	5,33±0,19	5,85±0,80
8%	11,7±2,19	10,88±0,55	10,47±0,24	8,59±0,20	9,12±0,14

### 2.3 Caractérisation morphologique des nanocomposites

Les techniques de caractérisation de la microstructure des nanocomposites sont la Microscopie Electronique en Transmission (MET) et la Diffraction des rayons X (DRX) aux petits et grands angles. Ces deux techniques d'observation sont complémentaires. En effet le MET permet une observation globale et directe de la microstructure tandis que la DRX permet une observation dite indirecte et à des échelles inférieures à celles du MET. La DRX permet de déterminer des paramètres caractéristiques qui peuvent être accessibles au MET comme les distances intermoléculaires et intramoléculaires.

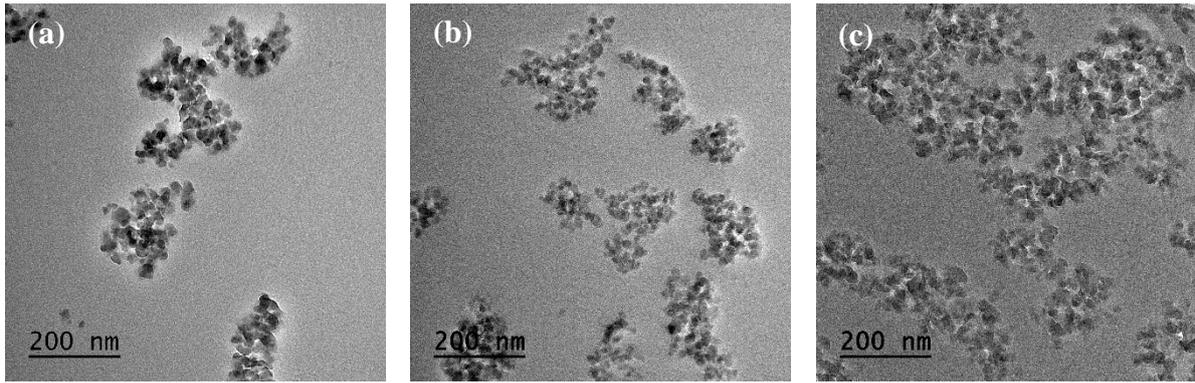
### 2.3.1 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Parmi les techniques d'observation en 2D de la microstructure des nanocomposites à matrice polymère, la Microscopie Electronique en Transmission (MET) semble être la plus adaptée. Elle permet une observation directe de la microstructure avec une résolution suffisamment précise pour déterminer la taille des nanoparticules et des agrégats. Les observations au MET nécessitent une préparation des échantillons adaptés aux polymères nano-renforcés. Après observation, un traitement d'images est nécessaire pour déterminer les paramètres de la microstructure.

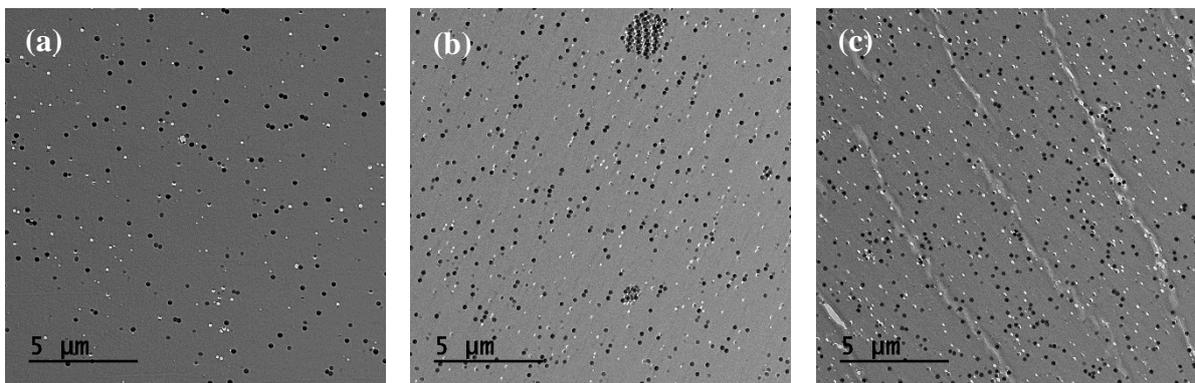
#### 2.3.1.1 Préparation de l'échantillon et acquisition des images MET

Avant toute manipulation, les échantillons utilisés pour les observations MET sont prélevés au cœur du matériau (partie utile de l'éprouvette). Pour les observations, les échantillons sont découpés dans l'eau en lame très fine d'épaisseur comprise entre 70 et 100nm avec un ultramicrotome de type Leica EM UC7 avec un diamant Diatome ultra à 45°. Les lames sont ensuite déposées sur des grilles de cuivre de 300 mailles et étuvées à 40°C pendant cinq minutes pour éliminer les traces d'humidité. Les grilles sont ensuite placées dans le microscope pour observation. Le microscope utilisé est de type JEOL-JSM-2100F avec une tension d'accélération de 200kV. Pendant l'observation, la lame de matière est bombardée par un faisceau d'électrons qui perd de l'énergie en fonction de la densité de la zone traversée, ce qui donne à la sortie un cliché en niveau de gris dépendant de la densité. Les nanoparticules de silice ayant une densité supérieure à celle du PMMA, on obtient donc un cliché sur lequel les nanoparticules sont représentées par des zones sombres (Figures 2.9 et 2.10). Le passage du faisceau peut provoquer un échauffement de la lame. Elle est donc refroidie avec de l'azote liquide pendant l'observation.

Les figures 2.9 et 2.10 représentent respectivement les clichés des nanocomposites avec des nanoparticules de tailles 25nm et 150nm pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. Sur ces figures on peut remarquer que pour la même échelle d'observation et la même taille de particules, la densité des particules augmente avec la fraction volumique. On peut aussi remarquer que l'état de dispersion diminue avec la diminution de la taille des nanoparticules. A taille de nanoparticules fixe, le nombre de nanoparticule augmente avec l'augmentation de la fraction volumique. En comparant les images de la figure 2.9 à celle de la figure 2.10, on peut déjà remarquer que la dispersion dans le cas des grosses particules est meilleure que celle des petites particules.



**Figure 2.9 : Clichés des nanocomposites avec des nanoparticules de 25nm pour des fractions volumiques de (a) 2%, (b) 4% et (c) 6%.**



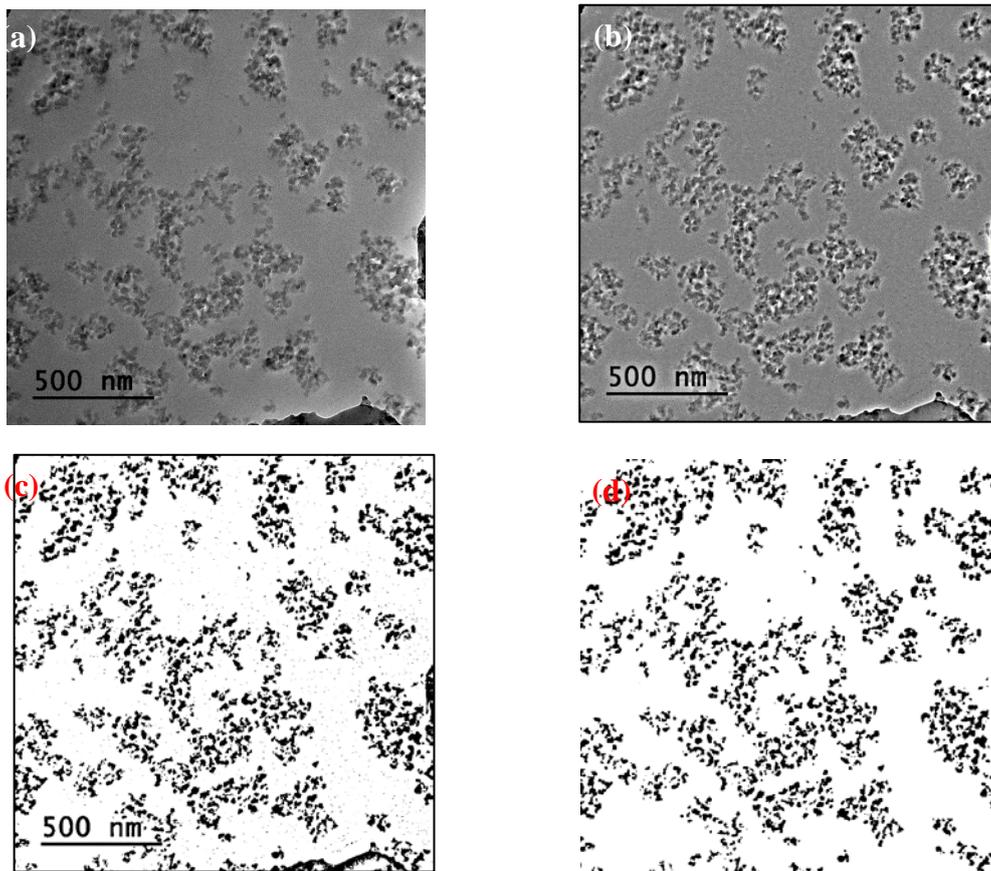
**Figure 2.10 : Clichés des nanocomposites avec des nanoparticules de 150nm pour des fractions volumiques de (a) 2%, (b) 4% et (c) 6%.**

### *2.3.1.2 Taille, dispersion et distance interparticulaires*

La collecte des informations (taille des nanoparticules et des agrégats, le taux de dispersion et les distances interparticulaires) sur la microstructure des nanocomposites s'est faite par un traitement d'images sous le logiciel libre ImageJ [106] des clichés obtenus par MET. Il consiste à la suppression des zones d'ombre par un éclairage uniforme des images, suivi d'une binarisation et d'une analyse des particules. Ce traitement est fait en plusieurs étapes. Le but du traitement est d'éliminer la contribution de la matrice et de récupérer celles des nanoparticules sans dégrader les contours. Sur la figure 2.11.a qui correspond au cliché original, on peut remarquer que le coin supérieur gauche est moins éclairé que le coin inférieur droit. Le traitement consiste donc dans un premier temps à supprimer les zones d'ombres et à éclairer l'image de façon uniforme pour bien séparer le contraste des nanoparticules de celui de la matrice grâce aux niveaux de gris (Figure 2.11.b). Cette séparation de contraste est faite à l'aide du filtre passe-bande implémenté sous le logiciel ImageJ. L'image est ensuite binarisée et les résidus de la matrice sont supprimés par l'outil bruit (Figure 2.11.c). A ce stade, il ne reste sur l'image que la contribution des nanoparticules. L'image finale (Figure 2.11.d) est ensuite

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

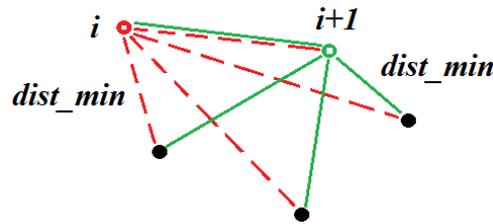
analysée pour la détection des nanoparticules. Grâce à l'outil Analyse des nanoparticules disponible dans ImageJ, les surfaces des nanoparticules détectées ont été enregistrées de même que la position de leur centre de masse (coordonnées du centre de gravité de la nanoparticule). La détection des coordonnées est faite par un balayage de l'image suivant les axes x et y. Sur chaque axe, le balayage est fait pixel par pixel. Grâce à la binarisation, il ne reste que sur l'image des niveaux de gris proches de 255 qui correspondent au blanc et proches de 0 qui est le noir (nanoparticules). Ainsi on a pu déterminer les contours et les surfaces des nanoparticules et agrégats.



**Figure 2.11 : Analyse d'image sous ImageJ : (a) images brute, (b) élimination des zones d'ombres et éclairage uniforme, (c) suppression de la matrice et (d) suppression des résidus de la matrice.**

Les surfaces des nanoparticules ont servi à calculer leur diamètre de giration que nous avons assimilé au diamètre et leur taux de dispersion au sein de la matrice. Nous avons écrit une routine sous Matlab® pour calculer la distance entre une nanoparticule et sa plus proche voisine par le principe présenté à la figure 2.12. Les données d'entrée de la routine sont les positions (coordonnées) obtenues par l'analyse des particules avec le logiciel ImageJ. Le principe de la routine consiste à calculer la distance entre chaque paire de nanoparticules formée par une nanoparticule de position fixe et une autre présente sur le cliché. Ensuite, il calcule la

différence entre la distance de chaque paire de nanoparticules et la somme de leurs rayons. La distance interparticulaire est le minimum de ces différences. Ces calculs sont répétés pour toutes les nanoparticules présentes sur le cliché et pour chaque type de nanocomposite, le nombre de clichés traités par taille est compris entre 6 et 12. Pour les grosses particules qui sont bien dispersées, six images MET ont suffi car elles présentent des taux de dispersion assez proches. Par contre, pour les particules de petites tailles, jusqu'à 12 images ont parfois été traitées. Augmenter le nombre d'images permet d'augmenter l'effectif de la population et de réduire les écarts à la moyenne.



**Figure 2.12 : Schéma de détermination de la distance à la plus proche voisine du code Matlab®.**

Les fréquences d'apparition de la taille des nanoparticules et les distances interparticulaires sont ensuite fittées avec une fonction log-normale. Nous considérons la moyenne de la fonction log-normale comme la moyenne de la population traitée. Le taux de dispersion des nanoparticules est le pourcentage correspondant à la moyenne des tailles des nanoparticules. La distribution des tailles en fonction log-normale sera utilisée dans le chapitre 4 pour l'estimation des propriétés avec le modèle micromécanique.

La figure 2.13 représente la fréquence d'apparition (axe de gauche) et le taux de dispersion cumulé (axe de droite) de la taille des nanoparticules de 25nm et 150nm pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. La taille moyenne des nanoparticules est le centre de la courbe log-normale (courbe rouge) et le taux de dispersion moyen est le pourcentage de dispersion correspondant à la moyenne. A titre d'exemple, pour les nanocomposites 2%/25nm, la taille moyenne est de 26nm et le taux de dispersion correspondant est de 67%. «  $n$  » est le nombre de nanoparticules ou d'agrégats ayant servi à tracer la courbe. L'analyse de ces courbes ont permis de déterminer les tailles des nanoparticules et des agrégats. Ainsi pour les nanoparticules de diamètres théoriques de 25nm et 150nm, on a respectivement mesuré des diamètres de 26nm et 170nm de moyenne (Tableau 2.2). L'analyse a également permis de déterminer la taille des agrégats qui sont particulièrement présents dans le cas des nanoparticules de petites tailles. La figure 2.13 montre également le taux de dispersion moyen correspondant à la moyenne de la taille des nanoparticules.

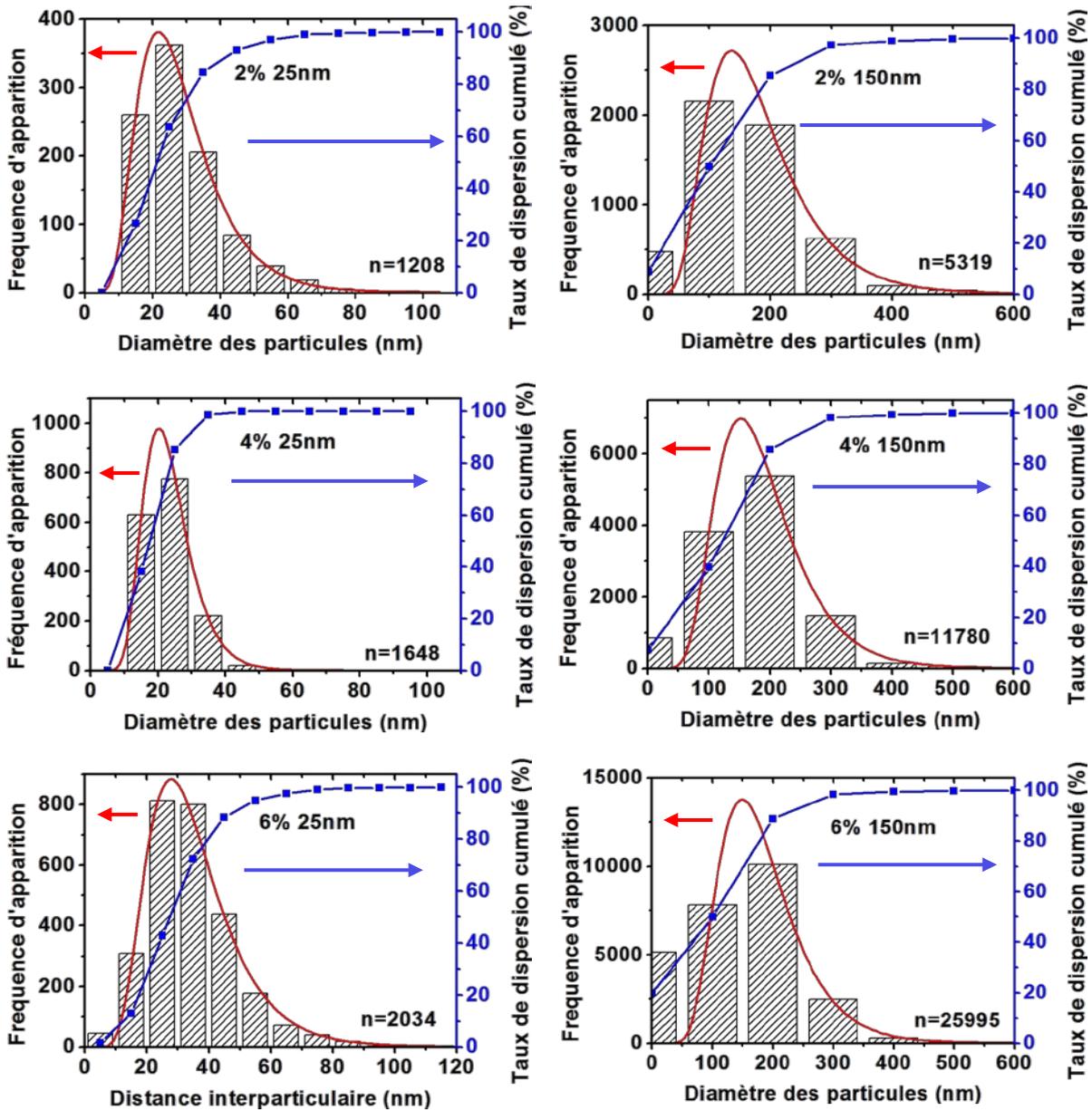


Figure 2.13 : Tailles et dispersion des nanoparticules de 25nm et 150nm au sein de la matrice pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%.

On observe une baisse du taux de dispersion avec la diminution de la taille des nanoparticules. En effet pour une fraction volumique de 2%, le taux de dispersion est de 67% et 74% respectivement pour les nanoparticules de 25nm et 150nm. Ce taux est de 35% pour les nanoparticules de 15nm à 2% (voir Tableau 2.2) où les agrégats sont particulièrement présents. La même observation est faite pour les autres fractions volumiques. Les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer au fur et à mesure que leur taille diminue ce qui réduit le taux de dispersion. L'agglomération des nanoparticules aux faibles tailles est due à la tension à la surface et à leur capacité à s'attirer qui augmente au fur et à mesure que leur taille diminue [107, 108]. Plus les nanoparticules sont de petites tailles, plus le champ d'attraction les

entourant augmente. Le choix de combiner les techniques du mélange en solution et par voie fondue semble plutôt payant pour disperser les nanoparticules sauf pour les nanoparticules de 15nm. Pour les autres tailles, nous avons obtenu plus de 60% de bonne dispersion ce qui est encourageant en considérant le gap entre l'échelle des nanoparticules et l'échelle à laquelle nous travaillons.

Le traitement des clichés a permis aussi de déterminer la distance interparticulaire qui est la moyenne des distances qui séparent une nanoparticule et sa plus proche voisine. A fraction volumique constante, ces distances sont fonction de la taille des particules.

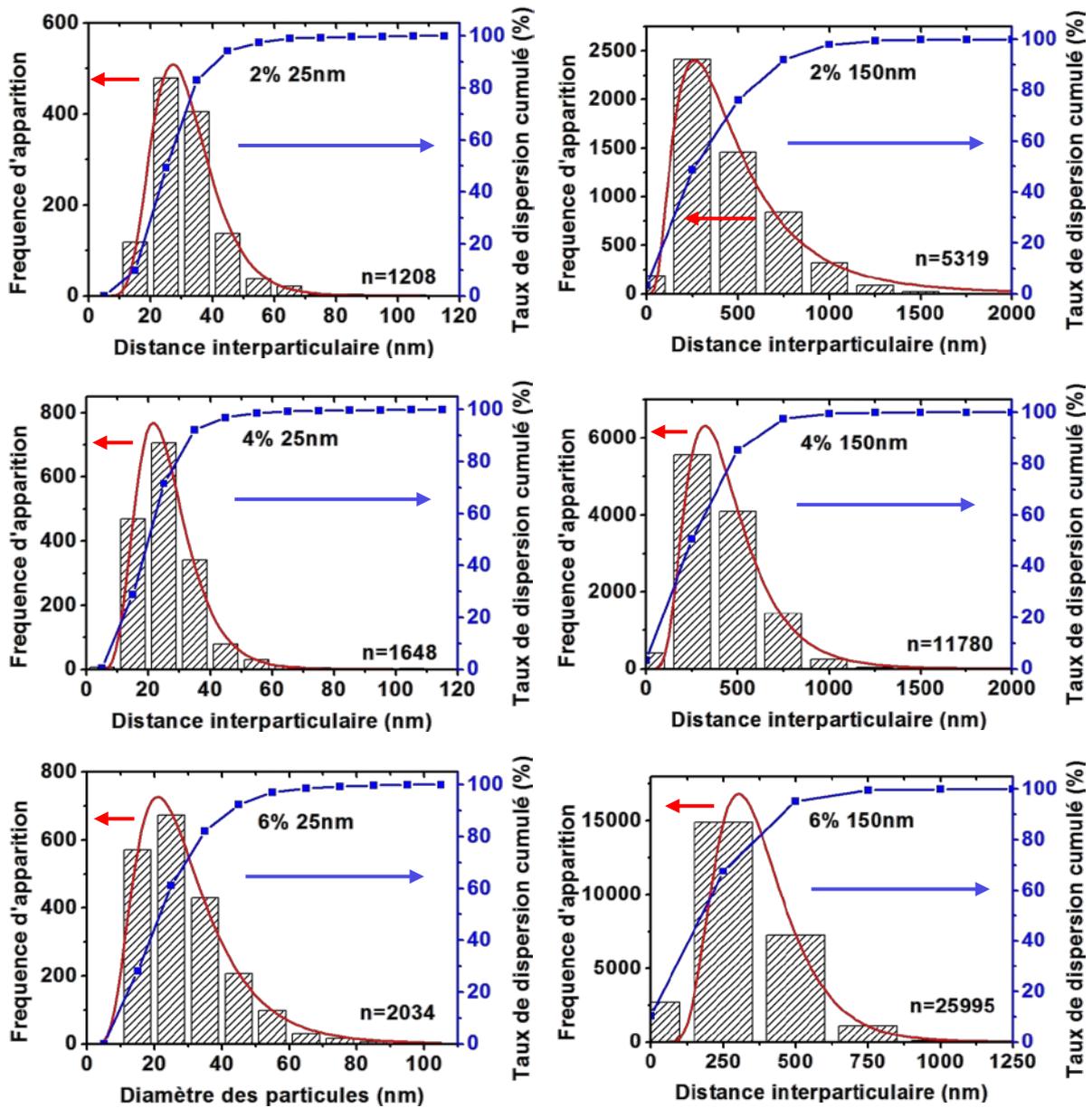


Figure 2.14 : Distance interparticulaire des nanoparticules de 25nm et 150nm au sein de la matrice pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%.

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

La figure 2.14 montre la répartition de la distance interparticulaire dans les nanocomposites avec des nanoparticules de diamètres 25nm et 150nm pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. La distance interparticulaire moyenne est le moyenne de la courbe log-normale. Les valeurs des distances interparticulaires sont consignées dans le tableau 2.2. De façon générale, on observe une baisse de la distance interparticulaire avec la diminution de la taille des nanoparticules à fraction volumique fixe. Une baisse de cette distance est également observée lorsqu'on augmente la fraction volumique à taille de nanoparticule fixe. En effet, à fraction volumique constante le nombre de nanoparticules augmente lorsque la taille des nanoparticules diminue. Il en résulte une diminution des distances. Cette baisse de la distance interparticulaire va réduire la mobilité des chaînes de la matrice et donc conduire à un confinement. Le confinement va entrainer des changements des propriétés de la matrice qui seront étudiées dans le chapitre suivant [109–111].

**Tableau 2.2 : Diamètres, taux de dispersion et les distances interparticulaires (MET).**

Tailles (nm)	Paramètres	2%	4%	6%
15	Diamètre (nm)	11,1±0,3	13,8±0,7	11,4±1,2
	Dispersion (%)	35	45	48
	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)	37,9±1,7	27,7±0,2	26,9±0,2
25	Diamètre (nm)	26±0,1	22,3±0,1	26,5±0,2
	Dispersion (%)	67	74	65
	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)	30±0,3	24,7±0,16	32,7±0,5
60	Diamètre (nm)	65,4±0,5	68,2±0,3	53±0,9
	Dispersion (%)	73	68	50
	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)	47,5±0,1	48,5±0,1	39,7±1,3
150	Diamètre (nm)	166,2±1,9	175,6±1,5	171,2±0,8
	Dispersion (%)	74	75	80
	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)	411,7±12,9	403,2±3,6	351,6±0,5
500	Diamètre (nm)	452,1±5,4	474,4±9,4	389,6±0,6
	Dispersion (%)	75	63	83
	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)	1063,8±47,4	825,9±31,2	645±20,7

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

Les observations MET ont permis d'avoir une observation de la microstructure. Elles ont dans un premier temps permis de s'assurer la taille sphérique des charges et de s'assurer de leur dimension, dimensions qui seront déterminantes dans la modélisation. Elles ont ensuite permis de faire des mesures qualitatives et quantitatives de l'effet de la taille des nanoparticules sur l'état de la microstructure. Le taux d'agrégats présents dans la microstructure est important dans le cas des nanoparticules de petites tailles malgré les efforts mis en œuvre pour bien les disperser.

L'effet de taille ne se résume pas à la taille des nanoparticules et des agrégats, de leur dispersion et des distances interparticulaires mais aussi au comportement de la matrice vis-à-vis de la taille des nanoparticules. Les analyses MET ont permis de déterminer des paramètres de la microstructure relatifs aux nanoparticules. Cependant les observations MET ne permettent pas de déterminer les paramètres microstructuraux de la matrice. Afin d'y accéder, nous allons utiliser la technique expérimentale adaptée qui est la diffraction des rayons X.

### 2.3.2 Diffraction des rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X réalisées dans le cadre de cette thèse ont été effectuées sur la ligne du secteur 5-DND-CAT du synchrotron au Center for Nanoscale Materials du Laboratoire National d'Argonne (<https://www.anl.gov/com>). La longueur d'onde du faisceau est  $\lambda=0,7293 \text{ \AA}^{-1}$ . Les équipements disponibles sur cette ligne permettent en plus des observations aux différents angles de contrôler la température pour des essais thermiques. Les mesures aux petits et grands angles permettent d'avoir des distances comprises entre :

SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) :  $0,00239 \leq q \leq 0,144 \text{ \AA}^{-1}$  ( $2630 \geq d \geq 44 \text{ \AA}$ )

MAXS (Middle Angle X-Ray Scattering) :  $0,133 \leq q \leq 0,826 \text{ \AA}^{-1}$  ( $47,2 \geq d \geq 7,61 \text{ \AA}$ )

WAXS (Wide Angle X-Ray Scattering) :  $0,67 \leq q \leq 4,5 \text{ \AA}^{-1}$  ( $9,4 \geq d \geq 1,4 \text{ \AA}$ )

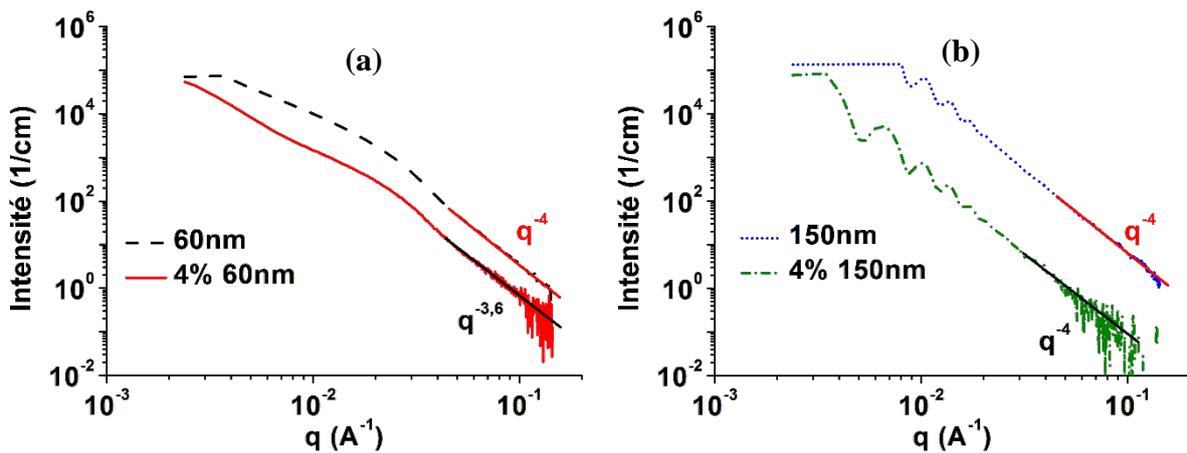
L'avantage du synchrotron par rapport à la diffraction des rayons X conventionnelle est le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau. Le synchrotron grâce à sa grande puissance permet une exposition de très courte durée comparée aux équipements dont nous disposons au laboratoire. En plus de l'accumulation de bruit que peut entraîner une longue exposition au faisceau, il peut également provoquer un échauffement local de la matière et donc modifier la microstructure. Le temps d'exposition des échantillons et d'acquisition des données sont respectivement de 0,01sec et de 0,012sec. La distance entre l'échantillon et le capteur SAXS est de 8502,5mm et celle au capteur WAXS est de 200mm.

### 2.3.2.1 SAXS

Les mesures de diffractions aux petits angles permettent de déterminer la taille des nanoparticules, des agrégats et les distances interparticulaires. Pour les essais, les échantillons ont été placés dans un creuset en aluminium qui a servi de support. Les essais ont été réalisés à la fois sur la matrice, les nanoparticules, les nanocomposites et le creuset vide (support). Les données de diffraction obtenues à la fin de chaque essai sont celles de l'échantillon et du creuset. Pour obtenir les données de l'échantillon ou de s nanoparticules contenues dans les nanocomposites, nous avons procédé à deux corrections. Nous avons soustrait les données du creuset et de la matrice dans un premier temps, et appliquer ensuite la correction de Porod [65, 66]. La correction de Porod permet de corriger la courbe aux grandes valeurs de  $q$  des données SAXS. La courbe de l'intensité diffractée en fonction de l'inverse de  $q^4$  ( $I$  vs  $1/q^4$ ) est fittée par régression linéaire aux grandes valeurs de  $q$ . La correction de Porod consiste à soustraire de l'intensité diffractée la valeur de l'ordonnée à l'origine de cette régression. Avec les données corrigées, nous avons procédé à des analyses dans différentes zones telles que la zone de Guinier pour déterminer la taille des nanoparticules, la zone de Porod pour leur forme et la zone de Fourier pour les distances interparticulaires.

Les figures 2.15 montrent les analyses de Porod (a) de poudre de nanoparticules de 60nm et du na nocomposite 4%/60nm et (b) de poudre de nanoparticules de 150nm et du nanocomposite 4%/150nm. Sur la figure 2.15.a, la régression linéaire des courbes aux grandes valeurs de  $q$  a montré des lois en  $q^{-4}$  et  $q^{-3,6}$  respectivement pour les nanoparticules contenues de la poudre de silice et celles contenues dans le nanocomposite 4%/60nm. Une évolution de la courbe en  $q^{-4}$  est caractéristique de nanoparticules parfaitement sphériques. Elle révèle ainsi que les nanoparticules avant d'être incorporées à la matrice sont sphériques. Une évolution de la courbe en  $q^{-3,6}$  est caractéristique d'une forme intermédiaire entre les formes sphérique et plates. Les nanoparticules étant initialement sphériques, on en déduit qu'il s'agit de la forme de nanoparticules agglomérées. En effet, dans le cas des poudres les nanoparticules sont isolées les unes des autres et bien dispersées, ce qui permet d'avoir l'évolution des courbes à  $q^{-4}$ . Quand les nanoparticules sont incorporées à la matrice, il se crée des liaisons chimiques qui, quand elles sont plus fortes que les liaisons nanoparticules-nanoparticules, permettent une bonne distribution des nanoparticules au sein de la matrice sinon conduisent à la formation d'agrégats. La forme des agrégats combinée à c elle sphérique des nanoparticules est à l'origine de l'évolution en  $q^{-3,6}$  de la courbe d'intensité de 4% 60nm [66], [112]. Sur la figure 2.15.b, la régression linéaire aux grandes valeurs de  $q$  est de  $q^{-4}$  pour la poudre et le nanocomposites. On

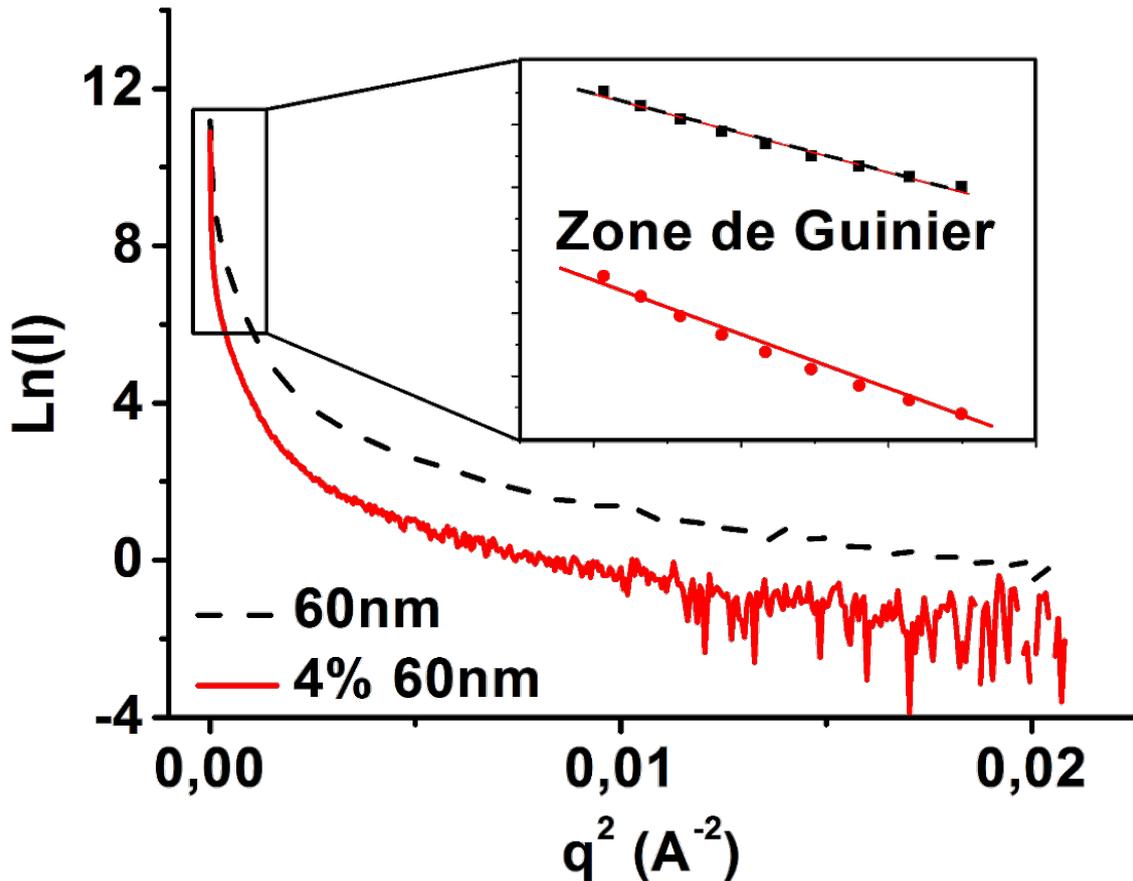
remarque ainsi que contrairement aux nanoparticules de 60nm, les nanoparticules de 150nm sont bien dispersées dans la matrice. Sur la même figure, une autre observation qui donne des informations sur l'état de distribution des nanoparticules est l'évolution périodique de la courbe. Cette évolution est caractéristique d'une monodispersité [66], [112]. L'analyse de Porod a été faite sur les nanoparticules et les nanocomposites et nous avons remarqué que toutes les nanoparticules en poudre présentent une évolution en  $q^{-4}$  aux grandes valeurs de  $q$ . Pour les nanoparticules de diamètre inférieur à 60nm mélangées à la matrice, la courbe de l'intensité évolue en  $q^{-\alpha}$  avec  $\alpha < 4$ . Pour les nanoparticules de diamètre 150nm et au-delà, nous avons une évolution en  $q^{-4}$  qu'elles soient mélangées à la matrice ou pas. Pour les mêmes tailles nanoparticules, nous avons également constaté l'évolution périodique des courbes quelle que soit la fraction volumique. Avec les observations des figures 2.15, il en ressort que la taille critique à partir de laquelle les nanoparticules commencent par s'agglomérer est comprise entre 60nm et 150nm.



**Figure 2.15 : Analyses de Porod (a) de poudres de nanoparticules 60nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/60nm et (b) de poudres de nanoparticules 150nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/150nm.**

La figure 2.16 montre l'analyse de Guinier sur les nanoparticules de 60nm en poudre et dans le nanocomposite à 4%. L'analyse de Guinier permet de déterminer le rayon moyen des nanoparticules. Elle consiste à faire une régression linéaire aux très faibles valeurs de la courbe du logarithme naturel de l'intensité en fonction du carré du vecteur de diffusion ( $\ln(I)$  vs  $q^2$ ). Guinier a montré qu'à de très faibles valeurs de  $q$ , on peut déterminer la taille des nanoparticules [67, 68]. En comparant la régression linéaire de la poudre de nanoparticules à celle du nanocomposite, on peut remarquer que la régression de la courbe du nanocomposite n'est pas linéaire. Le nanocomposite a une évolution non linéaire aux faibles valeurs de  $q$  qui est caractéristique de la présence d'agrégats comme il a été observé sur la figure 2.15.a. La

régression linéaire est efficace quand les nanoparticules sont bien dispersées sinon l'analyse peut conduire à des erreurs en ce sens qu'elle donne le rayon moyen de l'ensemble des nanoparticules et des agrégats et non les rayons respectifs des nanoparticules et des agrégats. Comme nos matériaux contiennent des agrégats surtout aux faibles tailles de nanoparticules, l'analyse de Guinier n'a pas été concluante.



**Figure 2.16 : Analyses de Guinier pour les poudres de nanoparticules de 60nm et des nanoparticules contenues dans le nanocomposite 4%/60nm.**

Nous nous sommes ensuite intéressés à la technique de déconvolution. La première étape est d'appliquer la correction de Lorentz. Elle consiste à multiplier l'intensité diffractée par  $q^2$  et permet de ressortir les positions des pics qui parfois sont difficiles à distinguer. Les positions des pics qui sont déterminées à intensités maximales permettent de déterminer des longueurs caractéristiques par la loi de Bragg. L'application de cette correction est sans conséquence sur les courbes SAXS d'un cristal ou d'un matériau orienté de façon aléatoire avec des pics bien définies, et l'effet est de déplacer la position des pics légèrement vers des valeurs supérieures [113–115]. L'utilisation de la correction de Lorentz s'avère délicate dans le cas de matériau multiphasique. En effet la courbe de diffusion d'un matériau multiphasique est la somme des intensités de diffusions des différentes phases et des interactions entre ces phases. Par exemple,

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

dans un matériau périodique existent des longueurs caractéristiques qui sur la courbe SAXS produisent un pic ou une série de pics dont les positions exactes sont déterminées à partir de la correction de Lorentz. Si dans le même matériau existent aussi des nanoparticules, leurs diffusions caractéristiques seront combinées à celles des longueurs caractéristiques. Dans ce cas, avec la correction de Lorentz les positions des pics à intensités maximales ne correspondent plus aux longueurs caractéristiques de la phase périodique ni aux nanoparticules. Une déconvolution de la courbe générale doit donc être faite pour séparer les différentes courbes de diffusion et de déterminer les positions des différents pics. Dans le cas de la figure 2.16 où l'analyse de Guinier n'a pas été concluante, la technique de déconvolution est préférée pour séparer les contributions des différentes tailles présentes dans le matériau.

Les figures 2.17 montrent les courbes déconvoluées de l'intensité diffractée en fonction du vecteur de diffusion des nanocomposites 4%/15nm et 4%/60nm. Sur ces deux figures, les courbes en trait continu sont celles expérimentales obtenues après la correction de Lorentz, les courbes en traits pointillés et mixtes sont celles obtenues après déconvolution. Les courbes en traits pointillés représentent les contributions des facteurs de forme tandis que la courbe en trait mixte est celle du facteur de structure. Le facteur de forme donne des informations sur la taille des nanoparticules et leur surface tandis que le facteur de structure donne des informations sur les distances interparticulaires [112]. Les pics des courbes en traits pointillés donnent avec la loi de Bragg les tailles des nanoparticules et la position du pic de la courbe en trait mixte donne une valeur approximative de la distance interparticulaire. Le rapport de l'aire sous une courbe de facteur de forme par rapport à l'aire totale est considéré comme le taux de distribution de nanoparticules de taille correspondante à cette courbe. La déconvolution de la courbe du nanocomposite 4%/15nm (Figure 2.17.a) a permis d'obtenir trois différentes tailles de nanoparticules avec les proportions correspondantes. Dans le cas du nanocomposite 4%/60nm, deux tailles sont obtenues (Figure 2.17.b). Dans le nanocomposite 4%/15nm, il y a 21% de nanoparticules de diamètre  $16\pm 1\text{nm}$ , 60% de  $31\pm 3\text{nm}$  et 19% de  $97\pm 2\text{nm}$ . Le nanocomposite 4%/60nm contient 67% de nanoparticules de diamètres  $63\pm 4\text{nm}$  et 37% de nanoparticules de diamètre  $123\pm 6\text{nm}$ . Dans les deux nanocomposites présentés, on remarque un taux d'agrégats qui augmente avec la diminution de la taille de nanoparticules. En diminuant la taille des nanoparticules, la tension de surface augmente et les nanoparticules sont plus attirées les unes par les autres et se mélangent de façon moins efficace à la matrice. La position du pic de la courbe en trait mixte donne la moyenne de la distance des centres de masses d'une nanoparticule et de sa plus proche voisine. Pour déterminer la distance interparticulaire, il faut soustraire de

la distance moyenne la somme des rayons des deux nanoparticules en question. Dans le cas de nos matériaux, la variabilité de la taille des nanoparticules et agrégats rend cette tâche plus compliquée. Pour avoir une distance interparticulaire, nous avons soustrait de la distance moyenne le diamètre des nanoparticules ayant la plus forte proportion. En effet plus la proportion d'une taille de nanoparticules est élevée, plus grande est la probabilité d'avoir comme plus proche voisine une nanoparticule de cette taille. Par exemple dans le cas du nanocomposite 4%/60nm, nous avons soustrait de la distance moyenne 63nm qui est la taille de nanoparticule la plus représentée dans le matériau (67%). Dans les cas où les nanoparticules sont bien dispersées comme pour les nanoparticules de diamètres 150nm et 500nm, une seule taille de nanoparticules a été obtenue et la détermination de la distance interparticulaire est plus aisée. La détermination des tailles de nanoparticules et des distances interparticulaires a été effectuée pour les quatre fractions volumiques et les cinq tailles étudiées, et les résultats sont consignés dans le tableau 2.3.

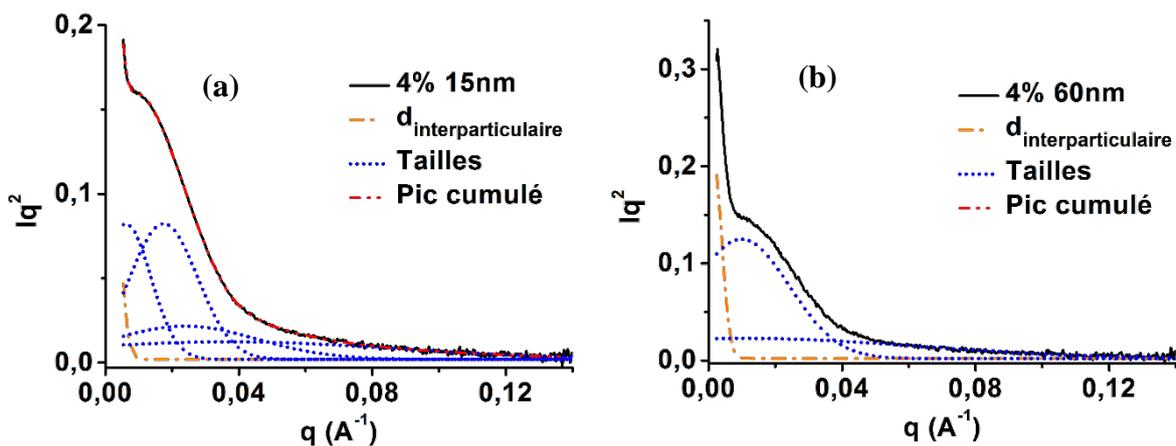


Figure 2.17 : Déconvolution des courbes d'intensité de 4% 15nm et 4% 60nm après correction de Lorentz.

Dans le tableau 2.3, on peut remarquer que pour les petites tailles de nanoparticules, la taille des agrégats augmente avec la fraction volumique et que contrairement à ce qui pourrait être attendu leur proportion diminue au profit de nanoparticules de tailles intermédiaires (doublet ou triplet de nanoparticules). En effet en augmentant la fraction volumique, on augmente non seulement la probabilité d'avoir beaucoup plus d'agrégats mais aussi celle d'avoir beaucoup plus de nanoparticules isolées. De plus les nanoparticules en s'agglomérant en une grosse nanoparticule ont une tension de surface réduite et sous l'effet des interactions de la matrice s'éclatent et forment des agrégats de taille intermédiaire comme on peut le voir pour les fractions volumiques 6% et 8%.

Tableau 2.3 : Diamètres, taux de dispersion et les distances interparticulaires (SAXS).

Fraction vol. (%)	Diamètre théorique (nm)	Diamètres mesurés (nm)	Proportion (%)	d <sub>interparticulaire</sub> (nm)
				S(q)
2%	15	16±1 (11,1)*	26 (35)*	65
		23±3	15	
		73±2	59	
	25	28±4 (26)*	43 (67)*	61
		86±1	57	
	60	59±2 (65,4)*	30 (73)*	79
		111±4	70	
	150	179±2 (166,2)*	≈100 (74)*	--
500	492±5 (452,1)*	≈100 (75)*	--	
4%	15	16±1 (13,8)*	21 (45)*	86
		31±3	60	
		97±2	19	
	25	26±1 (22,3)*	53 (74)*	152
		84±4	47	
	60	63±4 (68,2)*	67 (68)*	113
		123±6	33	
	150	179±2 (175,6)*	≈100 (75)*	--
500	492±5 (474,4)*	≈100 (63)*	--	
6%	15	16±1 (11,4)*	25 (48)*	--
		27±4	36	
		46±1	22	
		124±7	17	
	25	28±4 (26,5)*	45 (65)*	41
		57±2	55	
	60	61±2 (53)*	64 (50)*	32
		124±5	36	

	<b>150</b>	179±2 (171,2)*	≈100 (80)*	--
	<b>500</b>	492±5 (389,6)*	≈100 (83)*	--
<b>8%</b>	<b>15</b>	17±1 ()*	31 ()*	114
		30±3	33	
		48±2	29	
		82±5	7	
	<b>25</b>	28±2 ()*	66 ()*	101
		42±4	16	
		95±3	18	
	<b>60</b>	58±1 ()*	31 ()*	105
		109±3	69	
	<b>150</b>	179±2 ()*	≈100 ()*	--
	<b>500</b>	492±5 ()*	≈100 ()*	--

\*Diamètres et proportion mesurés au MET

### 2.3.2.2 WAXS

Les essais de diffraction aux grands angles sont réalisés dans les mêmes conditions que ceux réalisés aux petits angles. La seule différence est la position du capteur qui est à 200mm de l'échantillon. Si la diffraction aux petits angles permet la détermination des tailles de nanoparticules et des distances interparticulaires, la diffraction aux grands angles permet de déterminer les distances intermoléculaires ou intramoléculaires. Le capteur utilisé aux grands angles permet de déterminer les distances comprises entre 1,4 – 9,4Å. Les valeurs des distances inter et intramoléculaires dans les polymères se situent entre 2Å et 7Å. L'intervalle couvert par la diffraction des rayons X aux grands angles va permettre ainsi de déterminer ces distances et de suivre leur évolution suivant la taille des nanoparticules.

Avant de procéder à toute analyse, les données brutes de la matrice, des nanoparticules et des nanocomposites sont corrigées et traitées. La correction consiste à soustraire de chaque signal celui du creuset. Sur la figure 2.18 sont présentées les courbes de diffraction aux grands angles du P MMA, des nanoparticules de silice de diamètre 60nm et du nanocomposite 4%/60nm. La courbe de la silice présente un large pic autour de  $q=1,555\text{Å}^{-1}$ . Les larges pics sont caractéristiques de matériau amorphe et la courbe de diffraction de la silice permet de confirmer le choix de la structure de la silice qui a été fait dans la 2.2.1.2. Sur la courbe de diffraction de la matrice, on observe trois (3) larges pics qui témoignent aussi de la structure

amorphe de la matrice. Les mêmes pics sont également observés pour le nanocomposite 4%/60nm. En plus des pics de la matrice, on peut aussi remarquer, même si elle n'est pas visible, le pic des nanoparticules de silice sur la courbe du nanocomposite 4%/60nm. En effet, comparé à la courbe du PMMA, on observe une légère variation de la pente de la courbe du 4%/60nm autour de la position du pic de la silice. Cette variation est due au signal de la silice dans celle du nanocomposite. Ce signal quand il est bien déterminé permet de calculer la fraction massique de nanoparticules présentes dans le matériau. La fraction massique est obtenue par le rapport de l'aire sous la courbe des nanoparticules sur l'aire totale du nanocomposites.

Ces observations permettent d'une part de confirmer que l'ajout de charges de taille nanométrique n'a pas changé la structure de la matrice (amorphe) et d'autre part de valider le choix de nos matériaux. On peut ainsi en déduire que toute variation des longueurs caractéristiques de la matrice en présence des nanoparticules sera uniquement due à la taille de ces dernières.

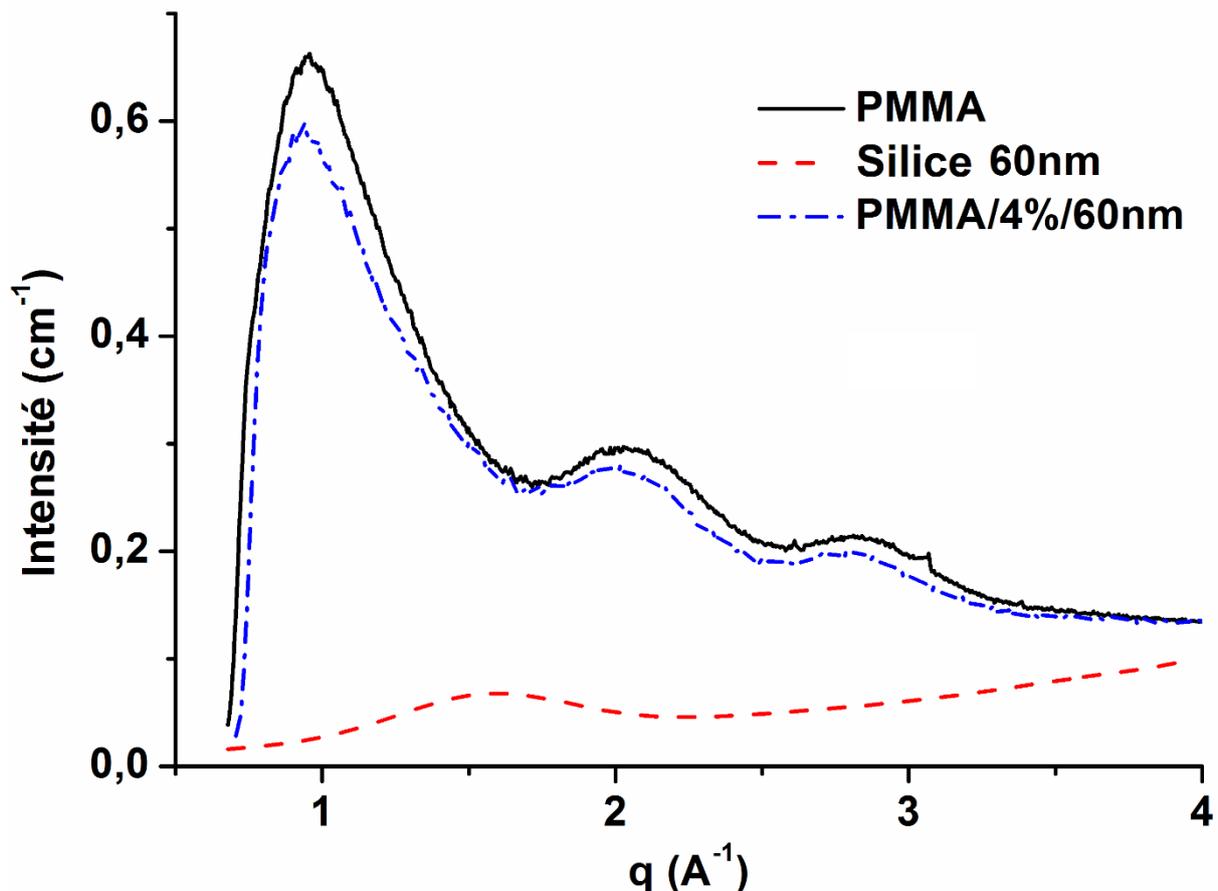


Figure 2.18 : Courbes de diffraction du PMMA, des nanoparticules de 60nm et du nanocomposite 4%/60nm.

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

Pour avoir les longueurs caractéristiques dans la matrice et les nanocomposites, nous avons procédé à un traitement qui consiste à déconvoluer le signal expérimental corrigé en gaussiennes [116], [64]. Chaque gaussienne correspond à une distance intramoléculaire ou intermoléculaire. La déconvolution a été faite avec une ligne de base reliant les deux extrémités du signal [116], [64]. La figure 2.19 représente le signal déconvolué de la matrice. Sur la Figure 2.19, trois (3) pics sont observés sur la courbe de la matrice. La déconvolution de cette courbe pourrait être faite avec trois gaussiennes. Mais l'asymétrie du premier pic peut être le résultat de la superposition de deux pics. Des travaux présents dans la littérature ont montré que la courbe de diffraction aux grands angles du PMMA est constituée de quatre pics [26]. La déconvolution de la courbe est faite avec quatre gaussiennes (Figure 2.19). Le premier pic (pic1) correspond à la distance intermoléculaire et les trois autres correspondent à des distances intramoléculaires. En effet la position du pic1 ( $q_1=0,916\text{\AA}^{-1}$ ) permet de déterminer la distance entre les chaînes de la matrice et celles des pic2 ( $q_2=1,125\text{\AA}^{-1}$ ), 3 ( $q_3=2,05\text{\AA}^{-1}$ ) et 4 ( $q_4=2,854\text{\AA}^{-1}$ ) permettent de déterminer les distances entre les différents groupements qui constituent les chaînes de la matrice (Figure 2.20). Lovell [26] dans ses travaux a attribué la longueur caractéristique correspondante à la position du pic 2 à la distance qui sépare deux plans consécutifs de groupements carbonyles. La distance  $d_3$  correspond à la distance entre deux plans des groupements méthyles et  $d_4$  est la distance entre les atomes de carbone du squelette [26]. Avec la loi de Bragg, on obtient  $d_1=6,86\text{\AA}$   $d_2=5,59\text{\AA}$   $d_3=3,06\text{\AA}$  et  $d_4=2,2\text{\AA}$ . Ces distances sont similaires à celles qu'on peut trouver dans la littérature.

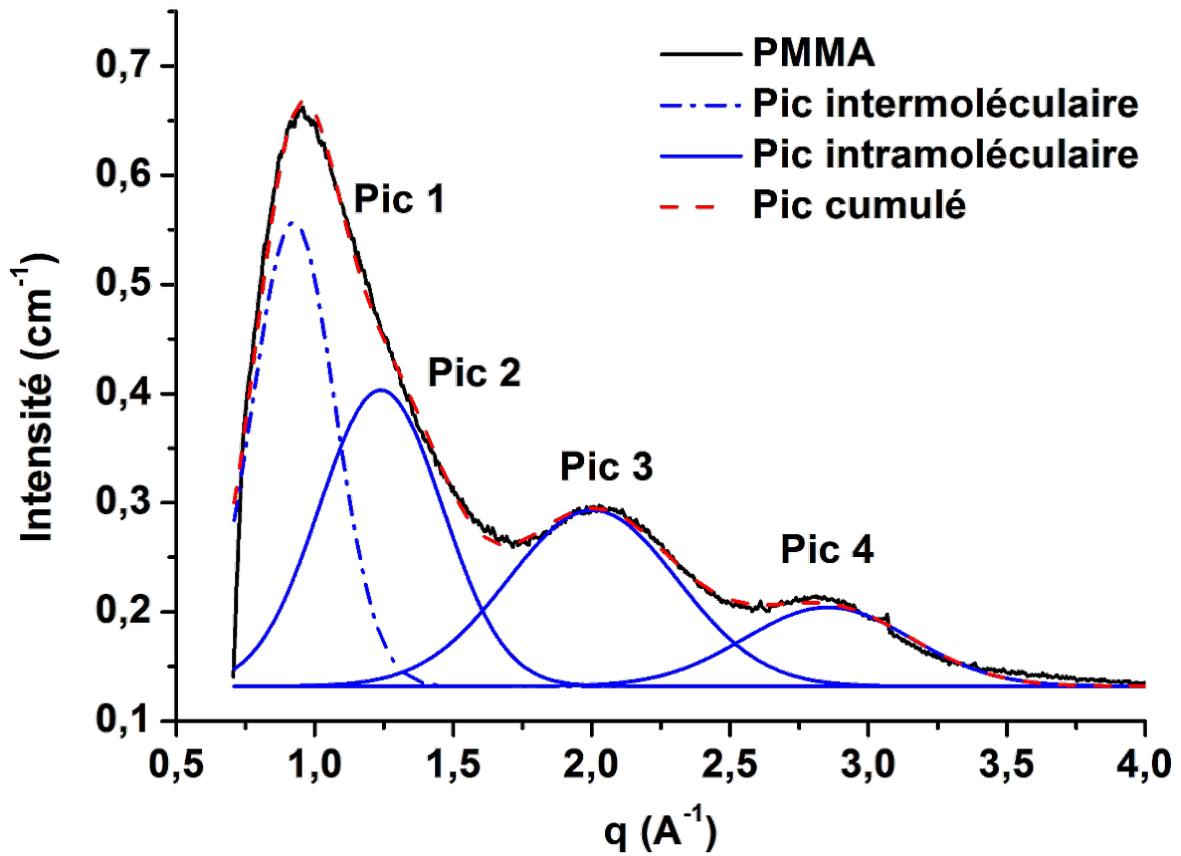


Figure 2.19 : Déconvolution de la courbe de diffraction aux grands angles du PMMA.

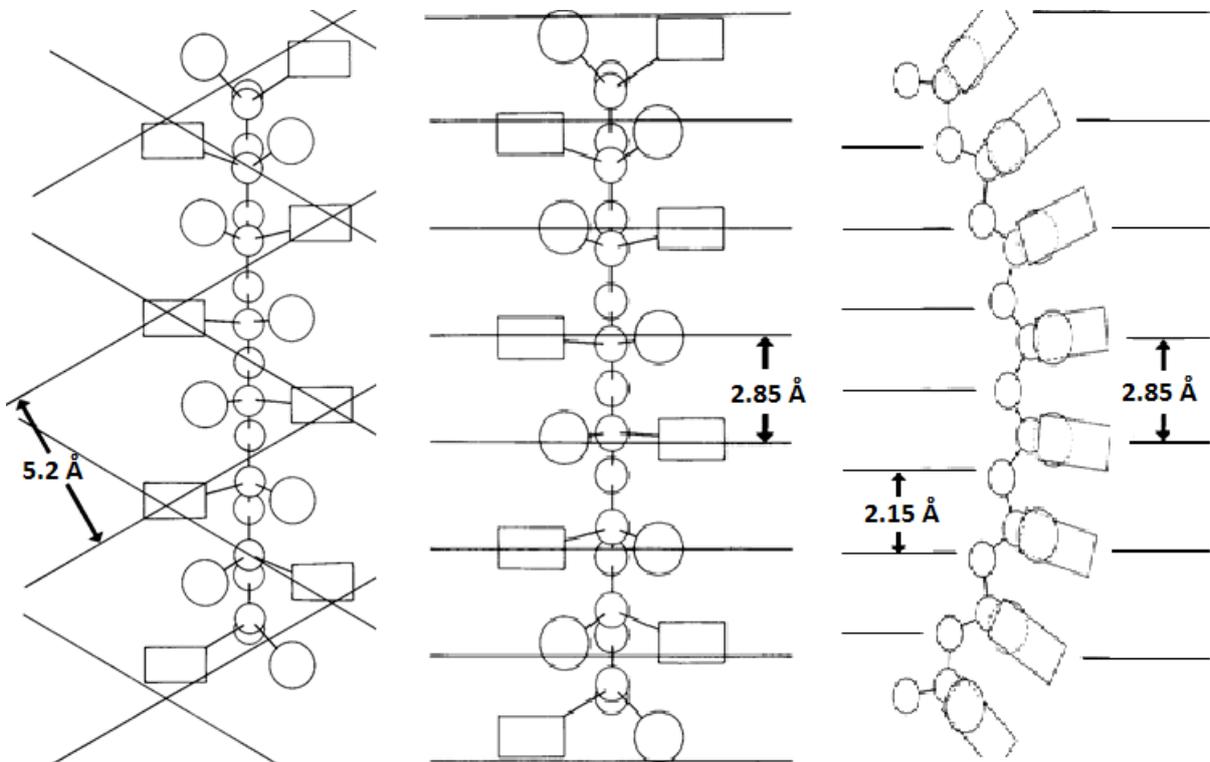


Figure 2.20 : Diagrammes schématiques de la conformation du PMMA. Les petits et grands cercles et les rectangles désignent respectivement les atomes de carbone du squelette, les groupements méthyles et les groupements carbonyles [26].

## Chapitre 2 : Caractérisation morphologique

Après avoir déterminé les longueurs caractéristiques présentes dans la matrice, nous avons effectué une comparaison de la courbe de diffraction de la matrice avec celles de ces nanocomposites en fonction de la taille. Afin de comparer des courbes qui soient à la même échelle, nous avons normalisé chaque courbe de diffraction par son intensité maximale. Sur la figure 2.21 sont représentées les courbes de diffraction du PMMA et de ses nanocomposites renforcés à 4 % pour les différentes tailles à une température de 30°C. Seules les zones concernant les trois premiers pics de la matrice sont montrées car aucune variation notable n'a été observé pour la position du pic4. Sur la figure 2.21, on observe une différence dans la forme des courbes dans la zone correspondant aux positions des pics 2 et du pic de la silice que nous allons nommer pic5. La position du pic3 semble ne pas évoluer. Cette différence de forme se traduit par un gonflement de la courbe. Ce gonflement devient de plus en plus important avec la diminution de la taille des nanoparticules. Il peut être dû à une proportion trop importante de nanoparticules dans la matrice ou à un décalage des positions des pic2 et/ou 3 vers de grandes valeurs de  $q$ . La fraction volumique des nanoparticules étant constante, on en déduit que ce gonflement est dû au décalage des positions des pic2 et/ou 3 vers de grandes valeurs de  $q$ . Ce décalage est d'autant plus important que la taille des nanoparticules diminue. Plus la position des pics se décale vers des valeurs supérieures de  $q$ , plus grandes sont les valeurs correspondantes par la loi de Bragg. On remarque également que la position du pic à intensité maximale qui correspond à celle du pic1 varie très peu en fonction de la taille des nanoparticules. Cette étude montre qu'à la température de 30°C (à l'état vitreux), l'effet de taille des nanoparticules sur les longueurs caractéristiques de la matrice se traduit par un décalage de la position des pics correspondants aux distances ( $d_1$  et/ou  $d_2$ ) et plus particulièrement de  $d_2$ . L'effet de taille entraîne une diminution de la distance interparticulaire et la distance intramoléculaire entre les plans carbonyles.

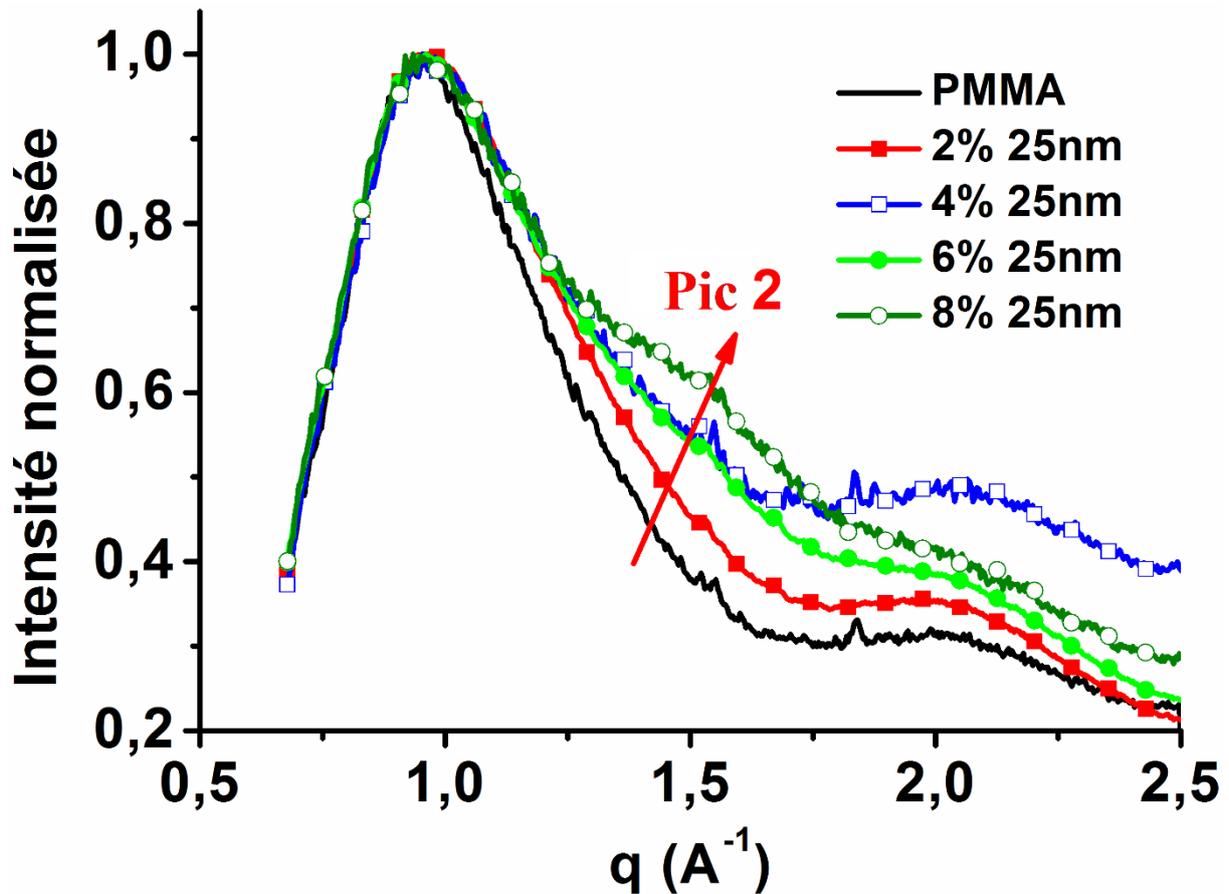


Figure 2.21 : Comparaison des courbes de diffraction aux grands angles du PMMA et ses nanocomposites chargés à 4% et différentes tailles.

Afin de faire une étude quantitative de l'effet de taille sur les paramètres microstructuraux de la matrice, les courbes de diffraction des nanocomposites ont été déconvoluées et les distances correspondantes aux positions des pics sont comparées. Compte tenu de la forte sensibilité de  $d_2$  à la variation de la taille des nanoparticules comparé à la sensibilité de  $d_1$ , nous avons comparé la distance  $d_2$  de la matrice à celle des nanocomposites. Sur la figure 2.22 sont présentées les évolutions des distances  $d_2$  des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les quatre fractions volumiques. Les distances  $d_2$  des nanocomposites sont normalisées par celle de la matrice ( $d_2=5,59\text{\AA}$ ). On observe de façon générale que la distance intramoléculaire séparant les plans carbonyles dans les nanocomposites est inférieure à celle présente dans la matrice à l'exception du 4%/500nm, 2%/150nm et 2%/500nm. A fraction volumique constante,  $d_2$  diminue avec la diminution de la taille des nanoparticules et ce quelle que soit la fraction volumique. Les nanoparticules avec leurs dimensions nanométriques se mélangent avec les chaînes de la matrice. Les dimensions nanométriques des nanoparticules semblent avoir un effet sur la conformation des chaînes de la

matrice. Pour répondre à la présence des nanoparticules dans la matrice, les chaînes se réorganisent en changeant de conformation.

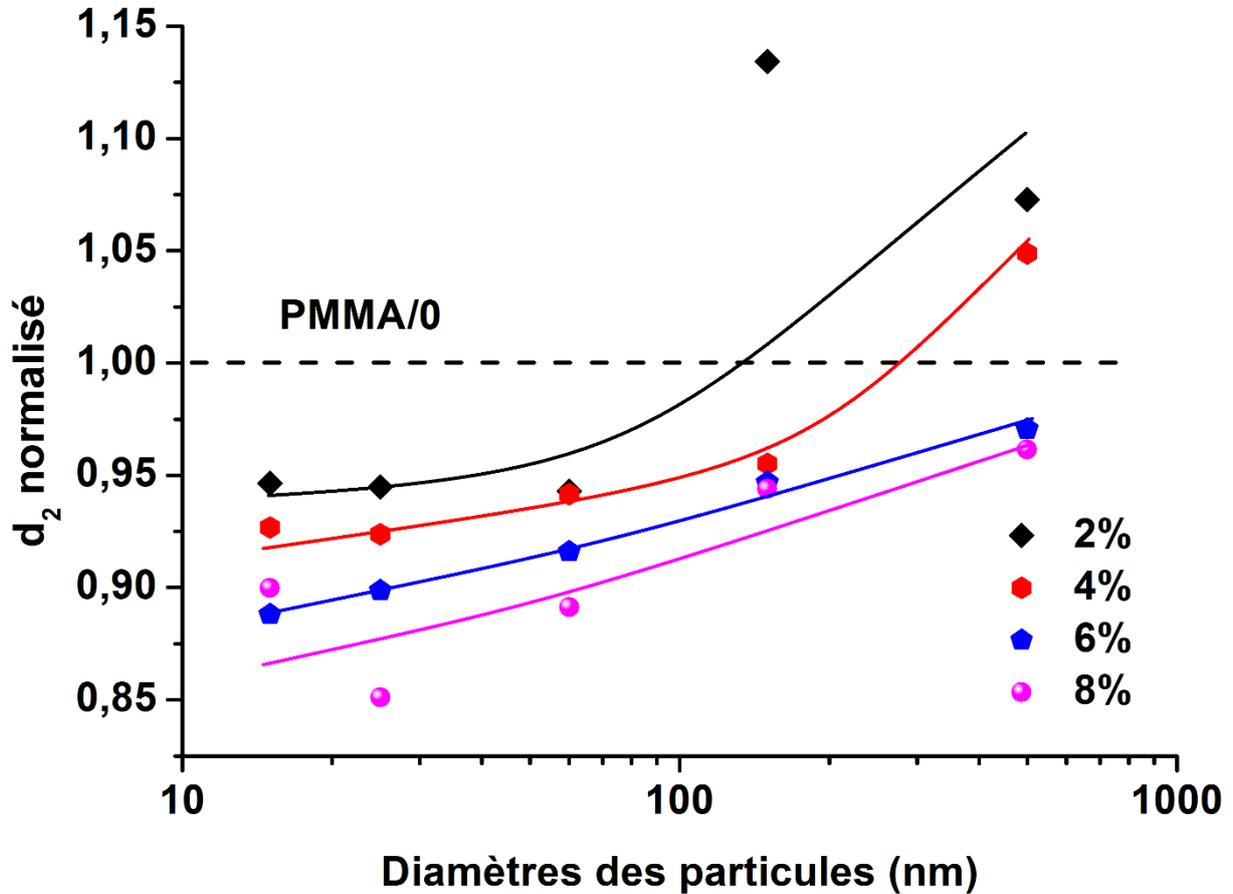


Figure 2.22 : Evolution de la distance intramoléculaire normalisée ( $d_2$ ) de la matrice dans les nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules et de la fraction volumique ( $d_2$  PMMA = 5,59Å).

La diffraction de rayons X a permis de déterminer les longueurs caractéristiques propres aux nanoparticules (SAXS) et à la matrice (WAXS). Avec les observations SAXS, la taille des nanoparticules et des agrégats, de même que leur taux ont été déterminées avec beaucoup plus de précision. Le MET aussi a permis de déterminer ces paramètres mais il était moins aisé d'avoir la taille des agrégats et leur taux aux faibles taille des nanoparticules. Les observations WAXS ont rendu accessibles des longueurs caractéristiques qui ne sont pas visibles au MET. Ainsi elles ont montré une dépendance des liaisons inter et intramoléculaires à la taille des nanoparticules. La diminution de la taille des nanoparticules s'accompagnent de la diminution de longueurs de ces liaisons.

### Conclusion

L'étude de l'effet de taille des charges sur les propriétés des nanocomposites passe par de bons choix de la matrice, des charges, du procédé de mise en œuvre et aussi une caractérisation fine de la microstructure. Le critère principal qui est d'avoir la taille des charges comme seul facteur variable parmi les paramètres qui peuvent modifier la microstructure a conduit aux choix du PMMA pour la matrice et des nanoparticules de silice pour les charges. Ces choix ont permis de palier à toute cristallisation de la matrice en présence des charges comme l'ont montré les courbes de diffractions de nanocomposites.

Les différentes techniques d'observation (MET et SAXS) ont révélé une variation des longueurs caractéristiques en fonction de la taille des nanoparticules et à toutes les échelles. A l'échelle microscopique, les observations directes ont montré que le choix du procédé de mise en œuvre a permis de bien distribuer les nanoparticules dans la matrice mais n'a pas suffi à éviter l'agrégation des petites tailles de nanoparticules. Cette agrégation, même si elle est effective se limite à la formation de doublet ou de triplet de nanoparticules, ce qui reste toutefois acceptable compte tenu de la forte attractivité qui existent entre les nanoparticules de silice. Les distances interparticulaires diminuent également avec la diminution de la taille des nanoparticules. A l'échelle moléculaire (WAXS), la taille des nanoparticules agit sur les liaisons interchaînes par le confinement des chaînes entre les nanoparticules. Il en résulte une diminution de ces liaisons avec la diminution de la taille des nanoparticules. La diminution de ces distances va entraîner une réduction de la mobilité des chaînes. Les propriétés des polymères étant intrinsèquement liées à la mobilité des chaînes, cette réduction des distances pourrait engendrer une modification des propriétés de la matrice.

La caractérisation morphologique a permis d'identifier les paramètres de la microstructure jusqu'à l'échelle moléculaire (les tailles des particules et des agrégats, les distances interparticulaires et inter-chaînes). Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à l'effet de taille sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques et nous essayerons de lier les paramètres identifiés aux propriétés mesurées.

# Chapitre 3

## CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET MECANIQUES

### 3.1 Introduction

La caractérisation morphologique effectuée dans le chapitre précédent a permis de faire une description fine aux différentes échelles présentes dans le matériau (de l'échelle microscopique à l'échelle moléculaire) de la microstructure des matériaux de l'étude (matrice polymère et nanocomposites). Elle a montré une dépendance de la microstructure du nanocomposite à la taille des nanoparticules au travers de la dépendance des paramètres microstructuraux (distances interparticulaires, intermoléculaire et intramoléculaire) à la taille des particules utilisées. Les propriétés des matériaux polymères étant directement liées à leurs microstructures, nous allons essayer dans ce chapitre de quantifier l'effet de taille des nanoparticules sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques.

Pour les propriétés physico-chimiques, nous allons nous intéresser à l'effet de taille des nanoparticules sur la température de transition vitreuse et la stabilité thermique de la matrice. Cette étude se fera à différentes échelles. A l'échelle macroscopique, nous utiliserons des techniques comme la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la thermogravimétrie (ATG). A l'échelle moléculaire, nous ferons de la diffraction des rayons X couplée à une chauffe de l'échantillon jusqu'à l'état caoutchoutique. Cette technique déjà utilisée dans les thèses de Thanh Loan NGUYEN [73] et de Pierre GELINEAU [64] permet de déterminer les pics de diffraction en fonction de la température. Avec la position des pics déterminée, on calcule la longueur caractéristique correspondante avec la loi de Bragg. L'évolution de cette longueur en fonction de la température est utilisée pour déterminer les zones de transition.

Pour les propriétés mécaniques, nous nous intéresserons à l'effet de taille sur les propriétés élastiques (modules de Young, de compressibilité et de cisaillement) en faisant des essais de traction instrumentée. Une rosette (jauge bidimensionnelle) reliée à une chaîne d'acquisition de déformation sera collée sur la zone utile de chaque éprouvette pour déterminer les déformations longitudinales et transversales. Les modules de compressibilité et de cisaillement seront calculés à travers le module de Young et le coefficient de Poisson obtenus grâce à la rosette. La matrice polymère possède également des propriétés viscoélastiques. Nous nous pencherons aussi sur l'effet de taille des nanoparticules sur ces propriétés (modules de conservation et de dissipation) au travers d'essais d'analyse mécanique dynamique.

La microstructure des nanocomposites dépend du choix de la matrice, des charges et du procédé de mise en œuvre. De même leurs propriétés dépendent aussi du procédé de mise en

œuvre. Avant de procéder à la caractérisation des nanocomposites, nous allons caractériser la matrice avant et après la mise en œuvre pour quantifier l'impact de la mise en œuvre sur les propriétés. Toutes les techniques de caractérisations précitées seront appliquées à la matrice et à tous les nanocomposites.

#### 3.2 Effet du procédé de mise en œuvre sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques de la matrice polymère

Les matériaux (matrices et nanocomposites) utilisés dans ce travail ont été fabriqués par voie solvant (Section 2.2.2 du chapitre 2). Dans le cas des nanocomposites, le rôle du solvant est de faciliter le mélange entre la matrice et les nanoparticules. Le solvant a été utilisé dans la fabrication des éprouvettes de la matrice pour uniformiser le procédé de mise en œuvre. Beaucoup d'études présentes dans la littérature traitent de l'impact du procédé de mise en œuvre sur les propriétés des polymères [96, 97][117]. Dans le procédé de mise en œuvre utilisé dans ce travail, l'élément influençant principalement les propriétés de la matrice est le solvant qui est difficile à éliminer totalement de la matrice. Comme observé en thermogravimétrie (Figure 2.8 du chapitre 2), il y a une perte de 5% en masse entre 200°C et 320°C. Cette perte est due à l'évaporation des molécules d'eau présente dans la matrice et aux traces de solvant qui peuvent être piégées dans la matrice.

Nous allons dans cette partie caractériser les propriétés de la matrice avant et après fabrication. Des essais mécaniques (traction instrumenté, DMA) et thermiques (DSC, DMA, DSC couplé à la diffraction des Rayons X en température (WAXS-DSC)) ont été réalisés. Les essais de traction ont été faits à une vitesse de 1mm/min et à température ambiante de 23°C suivant la norme ISO 527. En DMA, les essais ont été réalisés à la fréquence de référence de 1Hz entre 20°C et 120°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min. Le choix de la vitesse de chauffe est adapté à la plage de température étudiée et à l'épaisseur de l'éprouvette. Une vitesse de chauffe élevée pour la plage de température étudiée ne permettrait pas d'avoir une diffusion uniforme de la chaleur dans l'éprouvette. Quant au DSC, les essais ont été faits entre 0°C et 400°C avec une vitesse de 10°C/min. Là aussi le choix de la vitesse de chauffe est adapté aux dimensions de l'échantillon et de la plage de température.

Sur la figure 3.1 sont représentées les courbes de comportement mécanique de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication. Les courbes de comportement mécanique des deux matériaux sont identiques dans la zone élastique avant de diverger aux grandes valeurs de déformation. Le PMMA est caractérisé par un module de Young moyen de 3,1GPa, une

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

contrainte moyenne à l'écoulement de  $55,4 \pm 2$  MPa et une déformation moyenne à la rupture de 6%. Quant au PMMA/0, le module de Young moyen est de  $3 \pm 0,1$  GPa,  $57,8 \pm 1,4$  MPa pour la contrainte moyenne à l'écoulement et la déformation moyenne à la rupture est de 3,4%. Bien que le module de Young et la contrainte à l'écoulement soient conservés, la matrice a changé de comportement à la rupture. En effet il est passé d'un comportement ductile à un comportement fragile. Ce changement de comportement est marqué par la baisse de la déformation à rupture et le raidissement de la courbe du comportement. Un changement similaire de comportement a également été observé dans la littérature [97]. Les auteurs ont étudié l'effet du choix des solvants (DMF, toluène et chloroforme) sur les propriétés mécaniques et thermiques du PMMA. Ils ont remarqué que les propriétés du PMMA varient suivant le solvant utilisé. Dans le cas du DMF, ils ont observé une légère baisse du module de Young et une baisse de la température de la transition vitreuse. La baisse de la déformation à rupture est due à des remplacements des groupements méthyle ( $-CH_3$ ) de la matrice par des groupements amines ( $-NH_3$ ). Les groupements amines sont susceptibles de créer des ponts hydrogènes qui réduisent ainsi la mobilité des chaînes sous sollicitations mécaniques. Ce réduction de mobilité conduit à de faible déformation aux grandes valeurs de contrainte [97].

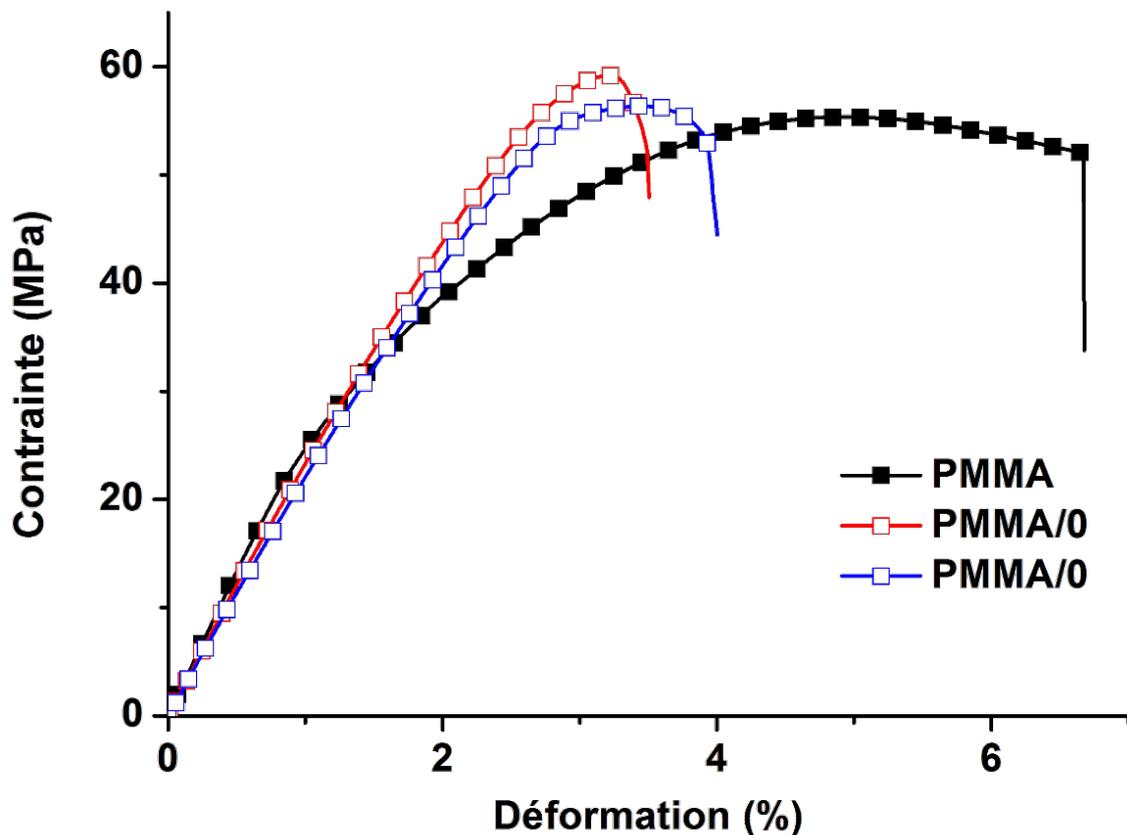


Figure 3.1 : Courbes comparatives des propriétés mécaniques de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

La figure 3.2 montre le comportement viscoélastique de la matrice avant et après fabrication. Elle représente l'évolution des modules de conservation ( $E'$ ) et de perte ( $E''$ ) des deux matériaux (PMMA et PMMA/0) en fonction de la température. On remarque un changement des propriétés viscoélastiques en fonction de la température. Le module de conservation  $E'$  des deux matériaux semble se rapprocher aux faibles températures avant de diverger aux températures élevées. La courbe du module de dissipation de la matrice PMMA se décale vers la gauche après fabrication. En effet le remplacement des groupements méthyles dans le matériau provoque l'écoulement du matériau lorsque la température augmente. La vibration des chaînes de la matrice lors de l'essai DMA est perturbée par les molécules du solvant qui dans leur mobilité activent celle des chaînes quand la température augmente [97]. Cette mobilité précoce des chaînes provoque le ramollissement du matériau à partir d'une certaine température et conduit à la baisse du module de conservation comparé à celui de la matrice avant fabrication. Le matériau étant ramolli, il en résulte une augmentation de ses propriétés visqueuses comme on peut le voir sur la figure 3.2.

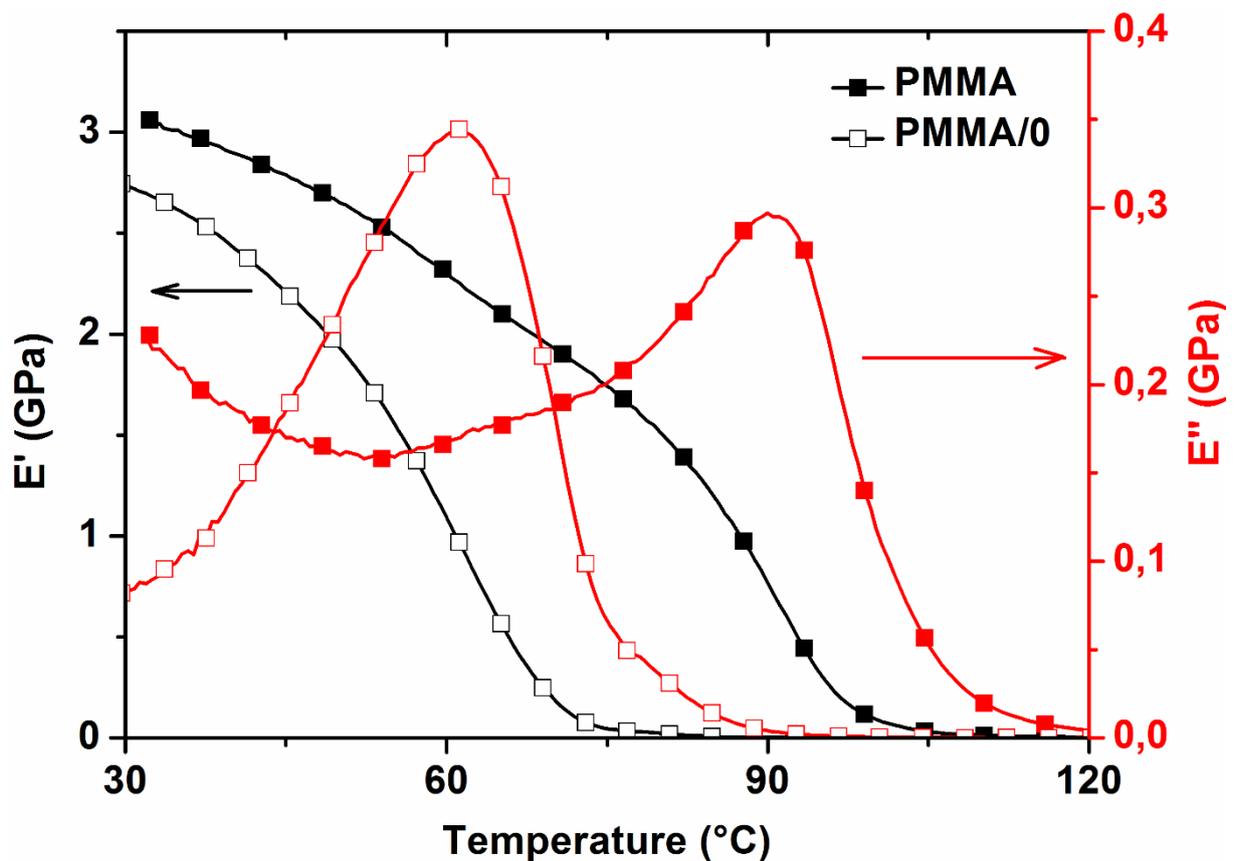


Figure 3.2 : Courbes comparatives des propriétés viscoélastiques de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

Les figures 3.3 et 3.4 représentent respectivement les courbes DMA et DSC du PMMA et PMMA/0. On peut observer sur ces deux figures que la température de transition du PMMA/0 est inférieure à celle du PMMA. Cette baisse est également due à la mobilité précoce des chaînes de la matrice qui est induite par celle des molécules du solvant. La transition vitreuse est un mouvement coopératif des chaînes de la matrice. C'est un phénomène thermiquement actif. Comme dans le cas du module de conservation, la mobilité précoce des chaînes de la matrice se traduit par un décalage de la zone de transition vers de faibles valeurs de température. On pourrait procéder à une élimination totale du solvant par des cycles de chauffe et de refroidissement de la matrice. Cette technique conduit souvent à la dégradation de la matrice du fait du chargement thermique qu'elle implique.

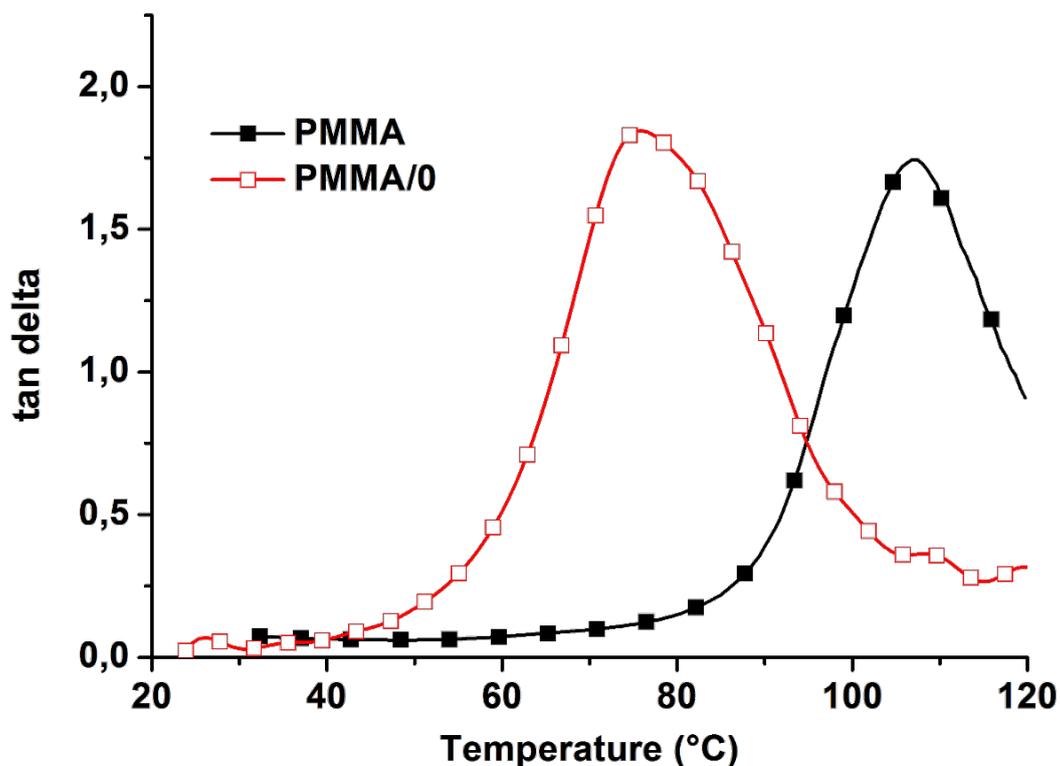
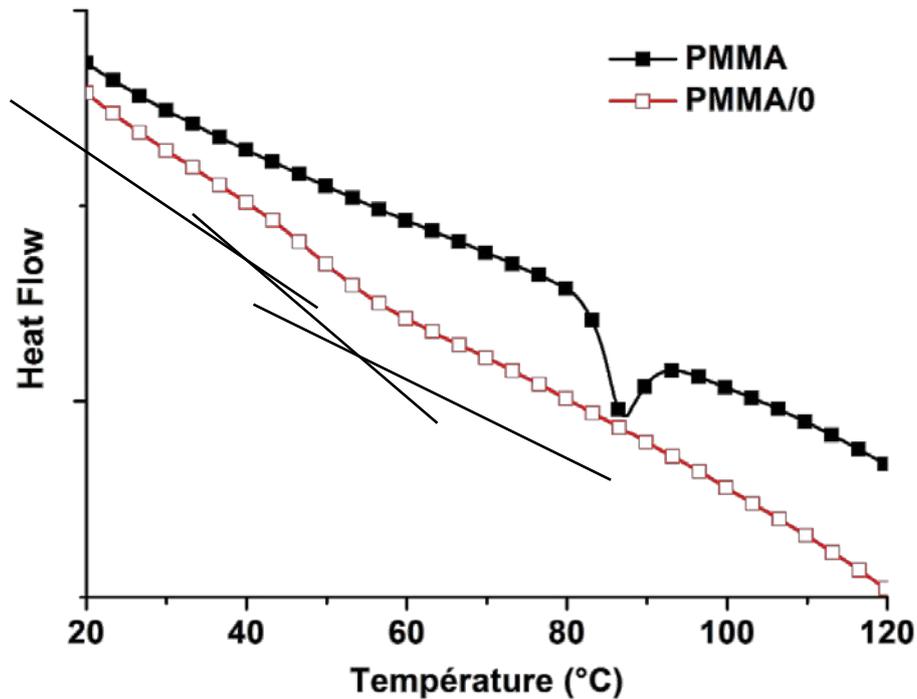


Figure 3.3 : Courbes comparatives de la transition principale ( $T_g$ ) de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication avec la DMA.



**Figure 3.4 : Courbes comparatives de la transition vitreuse ( $T_g$ ) de la matrice avant (PMMA) et après (PMMA/0) fabrication avec la DSC.**

Le procédé de mise en œuvre utilisé pour la fabrication de nos matériaux a permis de conserver les propriétés élastiques de la matrice même si la déformation à la rupture a été réduite. Ce procédé a laissé dans la matrice des traces du solvant. Ces traces ont conduit à une diminution des températures caractéristiques par une mobilité précoce des chaînes de la matrice. Le procédé de mise en œuvre étant le même pour la matrice et les nanocomposites, nous utiliserons comme propriétés de références celles de la matrice PMMA/0.

### 3.3 Caractérisations physico-chimiques des nanocomposites

La caractérisation physico-chimique des nanocomposites va porter sur l'effet de taille des nanoparticules sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et sur la stabilité thermique de la matrice. La transition vitreuse est un paramètre important dans l'étude des matériaux polymères. Elle permet de déterminer la plage de température d'utilisation du matériau. Les techniques expérimentales les plus connues pour sa détermination sont la DSC et la DMA. Ces techniques permettent de déterminer la  $T_g$  à l'échelle de tout l'échantillon (échelle macroscopique). L'incorporation de nanocharges au polymère a mis au jour un comportement de la matrice, situé au voisinage des nanocharges, différent de celui de la matrice situé dans le bulk [64]. Ce changement du comportement est dû aux interactions entre les chaînes et les

nanocharges. Afin de déterminer l'effet de ces interactions sur la mobilité des chaînes, nous avons réalisé des essais de diffraction des rayons X aux grands angles en température.

### 3.3.1 Effet de taille sur la température de transition vitreuse

#### 3.3.1.1 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une technique qui permet d'étudier les propriétés thermiques des matériaux dont la transition vitreuse et la température de décomposition.

Les essais ont été réalisés sur une machine DSC Q100 avec des creusets hermétiques en aluminium sous une atmosphère d'azote pour éviter toute réaction avec le milieu extérieur. Les échantillons qui étaient préalablement étuvés à 40°C sont soumis à deux cycles de chauffe. Le premier cycle qui va de -50°C à 200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min puis à -50°C permet d'éliminer les traces d'humidité et de solvant résiduelles pouvant polluer les mesures. La mesure de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est faite lors du second cycle effectué entre -50°C et 400°C (température limite de la machine) avec une vitesse de 10°C/min. Sur la figure 3.5 est présentée la courbe DSC du nanocomposite 4%/60nm. Sur la courbe on observe trois zones de transformations. Ces transformations se produisent dans la matrice car la température de la première transformation de la silice est d'environ 600°C. Les trois transformations observées correspondent respectivement aux zones de transition secondaire ( $\approx 25^\circ\text{C}$ ), vitreuse ( $\approx 80^\circ\text{C}$ ) et de décomposition ( $\approx 387$ ) de la matrice. La transition secondaire est due à un mouvement local des chaînes de la matrice. La transition vitreuse est celle du mouvement coopératif des chaînes. On note l'absence de pic de cristallisation qui montre bien que la matrice conserve sa structure amorphe même avec des nanoparticules de taille nanométrique. On va s'intéresser dans ce travail à l'effet de taille sur la température de transition vitreuse. La détermination de la valeur de la  $T_g$  est faite avec le logiciel *TA Universal Analysis* fourni par le constructeur de la machine DSC. La procédure consiste à indiquer les points de début (Onset) et de fin (Offset) de la zone de transition et à récupérer à la sortie la valeur de la  $T_g$  correspondante. Les essais ont été faits 3 à 6 fois pour chaque type de matériau et le résultat présenté dans ce document en est la moyenne.

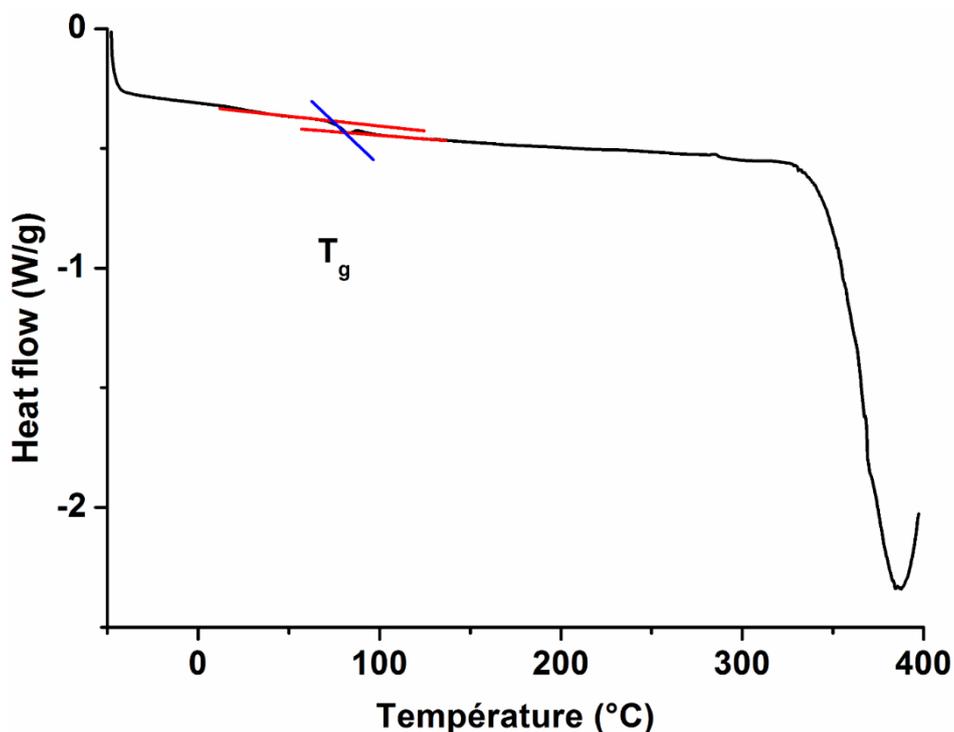


Figure 3.5 : Courbe DSC des nanocomposites 4%/60nm.

Sur la figure 3.6 sont représentées les zones de transition vitreuse (DSC) des nanocomposites chargés à 4%. Sur cette figure on peut remarquer qu'entre la courbe de 500nm et 15nm, il y a un léger décalage de la zone de transition vers des valeurs supérieures de la température. Les valeurs de la T<sub>g</sub> sont déterminées et moyennées sur trois essais.

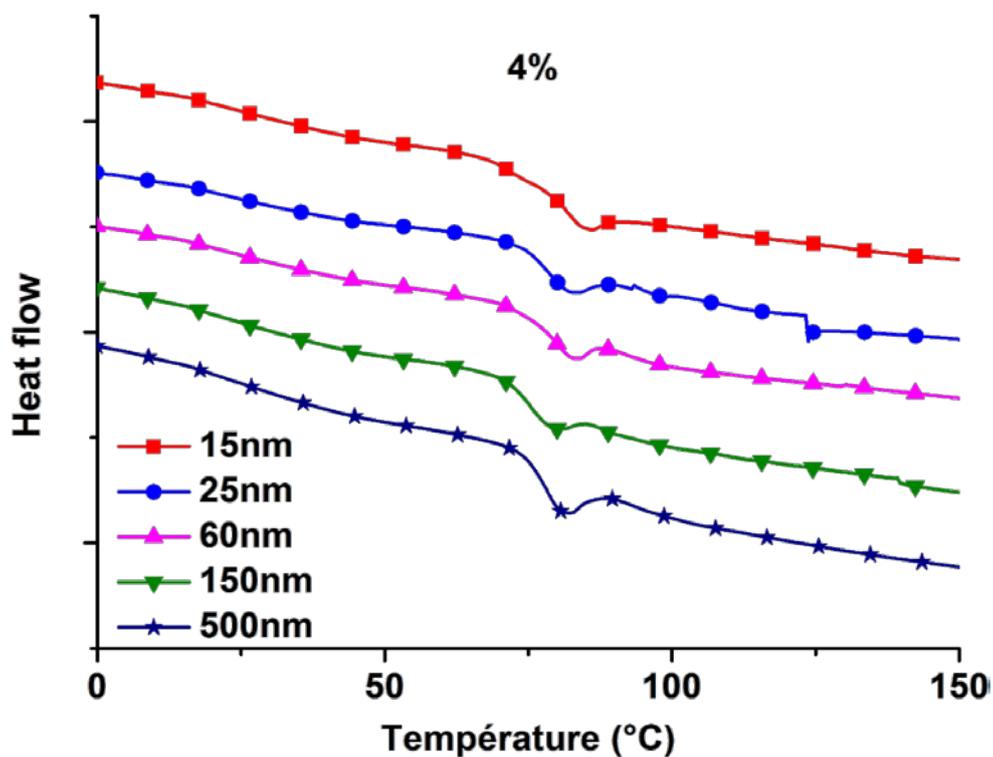


Figure 3.6 : Courbes DSC : zones de transition vitreuse des nanocomposites chargés à 4%.

3.3.1.2 Analyse Mécanique Dynamique (AMD ou DMA)

Les essais ont été réalisés sur une machine DMA<sup>+</sup> 150 de Métravib avec une cellule de force de 150N. Elle permet de faire des essais de traction, de compression, de cisaillement... en contrôlant la vitesse de déformation et la température de l'éprouvette. Les essais sont faits en traction-compression sans imposition de déformation statique mais seulement d'une déformation dynamique de  $5.10^{-4}$ . La fréquence est de 1Hz et la plage de température étudiée est de 20°C à 120°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min.

Sur la figure 3.7 sont représentées les courbes de  $\tan \delta$  des nanocomposites chargés à 4% des différentes tailles de nanoparticules. La température de transition vitreuse correspond à la température du maximum de  $\tan \delta$ . Deux observations peuvent être faites avec la diminution de la taille des nanoparticules. Une baisse de la valeur maximale de  $\tan \delta$  et une augmentation de la Tg. La baisse du maximum de  $\tan \delta$  se traduit dans le matériau par une diminution de ses propriétés dissipatives vis-à-vis de celles de conservation  $\tan \delta = E''/E'$ . Il en résulte donc que la diminution de la taille des nanoparticules rigidifie le matériau. Le même effet est visible sur les propriétés thermiques où on observe une augmentation de la Tg avec la diminution de la taille des nanoparticules. Pour chaque type de matériau les valeurs de la Tg sont déterminées et moyennées. Les essais ont également été réalisés pour les autres fractions volumiques et les résultats sont présentés dans l'Annexe B. L'effet de taille des nanoparticules sur la valeur de la Tg obtenue en DMA est représenté sur la figure 3.10 et les valeurs de la Tg consignées dans le tableau 3.1.

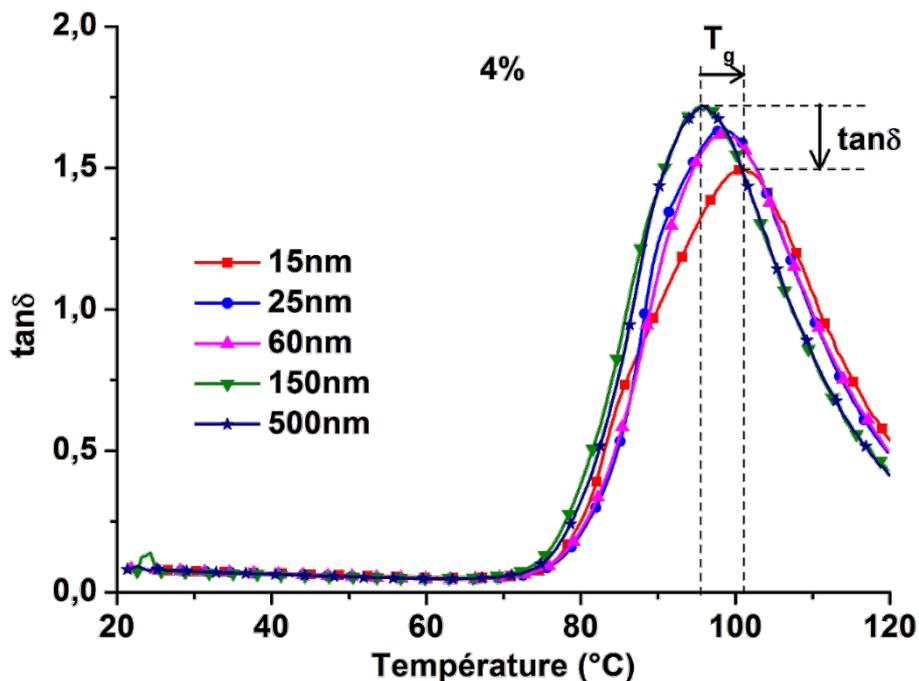


Figure 3.7 : Courbes  $\tan \delta$  des nanocomposites chargés à 4%.

### 3.3.1.3 Diffraction des rayons X synchrotron en température aux grands angles (WAXS)

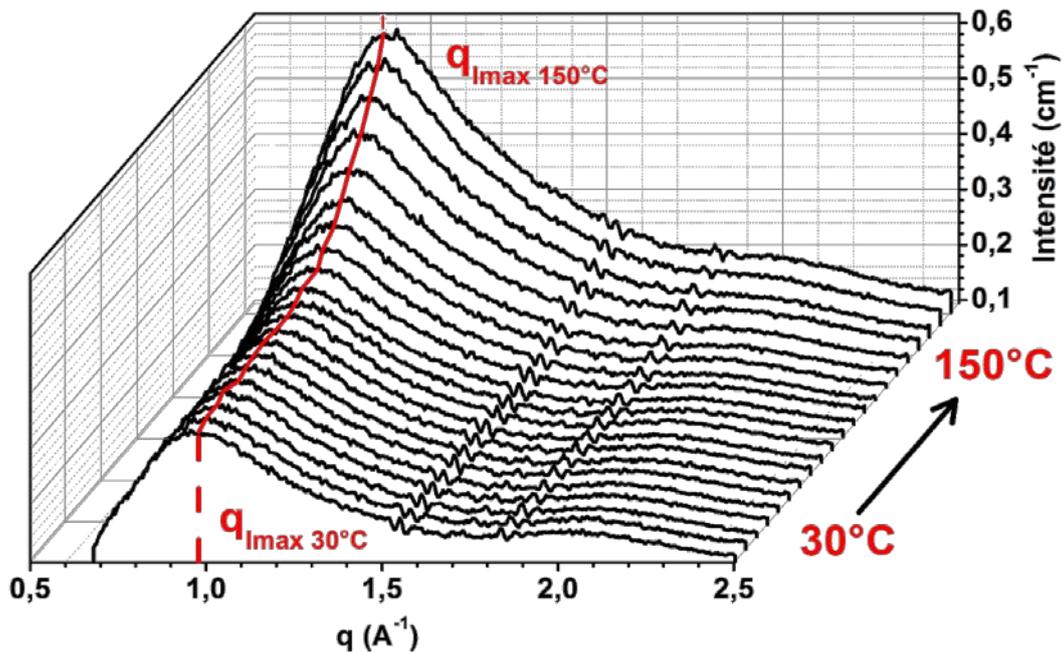
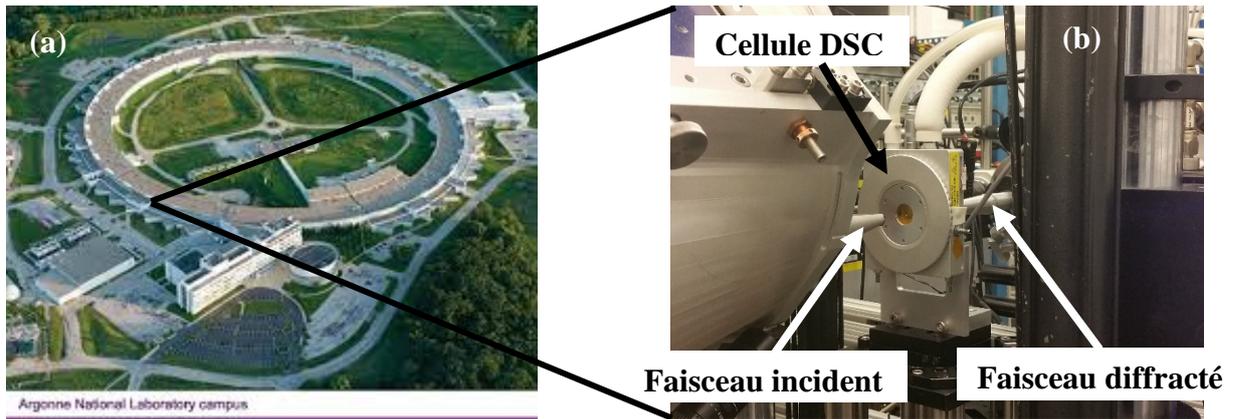
La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse physico-chimique qui consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau et à récupérer grâce à des détecteurs les différentes longueurs d'ondes ( $\lambda$ ) ayant réagi avec les éléments de l'échantillon. La valeur des longueurs d'onde permet de déterminer la position des éléments ayant interagi avec le faisceau et aussi à calculer la distance qui les sépare par les relations ci-dessous.

$$\|q\| = q = \frac{4 \cdot \pi}{\lambda} \cdot \sin(\theta) \quad (3.15)$$

$$d = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)} = \frac{2 \cdot \pi}{q} \quad (3.16)$$

Cet essai lorsqu'il est réalisé au laboratoire nécessite un temps d'exposition non négligeable au faisceau qui peut provoquer un échauffement local dans les polymères qui ont une microstructure très sensible à la température. Cet échauffement peut localement modifier la microstructure surtout aux températures élevées où la mobilité des chaînes est plus importante. A la place de la diffraction des rayons X conventionnelle, nous avons plutôt opté pour les essais DRX de type synchrotron qui disposent d'une puissance permettant d'avoir des temps d'exposition très faibles (inférieurs à la seconde) et de faire des observations tout en variant la température de l'échantillon [118–120]. Les essais ont été réalisés sur la ligne 5-ID-DND du synchrotron de l'Argonne National Laboratory (<https://www.anl.gov/com>).

Pendant l'essai, l'échantillon est placé dans un creuset en aluminium qui est maintenu dans une cellule DSC (Figure 3.8.b) traversée par le faisceau. Les essais DSC sont faits entre 30°C et 150°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Nous avons effectué des observations avec un pas de 1°C et un temps d'exposition au faisceau de 0,005sec. Les essais sont réalisés sur le creuset vide, les différentes tailles de nanoparticules et tous les nanocomposites. Pour chaque matériau, les données sont regroupées (Figure 3.8.c) et traitées afin de comparer l'évolution des courbes de diffraction (Intensité vs vecteur de diffusion) en fonction de la température. Le traitement effectué a consisté à soustraire des données de l'échantillon celles du creuset et de la cellule DSC ayant servi lors de l'essai. Le creuset et la cellule diffractent aussi et il est important de soustraire leurs données pour avoir les données de diffraction du contenu (nanoparticules ou nanocomposite).



**Figure 3.8 :** (a) Vue extérieure du synchrotron de Chicago et (b) cellule de DSC dans le montage de diffraction des rayons X sur la ligne 5-ID-DND et (c) évolution des courbes DRX du nanocomposite 4%/25nm en fonction de la température.

Sur la figure 3.8.c est représentée l'évolution des courbes corrigées de diffraction aux grands angles du nanocomposite 4%/25nm en fonction de la température. Sur la figure on peut remarquer, quelle que soit la température, les pics présentant un halo diffus caractéristiques d'une microstructure amorphe. Elle montre que la matrice est restée amorphe en présence des nanoparticules et aux grandes températures. On observe une augmentation de la valeur de l'intensité maximale avec l'augmentation de la température. On observe également un décalage de la position du pic à intensité maximale vers de faibles valeurs de  $q$  lorsque la température augmente. A  $30^\circ\text{C}$ , la position du pic à intensité maximale est autour de  $q=0,96 \text{\AA}^{-1}$  alors qu'elle est à  $q=0,86 \text{\AA}^{-1}$  lorsque la température est de  $150^\circ\text{C}$ . Toutes ces observations sont des indicateurs de changement se produisant dans le matériau et peuvent être utilisés pour déterminer la température de transition vitreuse [64, 73]. La silice utilisée a son premier point

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

de transition au-delà de 600°C, ce qui revient à dire que toutes ces observations ne sont relatives qu'à la microstructure de la matrice. Nous allons utiliser ces informations pour déterminer les zones de températures où la matrice change de comportement. Le traitement utilisé [64, 118] consiste à décomposer le signal expérimental en gaussiennes afin de distinguer la contribution de la matrice de celle des nanocharges. L'aire de chacune des gaussiennes de la matrice est sommée et sa variation en fonction de la température permet de cibler les zones de transition. Mais dans le cas de la plupart de nos matériaux, cette technique ne nous a pas permis d'obtenir une variation de l'aire sous les courbes de la matrice en fonction de la température, rendant ainsi difficile la détermination de la zone de transition. La même observation a été faite aussi dans la thèse de Pierre Gélinau [64]. Et cela ne signifie pas pour autant que la zone de transition est inexistante. La ligne de base utilisée au moment de la déconvolution pourrait avoir un effet sur l'aire des gaussiennes. En effet les points de début et de fin du signal changent avec la température rendant ainsi la ligne de base dynamique. Nous pensons que ce changement de la ligne de base avec la température affecte l'aire sous les courbes. Afin de s'affranchir de ce problème, nous nous sommes intéressés à l'évolution des longueurs caractéristiques en fonction de la température par le biais de la position des pics qui ne dépend pas de la ligne de base.

Les matériaux polymères ont un comportement très sensible à la température. Cette sensibilité se traduit par des changements dans la microstructure et plus particulièrement des longueurs caractéristiques. Comme on peut le voir sur la figure 2.19, la DRX a révélé quatre longueurs caractéristiques dans le PMMA dont une distance intermoléculaire et trois autres intramoléculaires. Sous sollicitation thermique, le changement de la microstructure des polymères s'accompagne de changements des différentes longueurs caractéristiques. Toutefois, la mobilité des chaînes dans le polymère ne se fait pas à la même température. En effet les polymères ont différents types de transitions tels que la tertiaire ou gamma ( $\gamma$ ), la secondaire ou bêta ( $\beta$ ) et la principale ou alpha ( $\alpha$ ) qui s'effectuent à différentes températures et mobilisent différents types de chaînes. Les polymères changent de volume sous l'action de la température. Ce changement de volume est dû à une évolution des distances intermoléculaires. Les distances intermoléculaires représentent les longueurs des interactions faibles (van der Waals) qui sont les premières sollicitées dans le polymère. En DRX, la manifestation des interactions faibles est représentée par le pic 1 (Figure 2.19 du chapitre 2) [26]. Pour déterminer la température de transition principale de nos matériaux par l'essai DRX en température, nous avons suivi l'évolution de la position du pic1 en fonction de la température. Les courbes de diffraction obtenues en fonction de la température ont été déconvoluées et la position du pic1

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

repérée. Les distances correspondantes sont calculées avec la loi de Bragg. La figure 3.9 représente l'évolution de la distance intermoléculaire ( $d_1$ ) en fonction de la température des nanocomposites chargés à 4% de particules de tailles 15nm, 60nm et 500nm. En abscisses se trouvent les valeurs de la température et en ordonnées la distance intermoléculaire.

Ensuite, pour chaque taille, on remarque une augmentation de  $d_1$  avec l'augmentation de la température. Cette évolution peut être classée en différentes zones. Des zones de stabilité où la variation de  $d_1$  est très progressive et d'autres d'instabilités où la pente change. L'augmentation de la pente résulte d'une plus grande mobilité des chaînes aux valeurs des températures correspondantes. La transition vitreuse est un domaine où toutes les chaînes de la matrice acquièrent une plus grande mobilité. Nous considérons les zones de changement rapide de la pente comme une zone de transition et la moyenne des températures de début et de fin de la zone comme une température de transition. Sur ces courbes, deux zones de transition ont été observées. Une première proche de la zone de transition vitreuse observée en DSC et une deuxième zone à des valeurs de températures plus élevées. Pour la première zone de transition, la température de transition déterminée n'est pas une température de transition vitreuse au sens de la norme. Cependant vu sa proximité avec celle mesurée en DSC (Figure 3.10), nous l'assimileront à la Tg. La deuxième zone de transition qui n'était pas visible en DSC peut être la zone de transition des chaînes confinées. Ces chaînes ont une mobilité réduite par rapport aux autres chaînes à cause de leur confinement en proche surface des particules. Nous noterons cette température  $T_{conf}$  pour désigner le confinement. Comme dans les cas de la DSC et de la DMA, les valeurs de la Tg sont indiquées dans le tableau 3.1 et représentées sur la figure 3.10. Les valeurs de la  $T_{conf}$  sont également consignées dans le tableau 3.1 et leur évolution en fonction de la taille des particules est présentée sur la figure 3.11.

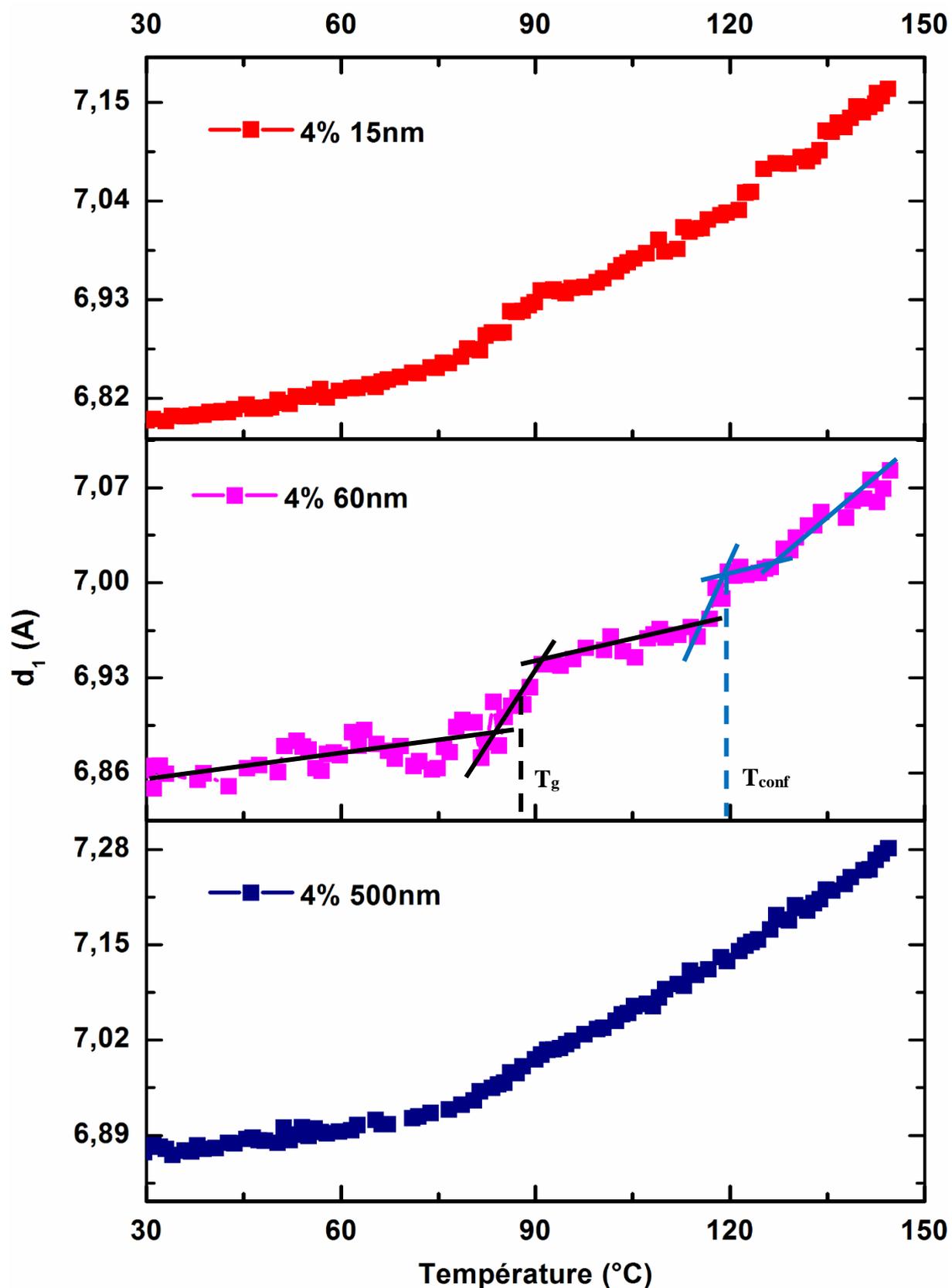


Figure 3.9 : Evolution de la distance intermoléculaire en fonction de la température de la matrice nanochargée à 4% de particules de tailles 15nm, 60nm et 500nm.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

Sur les figures 3.10 sont regroupées les courbes de la Tg de la matrice PMMA/0 et des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 2% et 4%. Ces courbes sont obtenues par les trois différentes techniques d'analyse thermiques (DSC, DMA et WAXS-DSC). Les traits mixtes à deux points et interrompus longs en bas de chaque courbe représentent respectivement les valeurs de la Tg du PMMA/0 obtenues en DSC et DMA. Les courbes des autres fractions volumiques sont à retrouver dans l'Annexe B. On remarque que la tendance des courbes est la même d'une fraction volumique à une autre même si la technique d'analyse est différente. Ainsi on observe une augmentation de la valeur de Tg avec la diminution de la taille des nanoparticules (effet de taille). Cette tendance peut être déclinée en deux étapes. Une première étape entre 500nm et 60nm où l'augmentation est faible et une deuxième entre 60nm et 15nm où l'augmentation est plus prononcée. Sur les figures 3.10, on remarque que la Tg des nanocomposites est supérieure à celle de la matrice et ce quelle que soit la technique d'analyse. Ceci peut être dû à différents phénomènes comme les liaisons hydrogène qui se créent entre la matrice et les nanoparticules [105, 121, 122]. Les nanoparticules de silice grâce aux groupes -OH présents sur leur surface créent des ponts hydrogènes avec les groupements carbonyles de la matrice rendant ainsi la matrice des nanocomposites moins sensible à la température comparée à la matrice toute seule. L'augmentation en deux phases de la Tg entre nanocomposites comme expliqué plus haut est due aux liaisons hydrogène nanoparticules-matrice et à la taille des nanoparticules. En effet le nombre de groupe -OH présent à la surface des nanoparticules augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules [105]. L'intérêt de l'utilisation de nanoparticules sphériques vient de leur grand ratio surface-volume et ce ratio est d'autant plus grand que la taille des nanoparticules diminue. Ainsi les grosses nanoparticules, bien qu'elles soient mieux dispersées que les petites nanoparticules (Tableau 2.3), ont un ratio surface-volume inférieur à celui des petites nanoparticules et établissent moins de liaisons hydrogène avec les chaînes de la matrice. L'effet de taille devient donc plus visible à la taille où les interactions sont prépondérantes dans le nanocomposite et cette taille critique semble être entre 60nm et 100nm dans le cas de notre étude. Cette zone de taille critique est la même que celle observée dans la caractérisation morphologique. La distance interparticulaire diminue aussi avec la diminution de la taille des particules, ce qui conduit à un confinement des chaînes. La zone confinée augmente avec la diminution de la taille. Un autre avantage dont disposent les petites nanoparticules est leur taille réduite. Cette petite taille leur permet de mieux adhérer à la matrice. Elles forment un système homogène avec la matrice et renforcent leurs interactions qui font augmenter la valeur de la Tg. L'obtention d'un tel mécanisme nécessite une bonne dispersion des nanoparticules (cas de 2%

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

et 4%). En revanche leur petite taille augmente leur réactivité et quand elles sont trop proches les unes des autres (mal dispersées), elles ont tendance à s'attirer et à s'agglomérer. Dans ce cas elles réduisent leur surface de liaisons avec la matrice et la valeur Tg baisse ou varie peu. C'est le cas de la fraction volumique 6% (Tableau 3.1 et Annexe B, Figure B.5) où on peut observer avec les trois techniques utilisées qu'entre 60nm et 15nm la courbe baisse ou forme un plateau. Dans le cas de la fraction théorique 8%, la différence entre les fractions volumiques mesurées pour les différentes tailles de particules,  $11,7\% \pm 2,19$  pour les particules de 15nm et  $8,59 \pm 0,2$  pour les particules de 150nm (Tableau 2.1 du chapitre 2), soit une différence de 3,11% ne permet pas d'attribuer l'augmentation de la Tg à la taille des particules. Cette augmentation est aussi due à un effet renforçant à cause des 3,11% de différence entre les fractions volumiques.

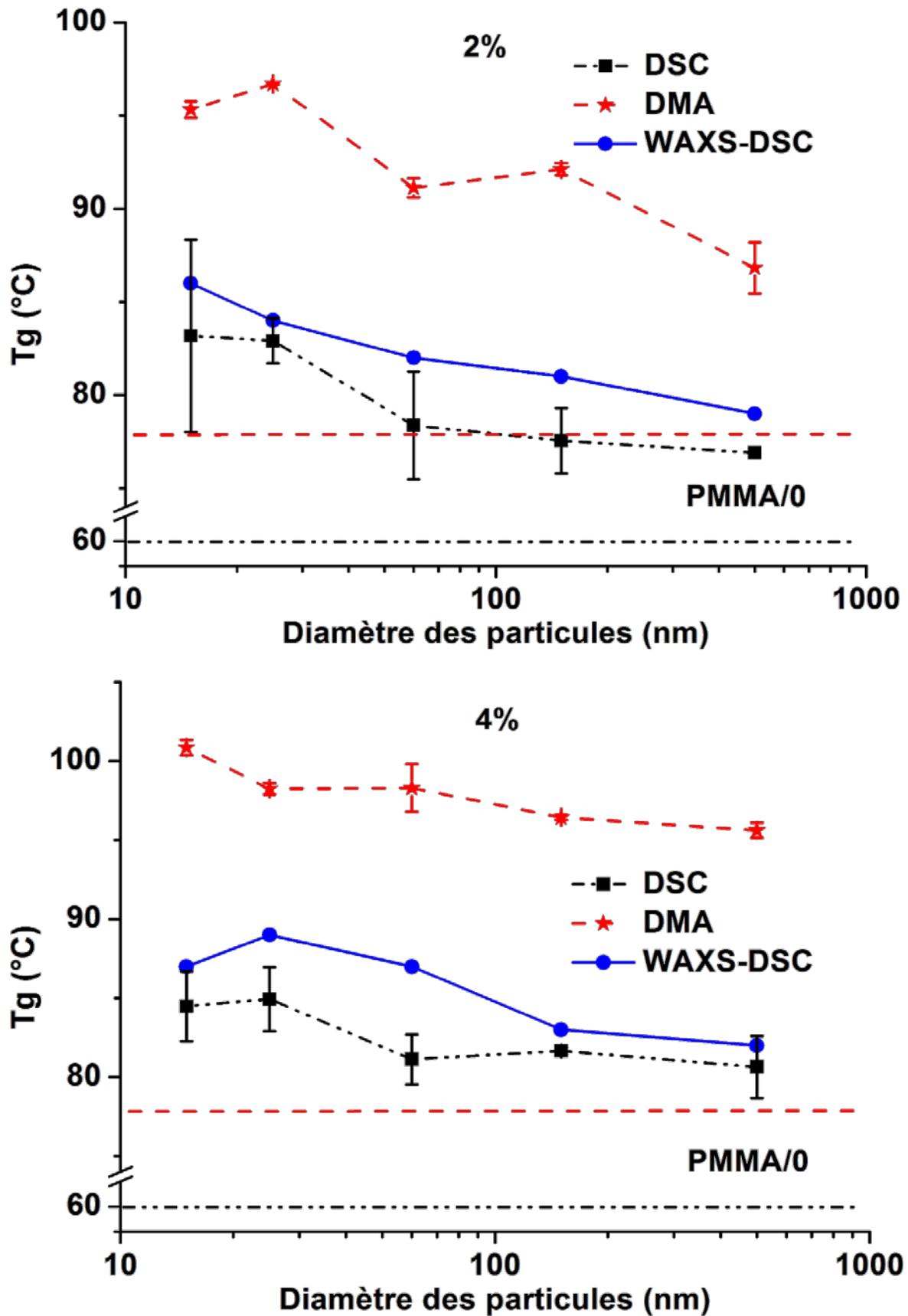


Figure 3.10 : Evolution de la température de transition vitreuse des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 2% et 4%.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

Les nanoparticules, grâce aux fortes interactions qu'elles établissent avec les chaînes qui les entourent, empêchent la transition de se produire à la même température que le matériau dans le bulk. En effet contrairement aux chaînes situées dans la matrice, celles confinées ont besoin de plus d'énergie (calorifique) pour rompre les ponts hydrogènes qu'elles établissent avec les nanoparticules avant d'entamer leur mobilité. Elle s'effectue à des températures décalées, ce qui explique l'apparition de la deuxième zone de transition. Toutefois, la deuxième transition n'est pas observée pour certains des nanocomposites chargés à 2%. La faible fraction volumique et les grosses tailles n'ont pas permis de confiner les chaînes comme on peut les voir sur la figure 2.22. Comme observé pour la  $T_g$ , nous avons également observé une dépendance de la température de confinement  $T_{conf}$  à la taille des nanoparticules. Plus petite est la taille des nanoparticules, plus grande est la valeur de  $T_{conf}$  comme on peut le voir sur la figure 3.11. La constance d'une fraction volumique accompagnée de la diminution de la taille des nanoparticules augmente le nombre de nanoparticules et réduit les distances interparticulaires, ce qui accroît la probabilité de créer des sites de confinement. Plus il y a de sites de confinement dans le matériau, plus les chaînes seront confinées et plus élevée sera la valeur de  $T_{conf}$  (Tableau 3.1).

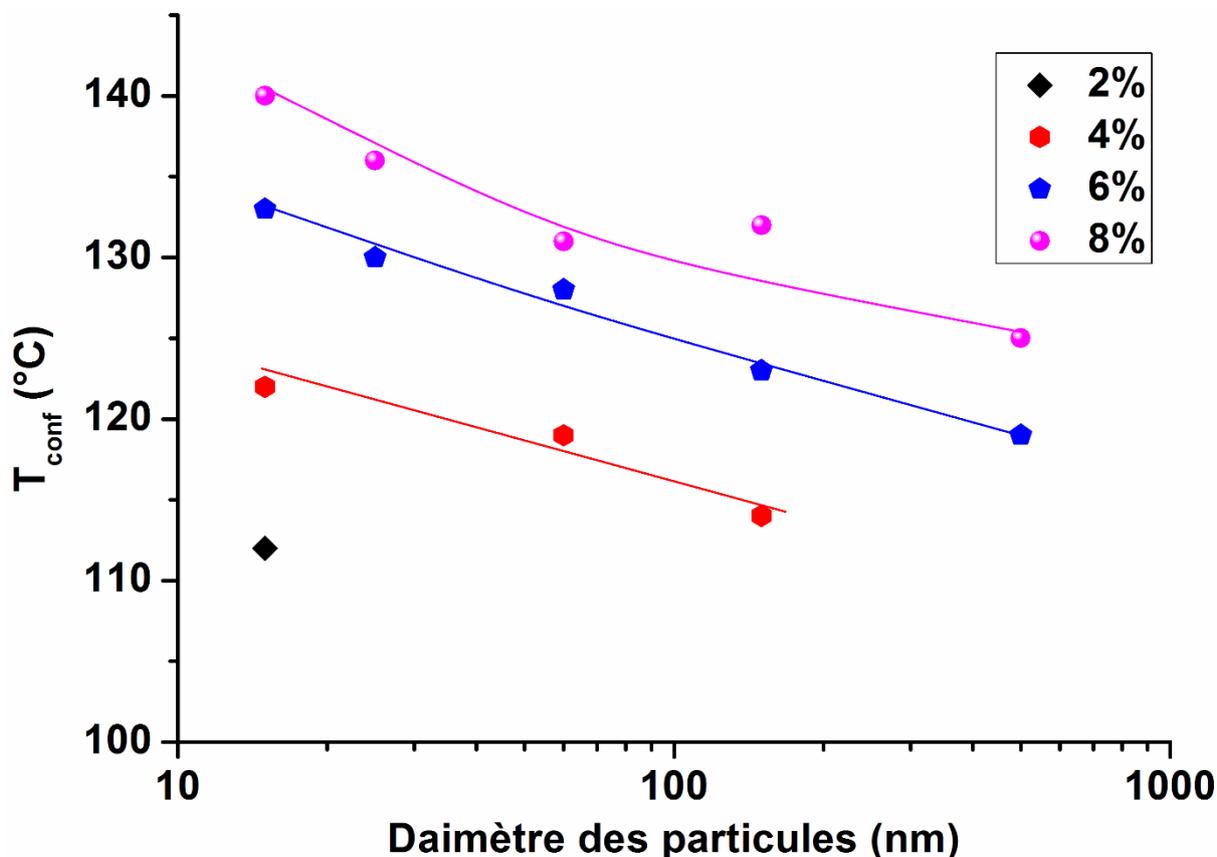


Figure 3.11 : Evolution de la température de transition des chaînes confinées en fonction de la taille des nanoparticules.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

On peut remarquer la baisse progressive de la valeur de  $d_1$  à 30°C avec la diminution de la taille des nanoparticules. En effet sa valeur est de 6,9Å dans le cas des nanoparticules de 500nm et elle diminue progressivement jusqu'à atteindre 6,8Å pour les nanoparticules de 15nm [116]. Cette baisse de  $d_1$  montre une fois encore le confinement de la matrice exposé dans le chapitre 2. Dans ce chapitre l'évolution de  $d_1$  a été utilisée pour montrer le confinement de la matrice. Mais comme expliqué dans le même chapitre, l'évolution de  $d_1$  peut être aussi utilisée pour montrer le même phénomène.

**Tableau 3.1 : Valeurs de  $T_g$  et  $T_{conf}$  des différents matériaux.**

fv	Taille (nm)	$T_g$ (°C)			$T_{conf}$ (°C)
		DSC	DMA	WAXS	WAXS
2%	15	83±5	96±1	86	112
	25	83±1	97±0	84	--
	60	78±3	91±1	82	--
	150	77,5±2	92±1	81	--
	500	77±0	87±1	79	--
4%	15	84±2	101±1	87	122
	25	85±2	98±1	89	--
	60	81±2	98±2	87	119
	150	82±1	96±1	83	114
	500	81±2	96±1	82	--
6%	15	83±2	101±1	90	133
	25	84±4	100±3	82	130
	60	85±1	96±1	90	128
	150	84±1	95±0	84	123
	500	82±3	96±0	82	119
8%	15	85±5	100±1	103	140
	25	86±4	100±0	99	136
	60	88±4	98±2	91	131
	150	86±3	97±2	88	132
	500	82±1	95±0	87	125

\*Les valeurs de la  $T_g$  et des incertitudes sont arrondies par défaut ou par excès

### 3.3.2 Stabilité thermique

L'ajout de nanocharges au polymère a montré une dépendance de la  $T_g$  à la taille des nanoparticules. La taille des nanoparticules peut aussi affecter la température de décomposition de la matrice qui régit la stabilité thermique du polymère. L'étude de la stabilité a été effectuée par analyse thermogravimétrie sous atmosphère contrôlée (azote). L'étude consiste à étudier les différentes étapes de perte de masse de l'échantillon (TG) et à relever la température où le polymère perd 50% de sa masse (dTG). La courbe dTG est la dérivée de la courbe de perte de masse (TG) et permet de mesurer la cinétique de décomposition du polymère. Les courbes d'analyses thermogravimétriques et les dérivées de perte de masse du PMMA/0 et de ces nanocomposites chargés à 4% de différentes tailles de nanoparticules sont représentées sur la figure 3.12. Comme pour le PMMA/0, les courbes d'analyses thermogravimétriques des nanocomposites montrent une dégradation en une seule étape et cette dégradation correspond à la scission des liaisons des chaînes principales de la matrice polymère comme montré dans les travaux de Hirata et *al.* [123]. Les courbes d'analyses thermogravimétriques des nanocomposites ne permettent pas de conclure sur un possible effet de présence ni de taille des nanoparticules sur la température de décomposition de la matrice. Toutefois les courbes dérivées de perte de masse ont montré une légère augmentation de la température à 50% de décomposition (Tableau 3.2). La température à 50% de décomposition de la matrice PMMA/0 est de 376°C. Dans le cas des nanocomposites 4%/500nm et 4%/15nm, cette température est respectivement de 380°C et 385°C, soit des gains respectifs de 4°C et de 9°C par rapport à la matrice. Ce fait donne un gain de 5°C en diminuant la taille de 500nm à 15nm. L'effet de taille, bien qu'il soit observé à 4% et 6% semble inexistant aux autres fractions volumiques (2% et 8%). A 2% on observe un gain de 4°C par rapport à la matrice et ce quelle que soit la taille des nanoparticules. Il est de 11°C à 8% de charges pour presque toutes les tailles. Les améliorations de la stabilité thermique des nanocomposites sont dues au fait que les nanoparticules agissent comme une barrière en empêchant les résidus produits lors de la réaction de s'échapper comme l'ont observé Hirata et *al.* [123].

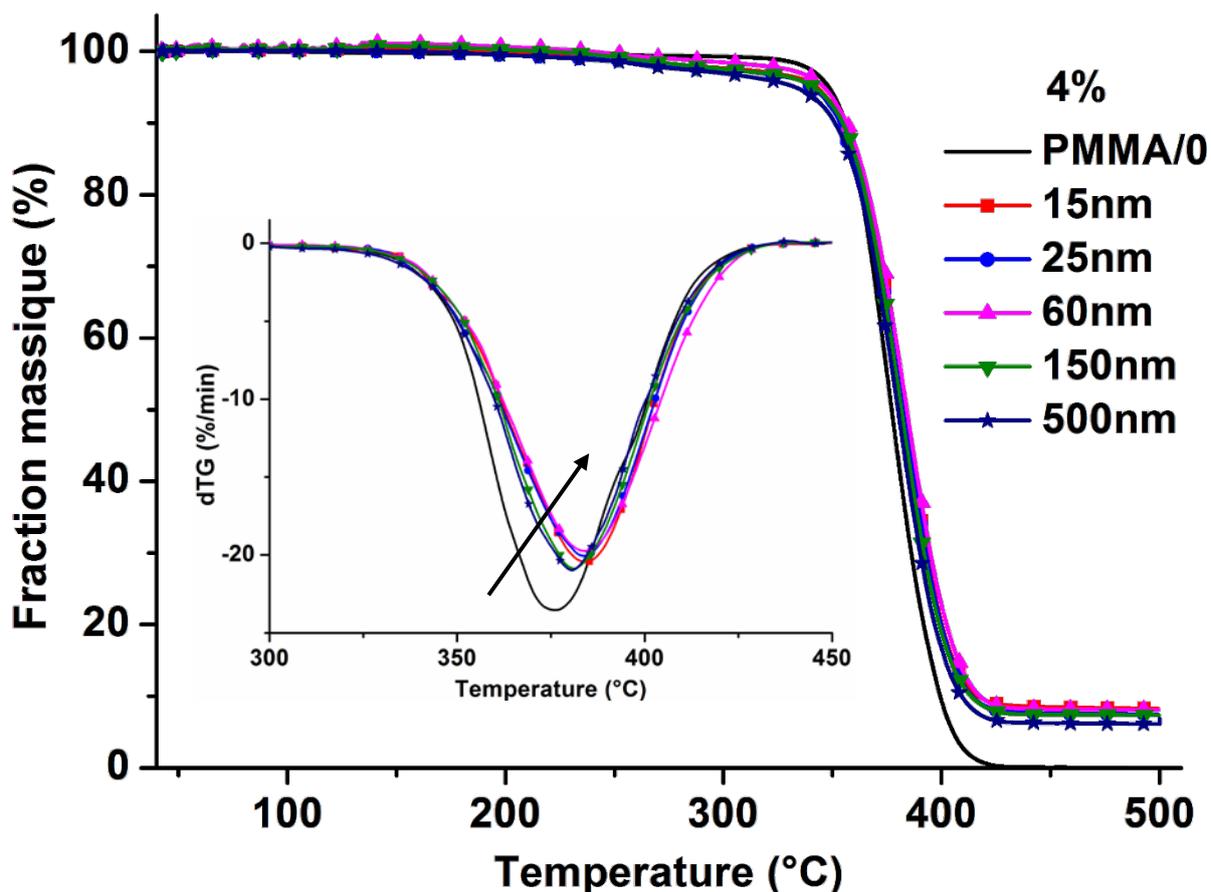


Figure 3.12 : Courbes d'analyses thermogravimétriques et de perte de masse du PMMA/0 et de ses nanocomposites chargés à 4% de différentes tailles de nanoparticules.

Tableau 3.2 : Valeurs de températures de décomposition  $T_{50\%}$  des nanocomposites sous azote.

Taille (nm)	2%	4%	6%	8%
15	381±1	385±1	387±1	387±1
25	381±1	384±1	387±1	387±1
60	382±1	384±1	388±1	390±1
150	381±2	381±1	383±1	388±1
500	380±1	380±1	381±1	387±1

### Récapitulatif de l'analyse physico-chimique

L'effet de taille des nanoparticules de silice sur la température de transition vitreuse et la stabilité thermique des nanocomposites a été étudié. Afin de s'assurer de cet effet, l'étude a été réalisée pour quatre (4) différentes fractions volumiques (2%, 4%, 6% et 8%). Les diamètres des nanoparticules sont de 15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm.

L'effet de taille sur la température de transition vitreuse a été mesuré au travers de trois différentes analyses thermiques qui couvrent l'échelle macroscopique (DSC, DMA) à l'échelle nanoscopique (WAXS-DSC). Ces trois techniques, bien que différentes les unes des autres ont révélé des tendances similaires. La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des nanocomposites est supérieure à celle de la matrice. Et de façon générale, elle augmente lorsque la fraction volumique est constante et que la taille des nanoparticules diminue. L'évolution de la  $T_g$  en fonction de la température s'est faite en deux étapes, la première entre 500nm et 60nm et la deuxième entre 60nm et 15nm. L'évolution est progressive dans la première partie puis devient plus rapide dans la deuxième avec une taille critique comprise entre 60nm et 100nm. Les analyses ont également montré une dépendance de l'évolution de la  $T_g$  à l'état de dispersion des nanoparticules, donc à la microstructure. Aux fractions volumiques où on a obtenu une bonne dispersion des nanoparticules (2% et 4%) l'effet de taille est plus lisible et net par rapport à la fraction volumique de 6% où la dispersion est mauvaise (voir chapitre 2, Tableaux 2.2 et 2.3). Un cas intéressant de la caractérisant multi-échelles est celui de la fraction volumique de 8%, plus particulièrement aux faibles tailles. Les analyses macroscopiques (DMA et DSC) ont montré une baisse ou une stagnation de la valeur de la  $T_g$  aux faibles tailles tandis que l'analyse à l'échelle moléculaire (WAXS-DSC) a montré une augmentation très rapide de la  $T_g$ . En effet la DMA et la DSC permettent d'avoir la réponse macroscopique, soit la moyenne des réponses alors que le WAXS-DSC est très local et ne montre qu'une réponse très localisée, dans cet exemple, d'une zone où les nanoparticules seraient bien dispersées. Ce résultat nous montre que le comportement d'un matériau est intimement lié à l'échelle d'observation et que pour comprendre le comportement global, il faut connaître son comportement aux différentes échelles qui le caractérisent.

Le WAXS-DSC a également montré une perturbation aux fortes températures. Nous considérons cette perturbation comme la transition des chaînes de la matrice qui n'ont pas été activées pendant la transition vitreuse. L'inactivité de ces chaînes pendant la transition vitreuse serait due à leur confinement entre les nanoparticules ; confinement qui nécessite un apport

### **Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques**

supplémentaire d'énergie pour la mobilité de ces chaînes. Cette perturbation n'est pas visible pour toutes les fractions volumiques notamment à 2%. On pense que la fraction volumique de 2% n'est pas assez suffisante pour induire une restriction de la mobilité des chaînes.

L'effet de taille sur la stabilité thermique de la matrice a été mesuré par analyse thermogravimétrique (ATG). Tout comme la transition vitreuse, la température de décomposition de la matrice a été aussi affectée par la taille des nanoparticules. La seule présence des nanoparticules dans la matrice s'accompagne de l'augmentation de la température de décomposition. Pour certaines fractions volumiques comme 4% et 6%, la température de décomposition augmente en plus avec la diminution des nanoparticules. A 2% et 8%, la température de décomposition n'a pas de dépendance à la taille des nanoparticules.

### 3.4 Caractérisations mécaniques des nanocomposites

La caractérisation physico-chimique a montré que la taille des nanoparticules affecte les températures de transition vitreuse et de décomposition de la matrice. Cet effet se produit au travers de la modification de la microstructure qu'implique la variation de la taille des nanoparticules. De la même façon que la variation de la taille modifie les propriétés physico-chimiques, elle pourrait aussi avoir un effet sur les propriétés mécaniques à savoir les propriétés élastiques et viscoélastiques. Ces propriétés en fonction de la taille ont été mesurées avec des essais adaptés. Les propriétés élastiques ont été mesurées par des essais de traction instrumentée et les propriétés viscoélastiques par des essais DMA. Les conditions d'essai et les résultats seront présentés ci-dessous.

#### 3.4.1 Essais quasi-statiques : propriétés élastiques

L'effet de taille des nanoparticules sur les modules élastiques des nanocomposites a été mis en évidence au travers d'une campagne d'essais de traction instrumentés suivant la norme ISO 527. Les éprouvettes sont de type haltère avec une longueur utile de 30mm, une largeur de 5mm et une épaisseur de 1,5mm. Ils ont été effectués à température ambiante (25°C) sur une machine de traction uni-axiale Zwick 4505 avec une cellule de force de 500N (Instron 500N). Pour mesurer les déformations, nous avons utilisé des rosettes KYOWA, modèle KFGS-1-120-D16-11 de résistance 120Ω, de facteur 2,06 et de longueur d'écartement 1mm. Les rosettes sont centrées sur la partie utile des éprouvettes par collage et reliées à une chaîne d'acquisition qui transforme les signaux électriques en déformations. Les rosettes sont des jauges bidimensionnelles qui permettent de mesurer les déformations longitudinale et transversale et donc de déterminer le coefficient de Poisson des matériaux. La précision en déformation des rosettes est de  $10^{-4}$ . La vitesse imposée est de 1mm/min pour assurer le caractère quasi-statique de l'essai. La zone élastique des polymères étant difficile à observer, nous avons utilisé la déformation à 0,2% pour déterminer le module élastique de nos matériaux. Ces essais de traction instrumentés ont été effectués pour déterminer l'influence de la variation de la taille de nos nanoparticules sur les modules élastiques (Young, compressibilité et cisaillement) des nanocomposites à fraction volumique constante. Les essais instrumentés ont été réalisés pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. Pour la fraction volumique de 8%, seul le module de Young a été déterminé et ces résultats sont à retrouver dans l'Annexe B. Les essais ont été faits au minimum trois fois et les valeurs indiquées ou représentées en sont les moyennes.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

La figure 3.13 montre les courbes contrainte-déformation de la matrice PMMA/0 et les nanocomposites 4%/15nm et 4%/500nm. Le PMMA/0 a un module de Young moyen de  $3 \pm 0,1$  GPa, une contrainte moyenne à l'écoulement de  $57,8 \pm 1,4$  MPa et une déformation moyenne à la rupture est de 3,4%. Dans la zone élastique, on remarque une rigidification du matériau avec l'ajout de nanoparticules et plus encore quand la taille des nanoparticules diminue. De même la contrainte à l'écoulement augmente avec l'ajout de nanoparticules et la diminution de leur taille. Parallèlement on observe une baisse de la déformation à rupture. Les modules de Young des matériaux sont déterminés et comparés en fonction de la taille des particules. Grâce au coefficient de Poisson, les modules de compressibilité et de cisaillement sont aussi calculés puis comparés toujours en fonction de la taille des particules.

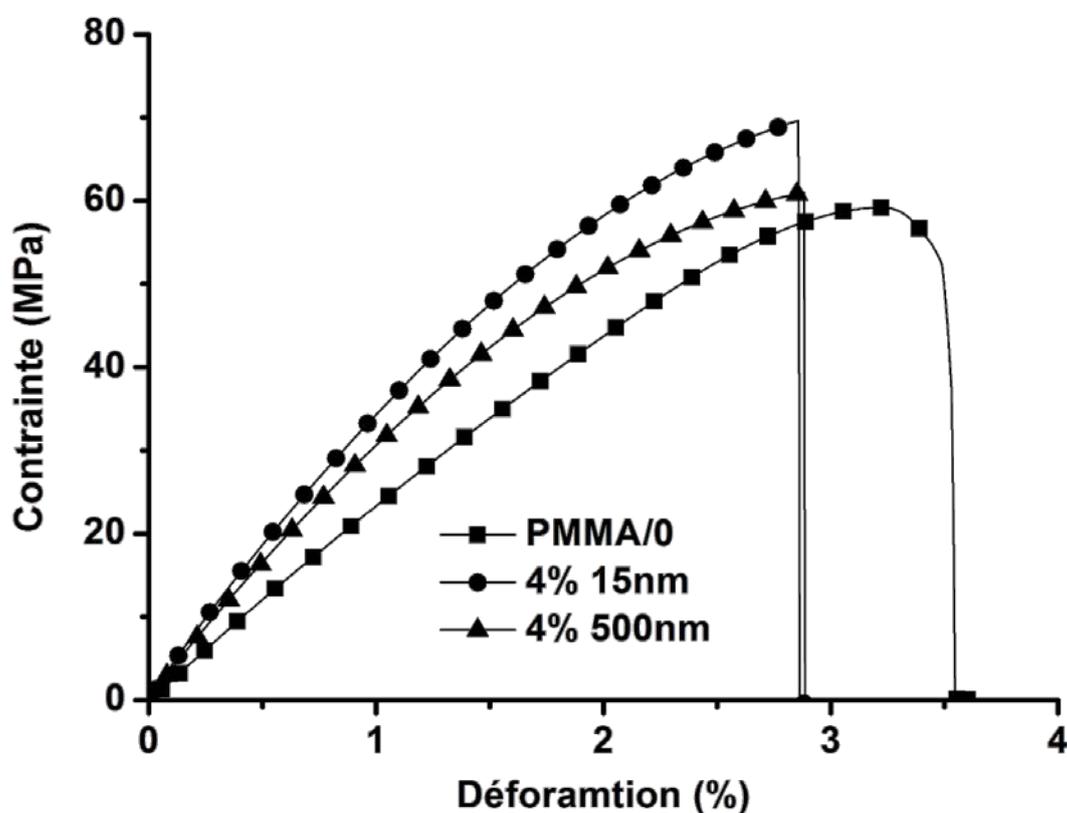


Figure 3.13 : Courbe contrainte-déformation du PMMA/0 et des nanocomposites 4% 15nm et 4% 500nm.

L'effet de taille des nanoparticules sur les propriétés élastiques des nanocomposites apparaît clairement sur les figures 3.14, 3.15 et 3.16. Sur ces figures sont respectivement représentées les évolutions des modules de Young, de compressibilité et de cisaillement normalisés en fonction de la taille des nanoparticules pour les différentes fractions volumiques. Les modules sont normalisés par rapport à ceux de la matrice PMMA/0. Les barres d'erreurs représentent les écart-types à la moyenne. Les valeurs des modules (Young, compressibilité et cisaillement) et du coefficient de Poisson sont consignées dans le tableau 3.3.

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

**Tableau 3.3 : Valeurs des coefficients de Poisson et des modules de Young, de compressibilité et de cisaillement des différents matériaux.**

Module de Young (GPa)			
Taille (nm)	2%	4%	6%
15	3,6395±0,1054	4,0428±0,112	3,9479±0,0915
25	3,58±0,1594	3,8432±0,0758	3,9651±0,0852
60	3,54±0,0154	3,6686±0,048	3,9203±0,0633
150	3,48±0,1291	3,6222±0,0906	3,7318±0,062
500	3,39±0,1245	3,5555±0,0623	3,743±0,196
Coefficient de Poisson			
Taille (nm)	2%	4%	6%
15	0,3532 ± 0,0011	0,3531±0,0002	0,3535±0,0010
25	0,3640 ± 0,0003	0,3611±0,0060	0,3675±0,0019
60	0,3670 ± 0,0004	0,3696±0,0016	0,3708±0,0015
150	0,3700 ± 0,0015	0,3722±0,0042	0,3732±0,0010
500	0,3740 ± 0,0001	0,3750±0,0033	0,3737±0,0008
Module de Compressibilité (GPa)			
Taille (nm)	2%	4%	6%
15	4,13±0,15	4,58±0,13	4,49±0,14
25	4,39±0,20	4,61±0,12	4,99±0,18
60	4,43±0,03	4,69±0,11	5,06±0,14
150	4,46±0,22	4,73±0,13	4,91±0,12
500	4,48±0,16	4,74±0,1	4,94±0,30
Module de Cisaillement (GPa)			
Taille (nm)	2%	4%	6%
15	1,34±0,04	1,49±0,04	1,46±0,03
25	1,31±0,06	1,41±0,03	1,45±0,03
60	1,29±0,01	1,34±0,01	1,43±0,02
150	1,27±0,05	1,32±0,03	1,36±0,02
500	1,23±0,05	1,29±0,02	1,36±0,07

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

Sur la figure 3.14 sont tracées les évolutions du module de Young normalisé des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. On remarque que les modules de Young des nanocomposites sont supérieurs à celui de la matrice quelles que soient la fraction volumique et la taille des nanoparticules. Ces observations découlent de deux effets combinés que sont l'*effet du taux de charge* et l'*effet de taille*. L'effet du taux de charge a été observé et montré de façon expérimentale dans des travaux présents dans la littérature [3, 33, 47, 124–131] tandis que l'effet de taille bien qu'il soit discuté dans la littérature (principalement par des études numériques), n'a été que très peu commenté expérimentalement [74].

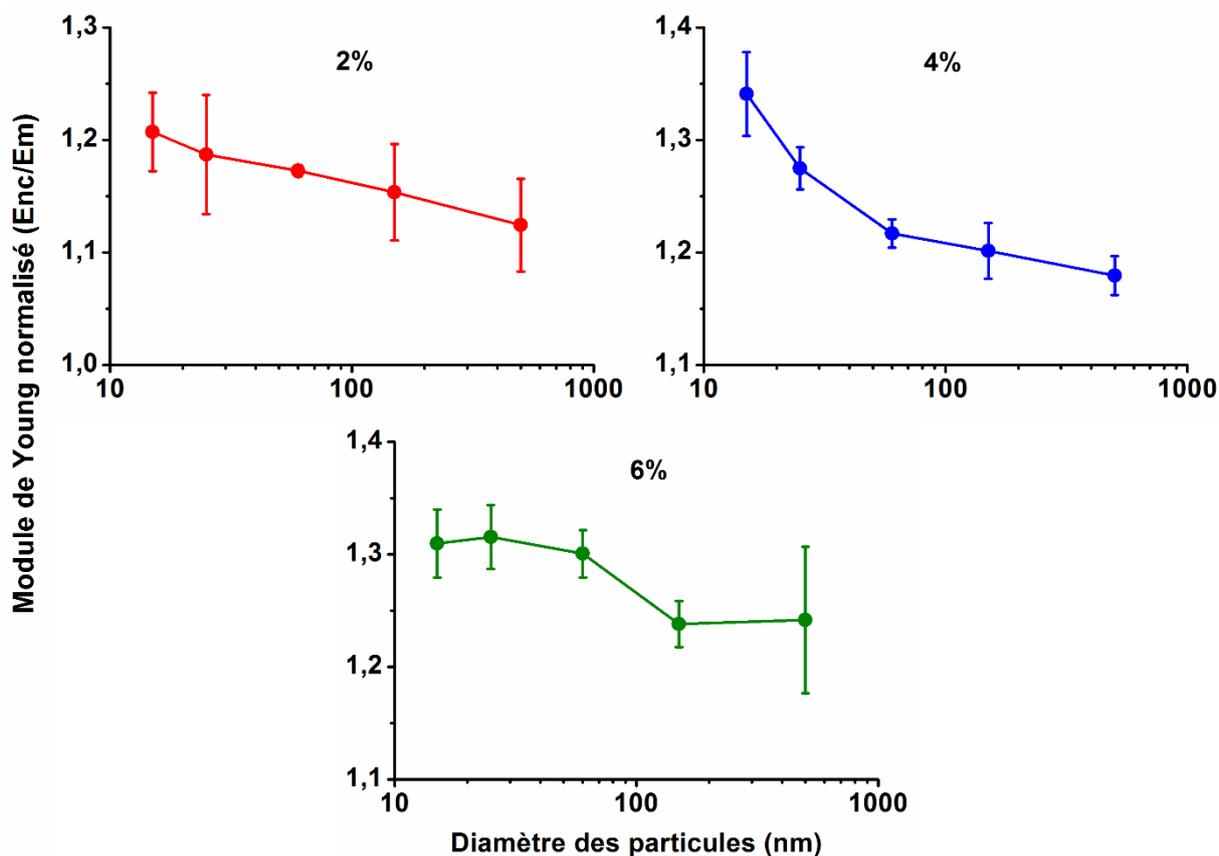
L'effet du taux de charge est l'effet observé lorsqu'on fait varier la fraction volumique ou massique et que la taille des charges reste identique. Dans ce cas on observe une dépendance des propriétés au taux de charges. Sur la figure 3.14, pour une taille de nanoparticule donnée le module de Young augmente avec la fraction volumique. Pour une nanoparticule de diamètre 500nm considérée comme une grosse nanoparticule, les gains en module de Young par rapport à la matrice sont de 13%, 18%, 25% et 30% respectivement pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. On voit bien que même si la taille reste constante, le module quant à lui augmente avec l'augmentation de la fraction volumique. Ce gain en module de Young provient du caractère très rigide de la silice dont le module de Young est de 70GPa [132–136] comparé à la matrice (3,01GPa).

L'observation de l'effet de taille quant à lui consiste à fixer le taux de charge et à varier leur taille. Sur la figure 3.14, on peut également remarquer que la diminution de la taille des nanoparticules à fraction volumique fixe s'accompagne d'une augmentation du module de Young. En effet, pour une fraction volumique de 2%, le gain de module passe de 13% avec les nanoparticules de 500nm à 21% pour les nanoparticules de taille 15nm, soit un gain de 9% en diminuant la taille de 500nm à 15nm. La même observation est faite pour les autres fractions volumiques. Par exemple à 4% en volume, le gain en module est doublé en diminuant le diamètre de 500nm (18%) à 15nm (34%). Cependant l'effet de taille n'est pas une fonction linéaire de la taille des nanoparticules. Le gain en module est faible entre les grosses nanoparticules et augmente très rapidement aux faibles tailles. Toutefois, les difficultés liées à la dispersion des nanoparticules au sein de la matrice peuvent atténuer l'effet de taille surtout aux faibles tailles où les nanoparticules sont plus réactives les unes avec les autres. Elles forment des agrégats qui n'interagissent pas de la même façon avec la matrice qu'une nanoparticule isolée (voir section 2.3.2.1 du chapitre 2). De plus l'augmentation de la fraction

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

volumique favorise l'agrégation des petites nanoparticules qui sont plus nombreuses dans la matrice. Dans ces cas les modules peuvent chuter ou varier très peu comme on peut le voir pour la fraction volumique de 6%.

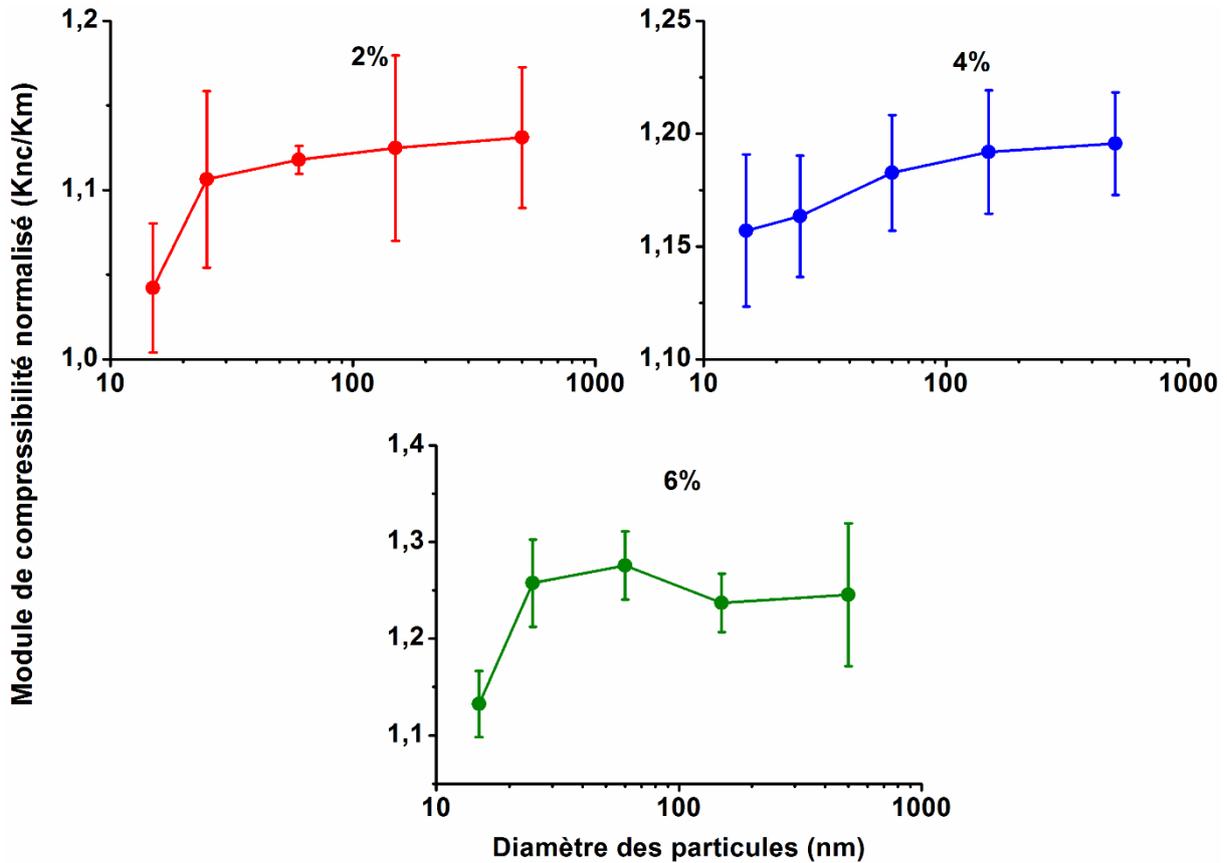
En fixant le volume des nanoparticules présentes dans la matrice et en variant leur taille, on augmente la surface de contact nanoparticule/matrice qui est liée au diamètre des nanoparticules. En effet, à fraction volumique fixe, la diminution de la taille des charges s'accompagne d'une augmentation de leur surface totale. Dans les cas des nanoparticules, une division de leur taille par une valeur  $\alpha$  s'accompagne d'une multiplication du ratio surface/volume par  $\alpha$ . La diminution de la taille augmente donc la surface totale de transfert de charge entre la matrice et les nanoparticules (transfert de charge du milieu mou au milieu rigide). Les nanocomposites avec les nanoparticules de petites tailles disposent ainsi d'une plus grande surface de transfert de charges, ce qui explique l'augmentation du module de Young aux faibles tailles de nanoparticules. Avec l'augmentation de leur surface, les petites particules disposent de plus de sites d'interactions avec la matrice, ce qui augmente leur nombre de liaisons hydrogène. Tous ces facteurs améliorent l'adhésion de la nanoparticule aux chaînes de la matrice et il en résulte une augmentation du module de Young aux faibles tailles de nanoparticules. On pense également que le confinement des chaînes (observé dans le chapitre 2) modifie de base le module de la matrice. Comme dans le cas des propriétés thermiques où le confinement fait apparaître une deuxième température de transition à des valeurs de température supérieures à la  $T_g$ , le même effet peut aussi modifier les propriétés mécaniques de la matrice environnantes des nanoparticules et donc les propriétés macroscopiques. Par contre, il est difficile de déterminer les propriétés mécaniques élastiques à l'échelle des phases confinées pour les comparer aux propriétés mécaniques macroscopiques comme ce fût le cas pour la  $T_g$ .



**Figure 3.14 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de Young des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%.**

La détermination du module de Young et du coefficient de Poisson a permis de calculer les autres modules des matériaux et de les comparer pour une analyse de l'effet de taille. L'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la taille des nanoparticules est présentée dans l'Annexe B. La figure 3.15 montre l'évolution du module de compressibilité normalisé des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. Comme pour le module de Young, tous les nanocomposites ont leur module de compressibilité supérieur à celui de la matrice et l'effet du taux de charge est également observé. Contrairement au module de Young, la diminution de la taille des nanoparticules fait baisser le module de compressibilité des nanocomposites, ce qui va dans le sens opposé des attentes de l'effet de taille. L'intuition fait croire qu'une diminution de la taille des particules doit s'accompagner d'une augmentation des valeurs des propriétés. Il a également été remarqué que les coefficients de Poisson des nanocomposites sont inférieurs à celui de la matrice (Tableau 3.3) et qu'ils diminuent avec la diminution de la taille des nanoparticules. Le coefficient de Poisson de la silice ( $\nu = 0,17$ ) étant inférieur à celui du PMMA ( $\nu = 0,3733$ ), l'ajout des nanoparticules à la matrice fait donc baisser légèrement le coefficient de Poisson comme c'est le cas des nanocomposites. Nous pensons que la rigidification de la matrice due à la présence

des nanoparticules rend le nanocomposite plus compressible et cet effet est accentué par la diminution de la taille des nanoparticules.



**Figure 3.15 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de compressibilité des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%.**

Sur la figure 3.16 sont tracés les modules de cisaillement des nanocomposites en fonction de la taille pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. On peut observer le même effet que celui observé pour le module de Young. Le module augmente légèrement aux grandes tailles de nanoparticules puis un peu plus rapidement aux faibles tailles de nanoparticules. Le plateau observé à 6% aux faibles tailles de nanoparticules est dû à une mauvaise dispersion des nanoparticules dans la matrice. L'effet de taille est donc atténué.

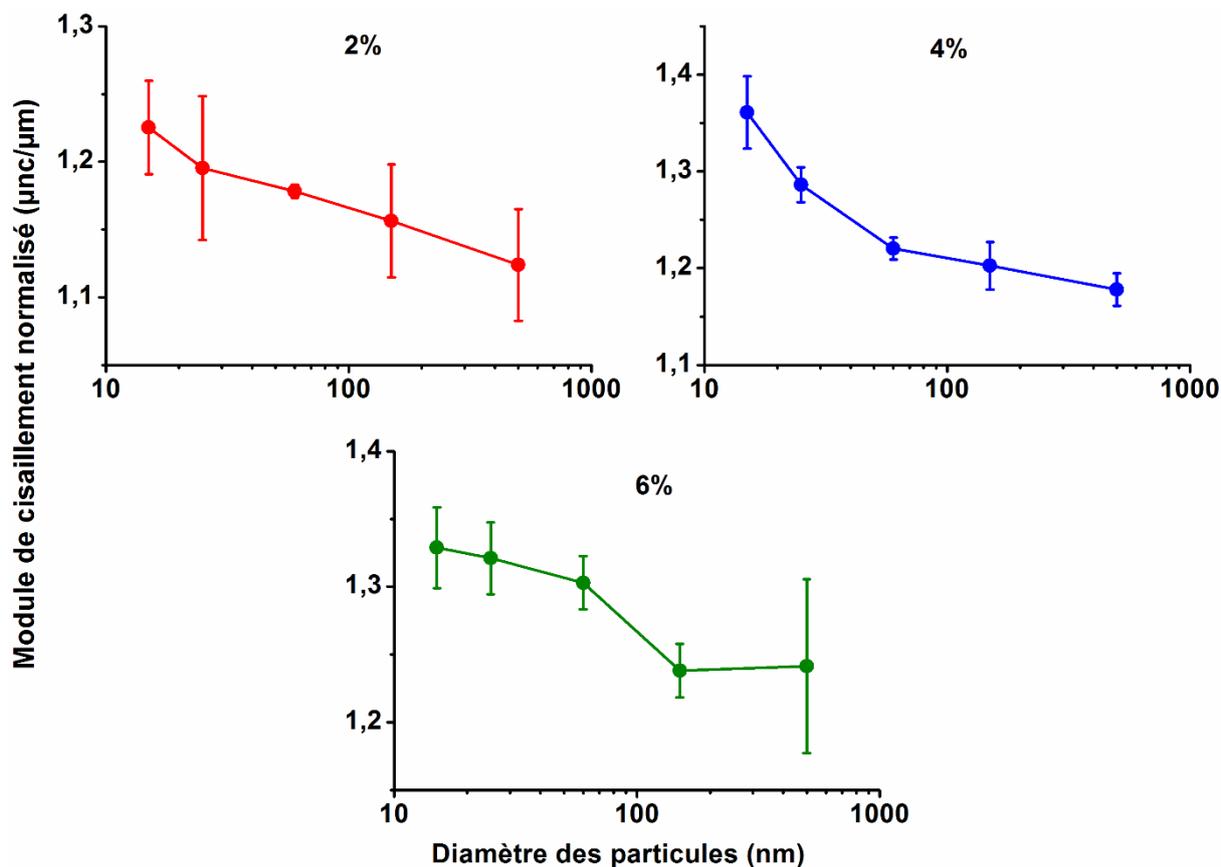


Figure 3.16 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de cisaillement des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6%.

### 3.4.2 Essais dynamiques : propriétés viscoélastiques

L'analyse mécanique dynamique a été utilisée pour mesurer le module de conservation ( $E'$ ) de la matrice PMMA/0 et des nanocomposites chargés à 2%, 4% et 6% en fonction de la taille des nanoparticules. Les essais en statiques ont été faits une seule température et ont permis de montrer que la taille des nanoparticules agit sur les propriétés des nanocomposites. Les essais en dynamique vont permettre de mettre en évidence l'effet de taille sur les propriétés viscoélastiques et aussi de déterminer si l'effet de taille est effectif aux températures élevées ou bien inhibé. Les essais sont faits en traction-compression, à une fréquence de 1Hz (voir section 3.3.1.2).

Les figures 3.17 présentent les évolutions du module de conservation et du  $\tan\delta$  en température du PMMA/0 et des nanocomposites à 4% de charges en fonction de la taille des nanoparticules. Les courbes du module de conservation (Figure 3.17.a) en température des nanocomposites sont supérieures à celle de la matrice. L'effet de taille se traduit par une rigidification du nanocomposite comme le témoigne les courbes de  $\tan\delta$  en fonction de la taille des nanoparticules (Figure 3.17.b). Plus le nanocomposite devient rigide ( $E'$  augmente), plus il

### Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques

perd en viscosité ( $E''$  diminue) et il en résulte une baisse de  $\tan\delta=E''/E'$ . La diminution de la taille des nanoparticules entraîne un décalage de la courbe du module de conservation vers des valeurs supérieures et ce, quelle que soit la température. Lorsque la température augmente, on observe une chute plus ou moins rapide du module de conservation pour le PMMA/0 tandis qu'une chute progressive du module est observée en dessous de la température de transition vitreuse pour les nanocomposites puis suivie d'une chute brutale au-dessus de la  $T_g$ . La présence des nanoparticules dans la matrice réduit la vitesse de chute du module de conservation et décale par le même mécanisme l'effondrement de la courbe vers des températures élevées. On note par exemple qu'à 30°C, le module de conservation est passé de 2,7GPa pour le PMMA/0 à 3,17GPa et à 4,19GPa respectivement pour les nanocomposites 4%/500nm et 4%/15nm, ce qui correspond à des gains respectifs de 17% et de 55% par rapport à la matrice. Si nous faisons une comparaison entre les nanocomposites, nous obtenons un gain de 38% en diminuant la taille des 500nm à 15nm pour les nanocomposites chargés à 4 %. Cette amélioration du module de conservation témoigne des fortes interactions existantes entre la matrice et les nanoparticules ; des interactions qui sont d'autant plus fortes que la taille des nanoparticules diminue. On peut aussi remarquer que l'effet de taille est conservé jusqu'à l'effondrement des courbes du module de conservation.

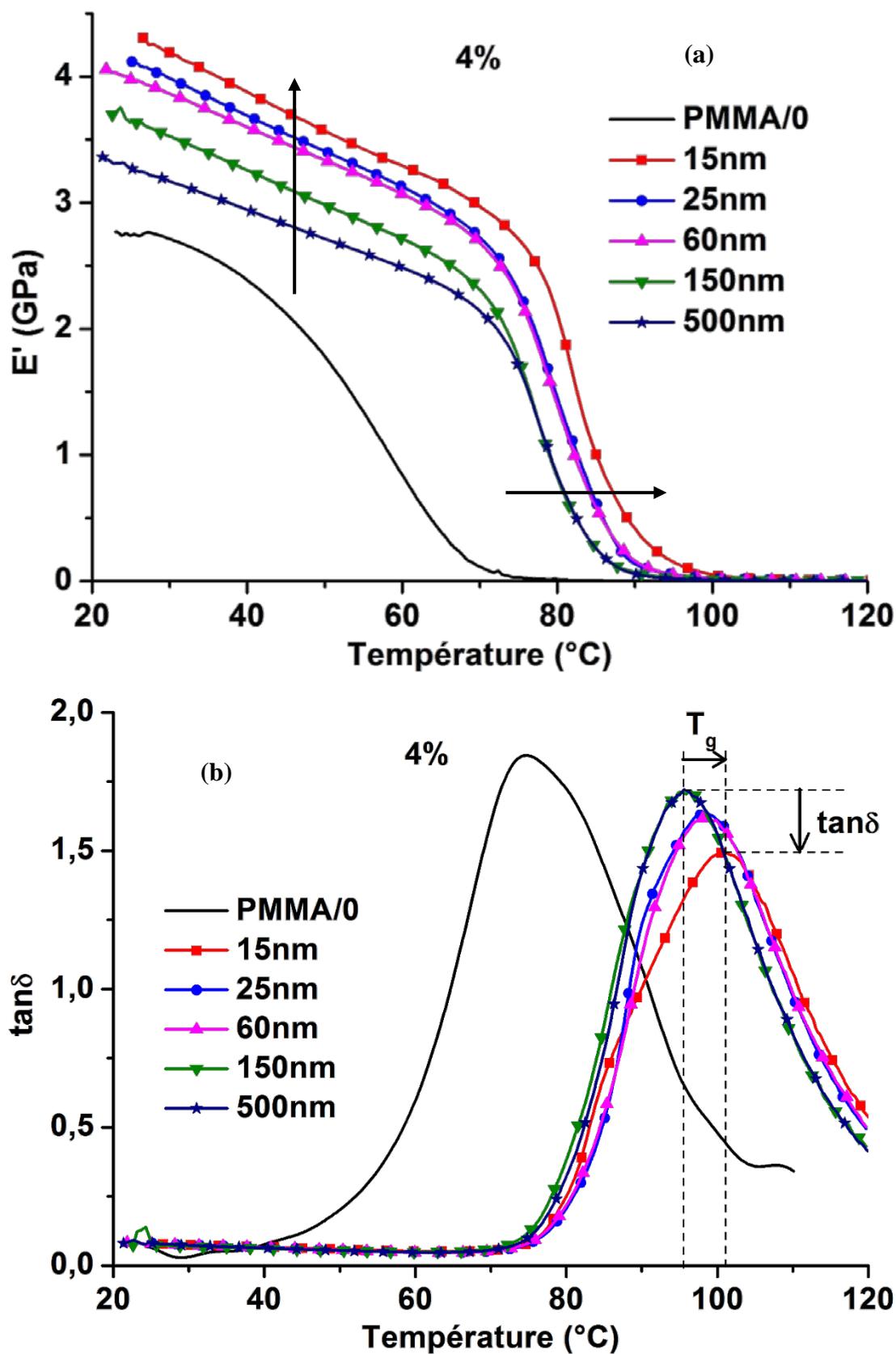


Figure 3.17 : (a) Evolution du module de conservation et du (b)  $\tan \delta$  en fonction de la température du PMMA/0 et des nanocomposites chargés à 4% avec différentes tailles de nanoparticules et à une fréquence de 1Hz.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'effet de la taille des nanoparticules sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des nanocomposites. Et ce pour différentes fractions volumiques.

L'étude de l'effet de taille des nanoparticules sur les propriétés physico-chimiques montre avec différentes techniques, que ces propriétés sont dépendantes de la taille des nanoparticules. Une amélioration des propriétés a été observée. Un gain minimal de 15°C sur la  $T_g$  en DSC a été obtenu lorsque 2% en volume des nanoparticules de 500nm ont été ajoutées à la matrice, ce qui est un signe de la présence de fortes interactions entre les nanoparticules et la matrice. Ce gain augmente avec la diminution de la taille des nanoparticules, il est de 21°C à la même fraction volumique pour les particules de 15nm. Cette amélioration a été observée pour toutes les fractions volumiques. Une autre zone de transition qui n'était pas visible à l'échelle macroscopique (DSC et DMA) a été observée à l'échelle moléculaire (WAXS-DSC). Cette zone de transition qui apparaît à des valeurs de température supérieures à celles de la zone de transition vitreuse témoigne de gradient de transition vitreuse induit par la diminution des tailles des nanoparticules [137]. La restriction de leur mobilité est due à leur confinement entre les nanoparticules et ce confinement devient plus important avec la diminution de la taille des nanoparticules et conduit à une augmentation de la température de cette transition. Cette température a été appelée température de confinement et notée  $T_{conf}$ . La valeur de  $T_{conf}$  est également dépendante de la taille. L'état de confinement des chaînes n'est pas le même d'une taille de particule à une autre.

Quant aux propriétés mécaniques, une amélioration des propriétés a été observée avec la diminution de la taille des nanoparticules. Les essais quasi-statiques en traction ont montré une augmentation du module de Young avec la diminution de la taille. Cette augmentation se fait progressivement aux grandes tailles de nanoparticules puis devient rapide aux petites tailles. L'instrumentation de l'essai de traction a permis de déterminer le coefficient de Poisson et de calculer les modules de cisaillement et de compressibilité. Sur ces deux modules l'effet de taille a également été observé. Alors qu'il se traduit par une augmentation en cisaillement, une baisse a été observée en compressibilité. Sur les propriétés viscoélastiques, l'effet de taille se résume à une augmentation du module de conservation avec la diminution de la taille des nanoparticules. Il retarde également la zone de transition entre un comportement vitreux et caoutchoutique.

## **Chapitre 3 : Caractérisations physico-chimiques et mécaniques**

# Chapitre 4

## **EFFET DE TAILLE SUR LES PROPRIETES ELASTIQUES MACROSCOPIQUES : APPROCHE MICROMECHANIQUE**

### 4.1 Introduction

Les campagnes d'essais menées dans le chapitre 3 ont permis de déterminer les propriétés macroscopiques des nanocomposites étudiés pour différentes tailles de particules. Elles ont montré, à fraction volumique constante, que les propriétés physico-chimiques et mécaniques (élasticité, etc...) de ces nanocomposites dépendent de la taille des particules. Les essais de traction instrumentée ont permis de déterminer le module de Young et le coefficient de Poisson, ce qui est tout à fait équivalent à calculer les modules élastiques des nanocomposites. Les résultats ont montré qu'à fraction volumique constante, le module de cisaillement augmente quand la taille des particules diminue tandis que le module de compressibilité diminue.

Ce chapitre vise à modéliser l'effet de taille des particules sur les modules élastiques des nanocomposites. Les données expérimentales utilisées sont celles que nous avons obtenues et présentées au chapitre 3. Ce chapitre est organisé comme suit. Tout d'abord, nous allons faire une introduction aux différentes approches d'homogénéisation utilisées dans la littérature pour rendre compte de l'effet de taille. Ensuite, nous nous appuyerons sur un modèle récent pour présenter des résultats sur la prédiction théorique des modules élastiques de nanocomposites isotropes. Enfin, nous utiliserons nos données expérimentales pour calibrer le modèle et prédire l'effet de taille sur les modules élastiques de nos nanocomposites.

### 4.2 Effet de taille dans les méthodes d'homogénéisation

Une des caractéristiques majeures des charges de dimensions nanométriques est leur grand ratio surface sur volume. Et ce ratio augmente de façon importante lorsque l'une des dimensions diminue. L'augmentation du ratio surface sur volume induit dans les matériaux nanocomposites de très nombreuses surfaces de contact entre les charges et la matrice. Cette surface de contact serait le siège d'interactions entre les charges et la matrice, interactions qui peuvent modifier les propriétés du milieu environnant. En effet, les atomes situés à la surface d'un corps ou à l'interface de corps en contact possèdent un environnement différent de celui des atomes situés dans le volume. La position d'équilibre et l'énergie de ces atomes situés en surface ou à l'interface sont différentes de ceux situés à l'intérieur. Cette énergie de surface peut être non négligeable lorsque la surface de contact est très grande comme c'est le cas dans les nanocomposites. Dans ce cas, les propriétés effectives du matériau ne peuvent plus alors être déterminées à partir de l'énergie de déformation élastique en volume. Ainsi, pour rendre

compte de l'effet de taille, les méthodes d'homogénéisation, récemment proposées dans la littérature, tiennent compte de l'énergie de surface dont le siège se trouve à l'interface entre les nanocharges et la matrice [20–22, 90, 91]. Les modèles concernés sont basés sur l'existence d'un saut du vecteur contraintes à l'interface charges/matrice : on parle de modèles d'interface imparfaite cohérente. Il existe également d'autres modèles dits d'interphase qui prédisent des effets de taille. Ces modèles considèrent l'existence autour des nanocharges d'une zone perturbée appelée 'interphase', constituée de matrice dont les propriétés sont modifiées par la présence des nanocharges [18, 79, 138, 139]. En raison de très faibles épaisseurs généralement évoquées pour ces modèles, nous avons privilégiés dans ce chapitre l'étude de modèles d'interface.

Pour rendre compte de l'effet de taille, les modèles utilisent la notion de contrainte de surface ou d'interface introduite pour la première fois dans les corps solides par Gibbs [81], puis a été progressivement développée par Shuttleworth [85], Herring [83], Murr [84], Cahn [86], Cammarata [82] et Hamilton et Wolfer [140]. La contrainte de surface peut être définie de différentes façons. Elle peut être liée à une déformation qui maintiendrait la cohérence de l'interface entre les solides en contact. Dans ce type de déformation aucune liaison ne se brise dans le plan de l'interface. D'un point de vue physique, la contrainte à la surface d'une charge  $\sigma^s$  peut être liée à l'énergie de surface  $\Gamma$  existante à l'interface matrice/inclusion. Cette contrainte  $\sigma^s$  est définie par l'équation de Shuttleworth [141] :

$$\sigma^s = \frac{\partial \Gamma}{\partial \varepsilon^s} \quad (4.17)$$

$\varepsilon^s$  étant la déformation surfacique définie par Gurtin et Murdoch [88] :

$$\varepsilon^s = \mathbf{1}_T \cdot (\varepsilon \cdot \mathbf{1}_T) \quad (4.18)$$

où  $\mathbf{1}_T$  est l'identité tangentielle définie en fonction de la normale  $\mathbf{n}$  à la surface considérée :

$$\mathbf{1}_T = \mathbf{1} - \mathbf{n} \otimes \mathbf{n} \quad (4.19)$$

Bottomley et Ogino [89] ont dans leurs travaux proposé une relation linéaire entre le tenseur de contrainte surfacique  $\sigma^s$  et le tenseur de déformation surfacique  $\varepsilon^s$  :

$$\sigma^s = \mathbf{c}^s : \varepsilon^s \quad (4.20)$$

où  $\mathbf{c}^s$  représente le tenseur communément dit d'élasticité surfacique. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la détermination des propriétés surfaciques. Miller et Shenoy [92] ont déterminé par dynamique moléculaire les propriétés élastiques de nano-poutres et de nano-plaques, ces nano structures n'étant pas plongées dans une matrice. Avec une combinaison de calculs de dynamique moléculaire *ab initio* et de mécanique moléculaire, Zhou et Huang [142] ont étudié les propriétés élastiques de nano plaques et ont notamment démontré que l'élasticité surfacique peut entraîner un adoucissement ou une rigidification des propriétés élastiques de la plaque.

Dans le but de rendre compte de l'effet de taille dans les nanocomposites, des interfaces imparfaites cohérentes (entre les charges et la matrice) ont été incorporées dans des démarches micromécaniques standard. Les propriétés de l'interface peuvent modifier les propriétés effectives des nanocomposites. A partir de l'analyse de l'équilibre mécanique d'une interface entre deux milieux différents, Povstenko [143] et Chen *et al* [144] ont fourni une généralisation des équations de Young-Laplace pour les solides :

$$\llbracket \boldsymbol{\sigma} \rrbracket \cdot \mathbf{n} + (\boldsymbol{\sigma}^s : \mathbf{b}) \mathbf{n} + \nabla^s \cdot \boldsymbol{\sigma}^s = 0 \quad (4.21)$$

issue de la combinaison des équations suivantes :

$$\mathbf{n} \cdot \llbracket \boldsymbol{\sigma} \rrbracket \cdot \mathbf{n} = -\boldsymbol{\sigma}^s : \mathbf{b} \quad (4.22)$$

$$\mathbf{1}_T \cdot \llbracket \boldsymbol{\sigma} \rrbracket \cdot \mathbf{n} = -\nabla^s \cdot \boldsymbol{\sigma}^s \quad (4.23)$$

où  $\nabla^s$ ,  $\boldsymbol{\sigma}^s$  et  $\mathbf{b}$  représentent respectivement l'opérateur gradient le long de l'interface, le tenseur des contraintes surfaciques et le tenseur des courbures à l'interface. L'équation 4.6 donne la condition d'équilibre à l'interface suivant sa direction normale tandis que l'équation 4.7 montre que l'existence d'un saut de contraintes à l'interface produirait des contraintes de cisaillement à l'intérieur des milieux en contact. Venons en plus précisément aux travaux étendant les modèles micromécaniques classiques de matériaux composites aux nanocomposites. On peut citer les travaux de Sharma *et al* [90], Duan *et al* [22], Le Quang *et al* [91] et Brisard *et al* [20, 21] qui ont respectivement proposé une reformulation du problème d'Eshelby, du modèle Mori-Tanaka [145], du schéma auto-cohérent [146] et de la borne inférieure de Hashin-Shtrikman [147] pour tenir compte de la présence d'interfaces imparfaites cohérentes. Une certaine cohérence d'ensemble est notée dans ces travaux ; en particulier les travaux de Brisard *et al* ont prouvé le statut de borne des estimations établies par Duan *et al*. De plus, dans les travaux de Brisard *et al*, il est également proposé de prendre en compte la

dispersion des charges. Dans nos matériaux, les nanoparticules n'étant pas totalement bien dispersées comme on a pu le constater et caractériser au chapitre 2, nous avons fait le choix d'utiliser le modèle de Brisard et *al* pour proposer une étude par changement d'échelle de l'effet de taille dans nos nanocomposites.

### 4.3 Bref résumé du modèle de Brisard et *al* [20, 21]

Les bornes d'Hashin-Shtrikman [74] dans sa forme originale et classique, ne permettent pas de rendre compte de l'effet de taille de particules. Afin d'étendre la borne inférieure (cela sera précisé ci-dessous) d'Hashin-Shtrikman aux nanocomposites, Brisard et *al* considèrent dans la démarche variationnelle de ces auteurs, des interfaces imparfaites cohérentes entre la matrice et les charges. Pour l'établissement d'une borne avec effet de taille, les propriétés du milieu de référence doivent être comparées à celles des autres phases présentes dans le nanocomposite. Les propriétés de l'interface étant surfaciques, une comparaison de ces dernières à celles volumiques de la matrice et des nanocharges serait dénuée de sens physique. C'est dans ce contexte que Brisard et *al* proposent de remplacer l'interface par une membrane élastique mince, d'épaisseur  $h$  finie telle que  $h \ll a$  et de tenseur d'élasticité volumique noté  $\tilde{\mathbf{c}}^s$  [20]; cette membrane est constituée d'un milieu isotrope, linéaire élastique ayant un module d'Young  $E$  et un coefficient de Poisson  $\nu$  tels que :

$$\kappa^s = \frac{Eh}{2(1-\nu)} \quad \mu^s = \frac{Eh}{2(1+\nu)} \quad (4.24)$$

Les modèles à 2 et 3 phases (matrice, inclusion et interphase) sont asymptotiquement équivalents quand  $h \rightarrow 0^+$ . Les modules de compression et de cisaillement volumiques équivalents  $\tilde{\kappa}^s$  et  $\tilde{\mu}^s$  de la membrane élastique équivalente sont reliés à leurs contreparties surfaciques par :

$$\tilde{\kappa}^s = \frac{E}{3(1-2\nu)} = \frac{4\kappa^s \mu^s}{3h(3\mu^s - \kappa^s)} \quad \text{et} \quad \tilde{\mu}^s = \frac{E}{2(1+\nu)} = \frac{\mu^s}{h} \quad (4.25)$$

Et le tenseur d'élasticité volumique est donné par :

$$\tilde{\mathbf{c}}^s = 3\tilde{\kappa}^s \mathbf{J} + 2\tilde{\mu}^s \mathbf{K} \quad (4.26)$$

où  $\tilde{\kappa}^s$  et  $\tilde{\mu}^s$  représentent respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement volumiques de la membrane élastique ;  $\mathbf{J}$  et  $\mathbf{K}$  sont respectivement les projecteurs sphérique et déviatorique des tenseurs d'ordre 4 isotrope ayant les symétries mineures et majeures.

Pour établir la borne de Hashin-Shtrikman pour les nanocomposites à renforts sphériques, Brisard et al considèrent une distribution d'inclusions sphériques (exposant 'i') de rayon  $a$ , de fraction volumique  $f$  plongées dans une matrice (exposant 'm'). La matrice et l'inclusion sont respectivement représentées par leurs tenseurs respectifs  $\mathbf{c}^m$  et  $\mathbf{c}^i$ . Dans le contexte qui vient d'être rappelé, l'interface est assimilée à une membrane élastique rigide d'épaisseur infinitésimale. Le tenseur d'élasticité surfacique de l'interface est défini positif, par construction, et le tenseur d'élasticité volumique équivalent l'est également. Pour établir la borne inférieure, il est important que le milieu de référence soit constitué de la phase la souple. Et c'est généralement le cas des nanocomposites où le milieu de référence coïncide avec la matrice ( $\mathbf{c}^0 = \mathbf{c}^m$ ), plus souple que les nanocharges. L'épaisseur de la membrane élastique étant arbitrairement faible, il s'en suit que la membrane soit plus rigide que la matrice et les inclusions. Ce qui nous permet d'obtenir la relation :

$$\mathbf{c}^m \leq \mathbf{c}^i \leq \tilde{\mathbf{c}}^s \quad (4.27)$$

La mise en œuvre de la méthode variationnelle (cf. également Willis [148] et Ponté Casteñeda et Willis [149]), avec les précautions nécessaires conduisent à :

$$\frac{1}{2} \mathbf{E} : \mathbf{C} : \mathbf{E} \geq \frac{1}{2} \mathbf{E} : \mathbf{c}^0 : \mathbf{E} + \bar{\boldsymbol{\tau}} : \mathbf{E} - \frac{1}{2} \overline{\boldsymbol{\tau} : (\mathbf{c} - \mathbf{c}^0)^{-1} : \boldsymbol{\tau}} - \frac{1}{2} \overline{\boldsymbol{\tau} : (\Gamma^0 \otimes \boldsymbol{\tau})} \quad (4.28)$$

où  $\mathbf{E}$  est le tenseur des déformations macroscopiques et  $\boldsymbol{\tau}$  le champ de contraintes de polarisation. '⊗' désigne le produit de convolution d'un opérateur d'ordre 4 à deux points, avec un opérateur d'ordre 2 à un point et  $\Gamma^0$  est l'opérateur des déformations de Green [150]. L'inégalité (4.12) n'impose aucune restriction sur le champ de polarisation. L'établissement de cette inégalité variationnelle nécessite que les tenseurs d'élasticité de la matrice et de la membrane (et par voie de conséquence les propriétés surfaciques de l'interface) soient définis positifs. Ceci impose notamment :

$$0 \leq \kappa^s \leq 3\mu^s \quad (4.29)$$

#### 4.4 Module de compressibilité et de cisaillement en fonction de la taille

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de Brisard et al pour le module de compressibilité et de cisaillement. Le module de compressibilité est déterminé pour une distribution uniforme. Les auteurs s'appuient sur l'inégalité variationnelle pour laquelle ils ont proposé des champs polarisation appropriés.

##### 4.4.1 Distribution uniforme

Dans le cas d'une distribution monodisperse, la répartition de la taille des renforts est supposée homogène. Pour le module de compressibilité et de cisaillement, les auteurs obtiennent respectivement :

$$K \geq \kappa^m + f \frac{(3\kappa^m + 4\mu^m) \left( \kappa^i + \frac{4\kappa^s}{3a} - \kappa^m \right)}{3f\kappa^m + 4\mu^m + 3(1-f) \left( \kappa^i + \frac{4\kappa^s}{3a} \right)} \quad (4.30)$$

$$\langle G \rangle \geq \mu^m + \frac{P}{Q} \quad (4.31)$$

Avec

$$P = 5f\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) \times \left[ MN + 8(6\kappa^i + 17\mu^i) \frac{\kappa^s \mu^s}{a^2} + 7\mu^i (3\kappa^i + 4\mu^i) \frac{6\kappa^s + \mu^s}{a} \right] \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} Q = & \left[ 5\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) + 6(1-f)(\kappa^m + 2\mu^m)N \right] M \\ & + 8(6\kappa^i + 17\mu^i) \left[ \mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) \frac{6\kappa^s + \mu^s}{a} + 6(1-f)(\kappa^m + 2\mu^m) \frac{\kappa^s \mu^s}{a^2} \right] \\ & + 42(1-f)\mu^i (\kappa^m + 2\mu^m) (3\kappa^i + 4\mu^i) \frac{6\kappa^s + \mu^s}{a} \end{aligned} \quad (4.33)$$

$$M = 57\kappa^i \mu^i + 48\kappa^i \mu^m + 4(\mu^i)^2 + 136\mu^i \mu^m \quad (4.34)$$

$$N = \mu^i - \mu^m + \frac{\mu^s - \kappa^s}{a} \quad (4.35)$$

Les inégalités (4.14) et (4.15) des modules effectifs de compressibilité et de cisaillement diffèrent de la borne inférieure standard d'Hashin-Shtrikman par l'expression du second terme

en raison de l'interface imparfaite cohérente introduite entre la matrice et les particules. La présence de l'interface se traduit dans les expressions (4.14) et (4.15) par la présence des modules élastiques  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  de l'interface et de la taille des particules sous la forme  $1/a$ . Et lorsque le rayon  $a$  des particules est suffisamment grand, l'effet d'interface devient négligeable et les inégalités (4.14) et (4.15) sont réduites aux expressions des bornes classiques d'Hashin-Shtrikman.

#### 4.4.2 Cas d'une distribution polydisperse

Dans le cas d'une distribution polydisperse, la fraction volumique devient fonction de la taille des renforts et est donnée par  $\int_0^{+\infty} f(a) da$  où  $f(a)$  désigne la fraction volumique de renforts de taille comprise entre  $a$  et  $a + da$ . Avec la dépendance de la fraction à la taille des renforts, l'expression du module de compressibilité est donnée par l'inégalité (4.20). L'intégration de zéro à l'infini permet de considérer toutes les tailles de renforts présentes dans le nanocomposite et conduit à [20].

$$K \geq \kappa^m + \frac{3 \int_0^{\infty} \frac{\kappa^p(a) - \kappa^m}{3\kappa^p(a) + 4\mu^m} f(a) da}{1 - 3 \int_0^{\infty} \frac{\kappa^p(a) - \kappa^m}{3\kappa^p(a) + 4\mu^m} f(a) da} (3\kappa^m + 4\mu^m) \quad (4.36)$$

avec

$$\kappa^p = \kappa^i + \frac{4\kappa^s}{3a} \quad (4.37)$$

#### 4.5 Extension du module de cisaillement à la polydispersité

En s'appuyant sur les résultats obtenus par Brisard et al [21] dans le cas monodisperse, on se propose ici d'établir également une borne du module de cisaillement dans le cas d'une distribution polydisperse. En effet, ces auteurs ont établi que :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \mathbf{E} : \langle \mathbf{C} \rangle : \mathbf{E} \geq & \frac{1}{2} \mathbf{E} : \mathbf{c}^m : \mathbf{E} + f \left( \bar{\boldsymbol{\tau}}^i + \frac{3}{a} \bar{\boldsymbol{\tau}}^s \right) : \mathbf{E} - \frac{f}{2|\Omega^p|} \int_{\mathbf{x} \in \Omega^p} \boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x}) : (\mathbf{c}^i - \mathbf{c}^m)^{-1} : \boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \\
 & - \frac{fa^2}{2|\Omega^p|} \int_{|\mathbf{n}|=1} \boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n}) : (\mathbf{c}_{3d}^s)^{-1} : \boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n}) d^2\mathbf{n} + \frac{f}{2|\Omega^p|} \int_{\mathbf{x} \in \Omega^p} \boldsymbol{\tau}^p(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\varepsilon}^p(\mathbf{x}) d^3\mathbf{x} \\
 & - f^2 \left( \bar{\boldsymbol{\tau}}^i + \frac{3}{a} \bar{\boldsymbol{\tau}}^s \right) : \mathbf{P}^{\text{sph}} : \left( \bar{\boldsymbol{\tau}}^i + \frac{3}{a} \bar{\boldsymbol{\tau}}^s \right)
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

La procédure développée consiste dans un premier temps à remplacer la fraction volumique par son expression dépendante du rayon  $a$  des particules :

$$\int_0^{+\infty} f(a) da \tag{4.39}$$

où  $f(a)$  est la fonction de distribution de taille de particules définie telle que  $f(a)da$  représente la fraction volumique de particules de taille comprise entre  $a$  et  $a + da$ .  $\int_0^{+\infty} f(a) da$

donne la fraction volumique totale de particules contenues dans le matériau. En remplaçant  $f$  par cette expression dans l'inégalité (4.22) et en intégrant par rapport au rayon des particules, on obtient :

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\mathbf{E}:\langle\mathbf{C}\rangle:\mathbf{E} &\geq \frac{1}{2}\mathbf{E}:\mathbf{c}^m:\mathbf{E} + \int_0^{+\infty} f(a)\left(\bar{\boldsymbol{\tau}}^i(a) + \frac{3}{a}\bar{\boldsymbol{\tau}}^s(a)\right):\mathbf{E}da \\
&\quad - \frac{1}{2|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{\mathbf{x}\in\Omega^p} f(a)\boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x},a):(\mathbf{c}^i - \mathbf{c}^m)^{-1}:\boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x},a)d^3\mathbf{x}da \\
&\quad - \frac{1}{2|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{|\mathbf{n}|=1} f(a)a^2\boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n},a):(\mathbf{c}_{3d}^s)^{-1}:\boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n},a)d^2\mathbf{n}da \\
&\quad + \frac{1}{2|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{\mathbf{x}\in\Omega^p} f(a)\boldsymbol{\tau}^p(\mathbf{x},a):\boldsymbol{\varepsilon}^p(\mathbf{x})d^3\mathbf{x}da \\
&\quad - \left[ \int_0^{+\infty} f(a)\left(\bar{\boldsymbol{\tau}}^i(a) + \frac{3}{a}\bar{\boldsymbol{\tau}}^s(a)\right)da \right]:\mathbf{P}^{\text{sph}}:\left[ \int_0^{+\infty} f(a)\left(\bar{\boldsymbol{\tau}}^i(a) + \frac{3}{a}\bar{\boldsymbol{\tau}}^s(a)\right)da \right]
\end{aligned} \tag{4.40}$$

Les expressions des différents termes du second membre de l'inégalité (4.24) sont également calculées à partir des résultats de Brisard et al [21] en monodisperse en remplaçant la fraction volumique par sa fonction de  $a$  et en intégrant de zéro à l'infini pour couvrir toutes les tailles de renforts pouvant être présentes dans le matériau. Pour ne pas alourdir la présentation ici, les résultats des calculs sont présentés dans l'annexe C. On aboutit ainsi à :

$$\frac{1}{2}\mathbf{E}:\langle\mathbf{C}\rangle:\mathbf{E} \geq \frac{1}{2}\mathbf{E}:\mathbf{c}^m:\mathbf{E} + \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} f(a)\left(\bar{\boldsymbol{\tau}}^i(a) + \frac{3}{a}\bar{\boldsymbol{\tau}}^s(a)\right):\mathbf{E}da + H[S(a),T(a),U(a),V(a)] \tag{4.25}$$

où l'on rappelle que  $\mathbf{E}$  représente le tenseur des déformations macroscopiques.  $H[S(a),T(a),U(a),V(a)]$  est une forme quadratique de  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$  qui après optimisation permet de déterminer les expressions des fonctions  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$ . On notera que les fonctions  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$  obtenues sont linéairement dépendantes de  $\bar{E}$ . Leurs expressions respectives sont données en Annexe C. L'insertion des expressions établies dans l'inégalité (4.25) permet de déterminer une borne inférieure de  $G$  :

$$\langle G \rangle \geq \mu^m + \int_0^{+\infty} f(a)\left[ (\mu^i - \mu^m)\left( S(a) - \frac{21}{5} \frac{T(a)}{1-2\nu^i} \right) + \frac{4}{5}\mu^i(U(a) + 6V(a)) \right] da \tag{4.26}$$

L'expression (4.26) obtenue généralise le module de cisaillement obtenu par Brisard et al (expression 4.15) dans le cas monodisperse à la distribution polydisperse des particules et est à

notre connaissance un nouveau résultat. La distribution des tailles est prise en compte au travers de la fonction de distribution dont l'intégrale de zéro à l'infini permet de couvrir toutes les tailles de particules et d'agrégats présents dans le nanocomposite. En outre, la substitution de  $f(a') \equiv f \cdot \delta(a' - a)$  dans l'inégalité (4.26) permet de retrouver l'expression (4.15) du cas monodisperse.

Dans la suite de ce travail, nous allons utiliser les expressions des modules élastiques du modèle et nos données expérimentales pour calculer et calibrer les modules élastiques de l'interface. Les paramètres de calibration  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  seront ensuite utilisés pour prédire les modules effectifs des nanocomposites qui seront comparés aux données expérimentales.

## 4.6 Calibration des propriétés de l'interface et prédiction des modules élastiques des nanocomposites : Cas monodisperse

Le modèle précédemment présenté permet de déterminer les modules élastiques (K et G) des nanocomposites en fonction de la taille des renforts sphériques. Cette détermination requiert non seulement les données des modules de compressibilité et de cisaillement de la matrice et des renforts, mais également celles des modules d'élasticité surfacique  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  caractérisant l'interface. Malheureusement, on ne dispose d'aucune mesure expérimentale des modules  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ . La méthodologie de calibration suivie a consisté à utiliser nos résultats expérimentaux du nanocomposite, obtenus au chapitre 3, pour déterminer les propriétés de l'interface pour toutes les tailles et fractions volumiques de particules. Avec ces propriétés de l'interface, nous procéderons à une prédiction des modules élastiques du nanocomposite pour toute taille de particules.

### 4.6.1 Expressions de $\kappa^s$ et $\mu^s$

Pour déterminer  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ , nous avons utilisé les expressions des modules effectifs (4.14 et 4.15). Les résultats sont présentés ci-dessous. Dans ces expressions, les modules élastiques de la matrice et des particules étant connus, en considérant les modules effectifs expérimentaux déterminés, les seules inconnues sont les modules d'élasticité surfaciques de l'interface.

$$\kappa^s = \frac{3a}{4} \left( \frac{(K - \kappa^m)(3f_v \kappa^m + 4\mu^m) - f_v \kappa^m (3\kappa^m + 4\mu^m)}{3(1 - f_v)(K - \kappa^m) + f_v (3\kappa^m + 4\mu^m)} - \kappa^i \right) \quad (4.27)$$

$$\mu^s = a \frac{X}{Y} \quad (4.28)$$

avec

$$X = \left( \begin{array}{l} 5f_v \mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) \left( \left( \mu^i - \mu^m - \frac{\kappa^s}{a} \right) M + 42\mu^i (3\kappa^i + 4\mu^i) \frac{\kappa^s}{a} \right) \\ - (G - \mu^m) \left[ \left( 5\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) + 6(1 - f_v)(\kappa^m + 2\mu^m) \left( \mu^i - \mu^m - \frac{\kappa^s}{a} \right) \right) M \right. \\ \left. + 48\mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i) (3\kappa^m + 4\mu^m) \frac{\kappa^s}{a} + 252\mu^i (1 - f_v)(\kappa^m + 2\mu^m) (3\kappa^i + 4\mu^i) \frac{\kappa^s}{a} \right] \end{array} \right) \quad (4.29)$$

$$Y = \begin{pmatrix} (G - \mu^m) \left[ 6(1 - f_v)(\kappa^m + 2\mu^m)M + 42(1 - f_v)\mu^i(\kappa^m + 2\mu^m)(3\kappa^i + 4\mu^i) \right. \\ \left. + 8(6\kappa^i + 17\mu^i) \left( \mu^m(3\kappa^m + 4\mu^m) + 6(1 - f_v)(\kappa^m + 2\mu^m)\frac{\kappa^s}{a} \right) \right] \\ -5f_v\mu^m(3\kappa^m + 4\mu^m) \left( M + 8(6\kappa^i + 17\mu^i)\frac{\kappa^s}{a} + 7\mu^i(3\kappa^i + 4\mu^i) \right) \end{pmatrix} \quad (4.30)$$

#### 4.6.2 Détermination de $\kappa^s$ et $\mu^s$ en fonction de la taille des particules

On prend appui sur (4.27) et (4.28) pour déterminer  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  pour différentes tailles de particules (15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm) et différentes fractions volumiques (2%, 4% et 6%) de particules. Le modules de Young et le coefficient de Poisson de la silice sont tirés de la littérature  $E^i = 70GPa$  ([132–135]) et  $\nu^i = 0,17$  ([151, 152]), ce qui donne un module de compressibilité de  $\kappa^i = 35,3535GPa$  et un module de cisaillement de  $\mu^i = 29,9145GPa$ . Les modules de compressibilité et de cisaillement de la matrice et des nanocomposites sont ceux déjà synthétisés dans le tableau 3.3 du chapitre 3. Les résultats obtenus par calibration des d'élasticité surfacique de l'interface sont consignés dans le tableau 4.1.

**Tableau 4.1 : Propriétés élastiques de l'interface ( $\kappa^s; \mu^s$ ) en fonction de la taille pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% (distribution monodisperse).**

$\kappa^s$ ( $10^{-12}$ N/mm)			
Taille (nm)	2%	4%	6%
15	-269538925360,4905	-226606017499,6843	-272871360565,086
25	-364775251143,95	-375840829723,39	-376332140431,137
60	-869531473198,131	-895386357179,9631	-896599635584,979
150	-2167464490684	-2218877868844	-2280218530531
500	-7206408892404	-7382404764428	-7566246477309
$\mu^s$ ( $10^{-12}$ N/mm)			
	2%	4%	6%
15	-539248309135,0095	-694610145696,4111	-564490409136,961
25	-1228166476207	-1187768510631	-1237775921211
60	-3005659543498	-3001965365581	-3048501180740
150	-7628068240756	-7704459798464	-7927565615229
500	-26144554483958	-26586191645842	-26511338866105

## Chapitre 4 : Modélisation micromécanique

Les  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  ainsi obtenus ont servi à tracer la variation des propriétés de l'interface en fonction de la taille des particules pour les différentes fractions volumiques. Les figures 4.1.a et 4.1.b présentent respectivement les variations de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6%. Elles montrent que  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  sont dépendants de la taille des particules. Ils augmentent quand la taille des particules diminue. Pour la fraction volumique de 2%, le module de cisaillement passe de  $-26144554483958.10^{-12}$  N/mm à  $-539248309135,0095.10^{-12}$  N/mm lorsque la taille des particules diminue de 500nm à 15nm. Il convient de rappeler que l'établissement de l'inégalité (4.12) a nécessité la positivité de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ . Le fait que cette condition de positivité ne soit pas respectée pour les modules obtenus, suggère d'interpréter ici les valeurs des modules macroscopiques comme des estimations des modules effectifs en fonction de la taille et non comme une borne.

On remarque également que  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  varient aussi avec la fraction volumique. Pour des particules de taille 500nm, le module de cisaillement surfacique est de  $-26144554483958.10^{-12}$  N/mm à 2% contre  $-26586191645842.10^{-12}$  N/mm à 4%. De même pour les particules de rayon 15nm, le module de cisaillement surfacique est de  $-532866916173,148.10^{-12}$  N/mm à 2% contre  $-695454291583,475.10^{-12}$  N/mm à 4%. Dans la mesure où la taille des particules est identique, on pourrait croire que les propriétés à l'interface seraient identiques, que la fraction volumique soit de 2% ou 4%. Mais nos résultats montrent que les propriétés de l'interface peuvent aussi varier avec la fraction volumique. Cette variation de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  avec la fraction volumique constitue une limitation du modèle dans la reproduction des données expérimentales. Mais dans le reste de ce document, nous allons supposer que les propriétés de l'interface sont dépendantes de la taille des particules et non-dépendantes de la fraction volumique.

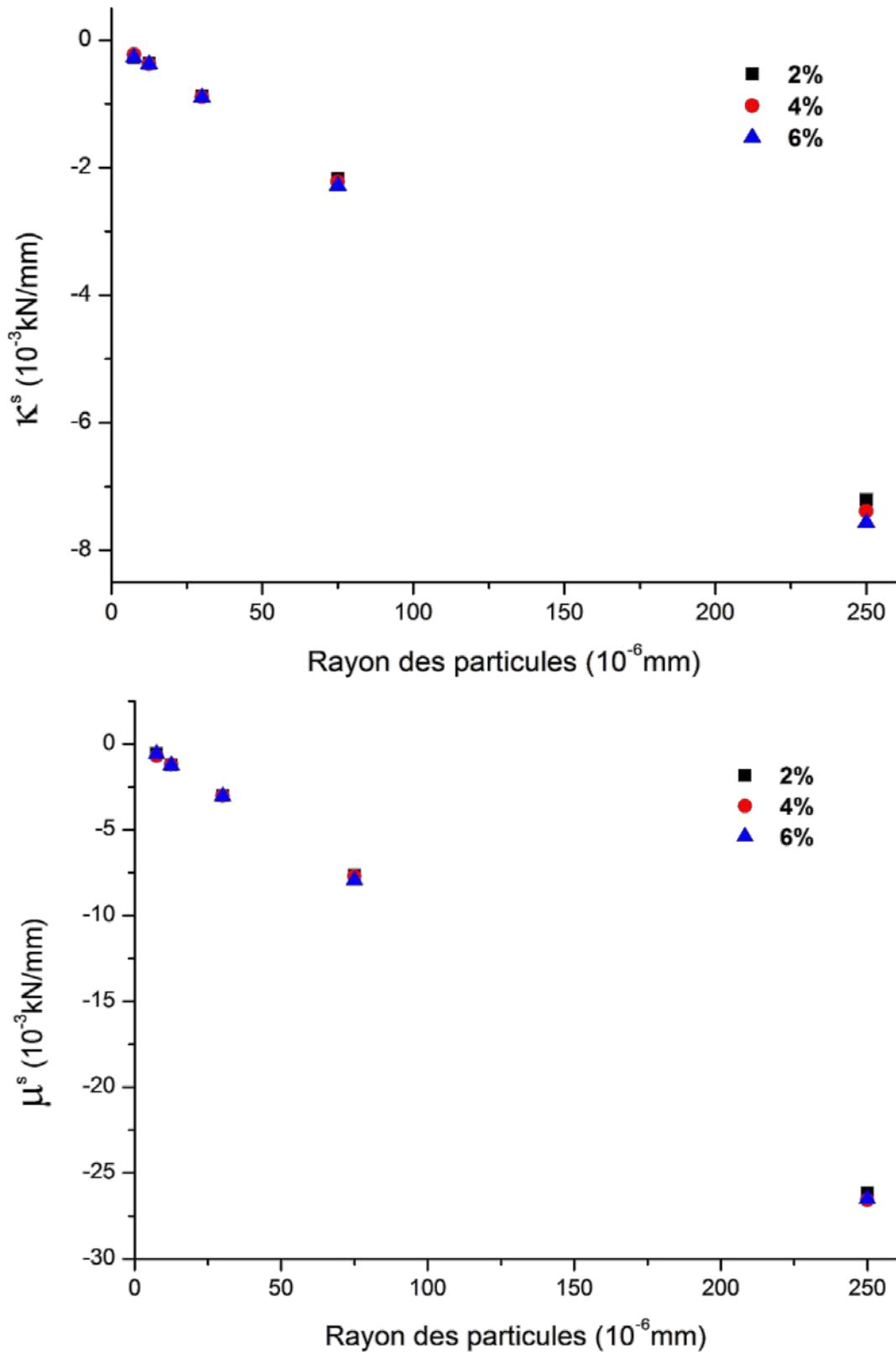


Figure 4.1 : Propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% pour une distribution monodisperse des tailles de particules.

### 4.7 Confrontation aux données expérimentales : cas monodisperse

Dans cette partie, les modules d'élasticité surfacique précédemment déterminés sont utilisés pour alimenter les inégalités (4.14) et (4.15), pour prédire les modules effectifs pour toutes les tailles de particules. Mais avant de commencer la prédiction, nous allons d'abord procéder à une vérification et validation de la méthode de calibration.

#### 4.7.1 Vérification de la calibration de $\kappa^s$ et $\mu^s$

Afin de vérifier les modules d'élasticité surfacique précédemment calibrés de l'interface pour les différentes tailles et fraction volumiques de particules, nous allons utiliser dans cette partie, les valeurs du tableau 4.1 pour calculer les modules effectifs. Ces modules seront comparés aux données expérimentales.

Sur les figures 4.2.(a-c) et 4.2.(d-f) sont respectivement présentés les modules normalisés de compressibilité et de cisaillement obtenus avec les modules élastiques de l'interface du tableau 4.1. Ces modules sont comparés aux données expérimentales. Sur ces graphes, "*exp*" et "*pred*" font respectivement référence aux données expérimentales et aux résultats de la prédiction. Comme on peut l'observer sur ces graphes, les modules d'élasticité surfacique de l'interface reproduisent bien les données expérimentales. Cette superposition des courbes du modèle à celles expérimentales nous permet de vérifier la cohérence de la calibration des propriétés de l'interface.

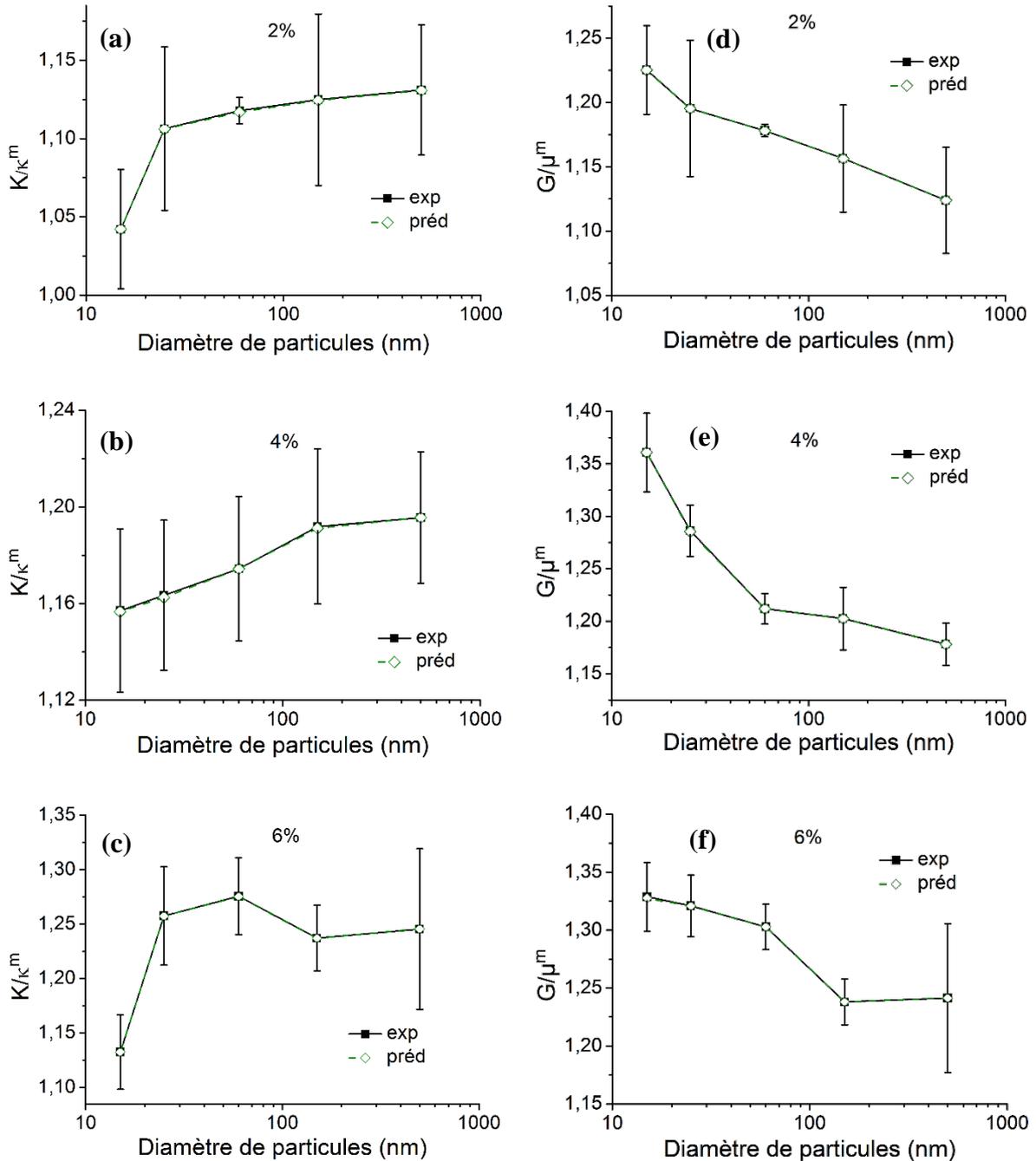


Figure 4.2 : Comparaison des prédictions taille par taille du modèle aux données expérimentales dans le cas d'une distribution monodisperse.

#### 4.7.2 Prédiction continue des modules élastiques des nanocomposites

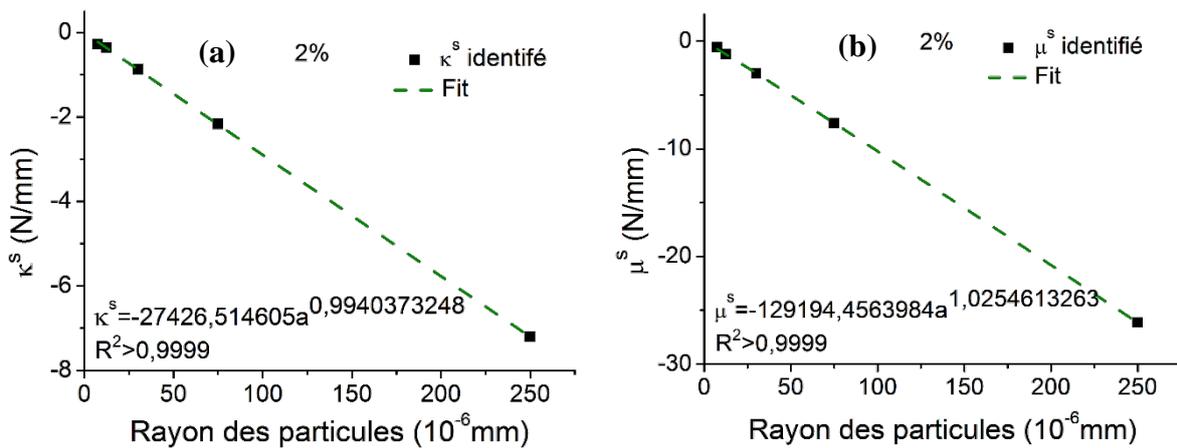
Les modules d'élasticité surfacique  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  précédemment calibrés ne permettent que de prédire ou d'estimer les modules effectifs des tailles (15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm) de particules pour lesquelles ils sont déterminés. La vérification de la calibration nous a montré que ces  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  reproduisent bien les données expérimentales. Ainsi, dans cette partie, nous

proposons d'estimer les modules effectifs des nanocomposites quelle que soit la taille des particules. Cette estimation nécessite la connaissance des modules d'élasticité surfacique pour toute taille de particules. Pour ce faire, nous allons utiliser les modules d'élasticité surfacique  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  de nos cinq tailles de particules (tableau 4.1) et les approcher par des fonctions à l'aide d'une régression linéaire afin d'obtenir des modules d'élasticité surfacique fonction de la taille des particules. Ces fonctions que nous noterons  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  seront introduites dans les inégalités (4.14) et (4.15) à la place des  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  pour des estimations des modules effectifs pour toute taille de particule. Cette estimation est appelée prédiction continue des modules élastiques des nanocomposites et est faite pour toutes les fractions volumiques.

Sur les figures 4.3.a et 4.3.b sont présentés les courbes de régression linéaire de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  pour la fraction volumique de 2%. Les fonctions  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  obtenues se présentent sous la forme  $y = b \cdot x^c$  où  $y$  représente le module d'élasticité surfacique,  $x$  est la variable (rayon des particules),  $b$  et  $c$  sont des paramètres à déterminer. Les fonctions  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  sont obtenues avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,9999.

$$\kappa_{2\%}^s(a) = -27426,514605a^{0,9940373248} \text{ et } \mu_{2\%}^s(a) = -137957,8621594a^{1,0313316592}$$

avec  $a$  le rayon des particules en mm et les modules d'élasticité surfacique en N/mm.



**Figure 4.3 : Approximation des propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour la fraction volumiques de 2% pour une distribution monodisperse des tailles de particules.**

Les modules d'élasticité surfacique de l'interface en fonction de la taille des particules ont également été déterminés pour les fractions volumiques de 4% et 6%. Les fonctions obtenues sont présentées ci-dessous :

$$\kappa_{4\%}^s(a) = -28731,2703796a^{0,9967068141} \text{ et } \mu_{4\%}^s(a) = -136457,7679701a^{1,0300505533}$$

$$\kappa_{6\%}^s(a) = -29481,9581779a^{0,996847546} \text{ et } \mu_{6\%}^s(a) = -118896,0429733a^{1,0137136428}$$

Les fonctions  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  obtenues pour les différentes fractions volumiques sont introduites dans les expressions (4.14) et (4.15) à la place de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  pour prédire les modules élastiques des nanocomposites. Les résultats de la prédiction avec ces fonctions continues sont comparés aux données expérimentales et sont présentés sur les figures 4.4. Les modules normalisés de compressibilité ( $K/\kappa^m$ ) en fonction de la taille des particules sont présentés sur les figures 4.4.(a-c) et les modules normalisés de cisaillement ( $G/\mu^m$ ) sont présentés sur les figures 4.4.(d-f). Sur ces figures, '*pred1*' fait référence aux estimations du modèle avec les fonctions continues  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$ .

Les graphes de la figure 4.4 montrent que l'utilisation des fonctions continues  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  dans les inégalités (4.14) et (4.15) donne des estimations de modules de compressibilité et de cisaillement assez proches des données expérimentales. L'écart maximal observé entre les estimations du modèle et les données expérimentales est de 5% à l'exception du module de compressibilité du nanocomposite 6%/15nm pour lequel l'écart est de 8%. Cet écart est lié à la précision de la régression linéaire des modules d'élasticité surfaciques de l'interface. Bien que le coefficient de détermination  $R^2$  soit supérieur à 0,9999. Pour les fractions volumiques de 2% et 4%, on remarque que les estimations du modèle arrivent à reproduire l'effet de taille avec un écart inférieur à 5% entre les estimations et les données expérimentales. Pour la fraction volumique de 6%, on remarque que les estimations du module de compressibilité s'écartent des données expérimentales pour les tailles de particules inférieures à 150nm. Cet écart est dû à la précision de la régression de modules d'élasticité surfacique aux petites tailles. Par exemple, à 6%/15nm, nous avons observé un écart de 18,5% entre  $\kappa^s$  du tableau 4.1 et celui de la fonction de régression. Les modules effectifs étant très sensibles aux valeurs des modules d'élasticité surfacique de l'interface, une variation de ces valeurs induit un décalage entre module effectifs expérimentaux et estimations.

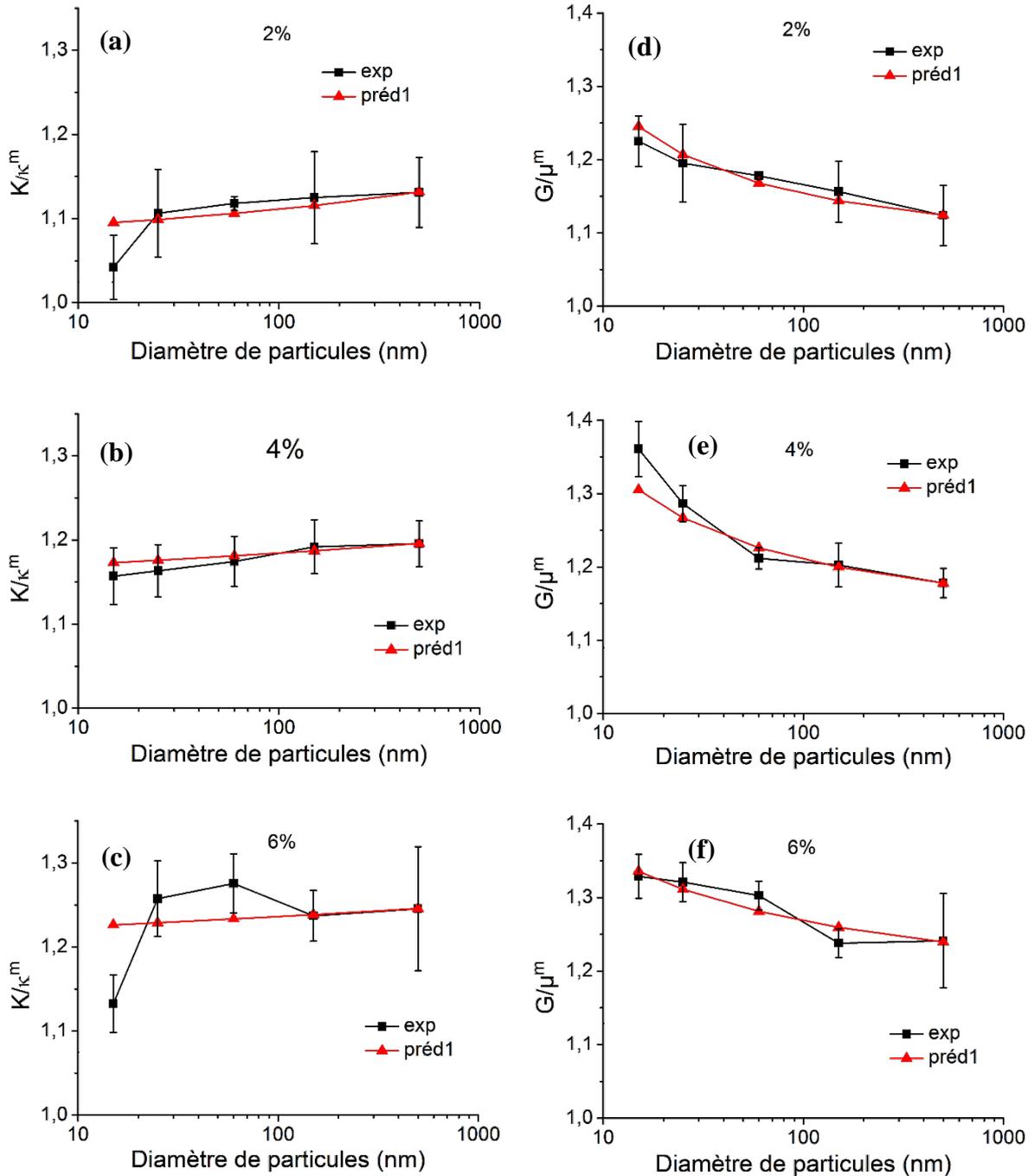


Figure 4.4 : Comparaison des estimations du modèle aux données expérimentales avec des  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  déterminés pour chaque fraction volumique.

## Chapitre 4 : Modélisation micromécanique

Avec l'hypothèse que les propriétés de l'interface ne dépendent pas de la fraction volumique, nous avons approximé  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  obtenus pour les différentes tailles et fractions volumiques de particules par une fonction. Le but de cette démarche est d'avoir des fonctions  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  globales pour prédire les modules élastiques du nanocomposite quelles que soient la taille et la fraction volumique. Les fonctions  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  ainsi obtenues sont présentées ci-dessous :

$$\kappa_{f_v}^s(a) = -28,5295077716a^{0,9958219979}$$

$$\mu_{f_v}^s(a) = -127,9361566281a^{1,0230323761}$$

Les fonctions  $\kappa_{f_v}^s(a)$  et  $\mu_{f_v}^s(a)$  sont utilisées pour prédire K et G quelles que soient la taille et la fraction volumique des particules (courbes ‘*pred2*’). Elles sont ensuite comparées aux données expérimentales et aux prédictions obtenues précédemment pour chaque fraction volumique. Les résultats sont présentés sur la figure 4.5. Hormis la fraction volumique de 4% où les résultats de la prédiction sont proches des données expérimentales, les prédictions des autres fractions volumiques 2% et 6% sont moins bonnes que les prédictions des figures 4.4. En plus de l'effet dû à la précision de la régression, ces nouvelles estimations subissent aussi l'hypothèse de la non-dépendance de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  à la fraction volumique.

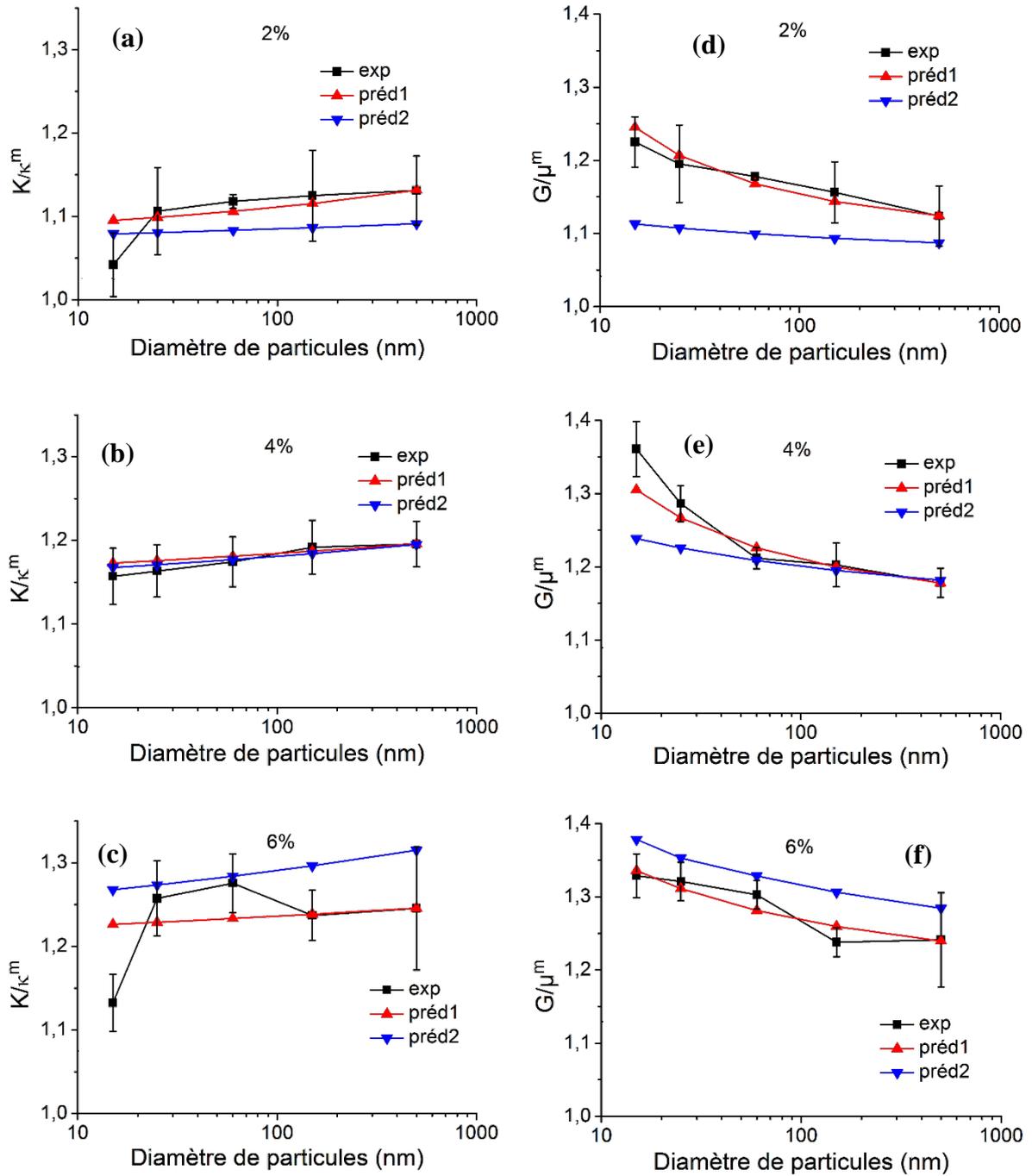


Figure 4.5 : Confrontation des prédictions continues du modèle aux données expérimentales et aux prédictions discrètes et continues par fraction volumique dans le cas d'une distribution monodisperse de la taille de particules.

## 4.8 Calibration des propriétés de l'interface et prédiction des modules élastiques des nanocomposites : Cas polydisperse

On se propose à présent de prendre en compte la polydispersité de la distribution de taille, pour évaluer dans quelle mesure elle influe sur les prédictions du modèle. A cette fin, on s'appuie sur l'inégalité (4.20) de Brisard et al [20] pour le module de compressibilité et sur l'inégalité (4.26) que nous avons établie pour le module de cisaillement.

### 4.8.1 Détermination des propriétés de l'interface

Ainsi, pour identifier  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  dans le cas de la distribution polydisperse, nous avons utilisé les inégalités (4.20) et (4.26). Dans ces inégalités, nous avons la fonction  $f(a)da$  qui définit la fraction volumique de particules de taille comprise entre  $a$  et  $a + da$ . La fonction de distribution de taille est obtenue à partir des observations faites au Microscope Electronique en Transmission (Figure 2.13 du chapitre 2). Sur la figure 4.6 est représenté l'histogramme des rayons de particules et agrégats présents dans le nanocomposite 4% 15nm. Pour fitter l'histogramme des tailles de particules, nous avons supposé une distribution log-normale [153] de la taille des particules et dont la fonction de densité est donnée par :

$$g(a) = \frac{A}{\sqrt{2\pi}wa} \exp\left(-\frac{(\ln(a/x_c))^2}{2w^2}\right) \text{ avec } \int_0^{+\infty} g(a) da = 1 \quad (4.31)$$

où  $A$  représente l'aire sous la courbe,  $w$  la largeur à mi-hauteur de la courbe,  $x_c$  la moyenne des rayons et  $a$  le rayon des particules.

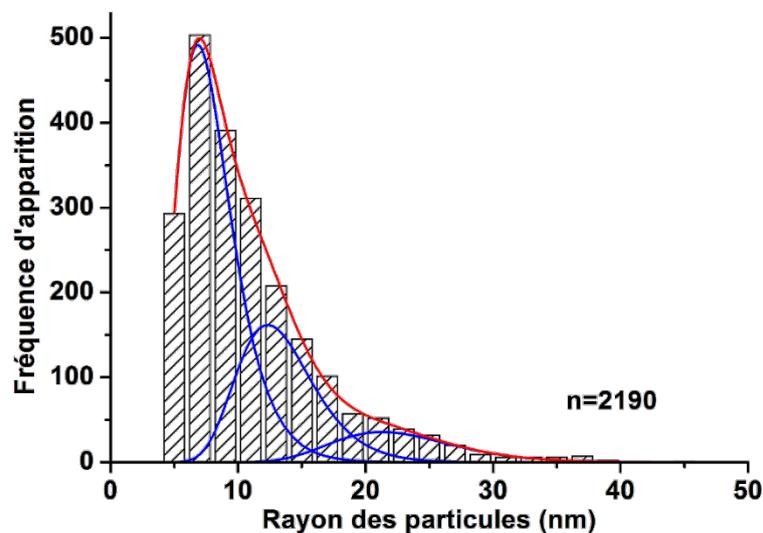


Figure 4.6 : Histogramme de distribution des rayons des particules et agrégats présents dans le nanocomposite 4% 15nm.

Dans le cas de la figure 4.6 où trois (3) courbes sont nécessaires pour fitter l'histogramme, la fonction de densité générale est donnée par la somme des différentes fonctions ayant servi à fitter chaque courbe. La fraction volumique  $f(a)$  est obtenue en multipliant la fonction de densité  $g(a)$  par la fraction volumique théorique  $f_v$  des particules et elle est donnée par :

$$f(a) = g(a) \cdot f_v \quad (4.33)$$

L'expression de la fraction volumique a été introduite dans les inégalités (4.20) et (4.26) et ensuite nous avons procédé à la détermination des  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  pour les différentes tailles et fractions volumiques de particules. Compte tenu de la complexité des inégalités (4.20) et (4.26), il n'est pas aisé de déterminer les expressions de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  comme nous l'avons fait dans le cas de la distribution monodisperse. Pour déterminer les  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ , nous avons utilisé le logiciel de calcul Matlab® et substitué les modules effectifs du modèle par les modules effectifs expérimentaux. Les propriétés de l'interface sont les solutions qui annuleraient les équations issues des inégalités (4.20) et (4.26). Sur la figure 4.7 est tracée la différence entre le module de compressibilité expérimental et les expressions à droite de l'inégalité (4.20) en fonction de  $\kappa^s$  pour le nanocomposite 4%/60nm.

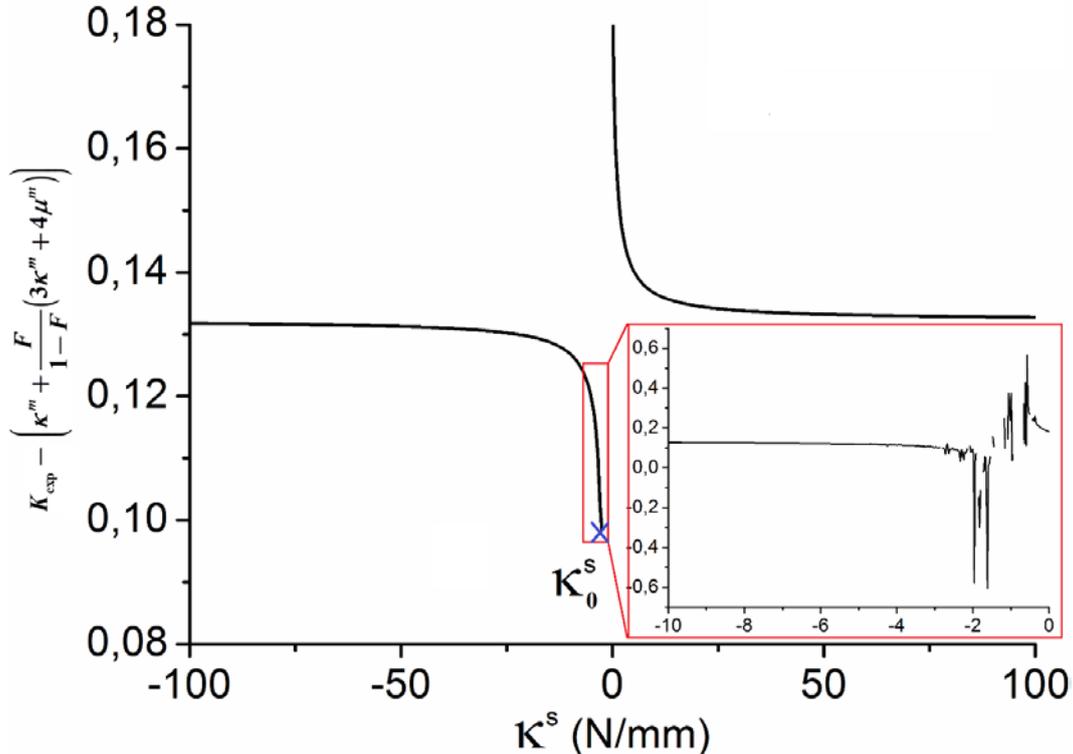


Figure 4.7 : Evolution de la différence entre les module de compressibilité expérimental et du modèle en fonction de  $\kappa^s$  pour le nanocomposite 4%/60nm.

## Chapitre 4 : Modélisation micromécanique

Il apparaît sur cette figure que, pour le nanocomposite 4%/60nm, la solution de l'équation reste inaccessible. Même, en réduisant le domaine de recherche pour se rapprocher au mieux de la solution (figure incrustée), on remarque une instabilité des résultats du calcul qui ne permet pas d'identifier clairement la solution. Toutefois ce calcul permet d'obtenir une valeur de  $\kappa^s$ , que nous notons  $\kappa_0^s$ , qui se rapproche de la solution. Pour approcher la solution, nous avons ensuite considéré  $\kappa_0^s$  comme valeur initiale de la solution dans une routine itérative écrite sous Matlab®. Cette démarche a également été utilisée pour déterminer  $\mu^s$  pour les différentes tailles et fractions volumiques de particules. Les valeurs de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  obtenues sont consignées dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2 : Propriétés élastiques de l'interface ( $\kappa^s, \mu^s$ ) en fonction de la taille pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% (distribution polydisperse).**

$\kappa^s$ ( $10^{-12}$ N/mm)			
Taille (nm)	2%	4%	6%
<b>15</b>	-186965327478,8973	230946882217,1007	-182351421279,0525
<b>25</b>	-746571363018,4607	756641117341,386	2675330255522,31
<b>60</b>	-2073409024905	-8756945329623,86	-5942913164216,82
<b>150</b>	-4999377573729	-10599533779297,1	1260336189332,76
<b>500</b>	-9459544608710	-14964152563469,5	8027299614959,76
$\mu^s$ ( $10^{-12}$ N/mm)			
	2%	4%	6%
<b>15</b>	--	-357850638493,3826	-890956800209,0367
<b>25</b>	-637405982493,7850	-461900272955,5167	-922709721849,8056
<b>60</b>	-2145664609643	-2620953409762	-2596343658769
<b>150</b>	-4674364896152	-9699769053117,79	-7852193995381
<b>500</b>	-19861431870669,7	-33421051349661,5	-17287094495700,8

Sur les figures 4.8 sont représentés les modules élastiques  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  de l'interface en fonction de la taille des particules pour les différentes fractions volumiques. Avec la polydispersité, les valeurs des modules élastiques de l'interface sont plus dispersées comparé au cas monodisperse et ne sont plus négatives pour toutes les tailles de particules comme ce fut le cas pour la distribution monodisperse. Cependant, dans les cas où nous avons obtenu des

valeurs positives, elles ne le sont pas pour les deux modules. Ainsi on remarque que même en tenant compte de la polydispersité, l'inégalité (4.13) n'est pas vérifiée.

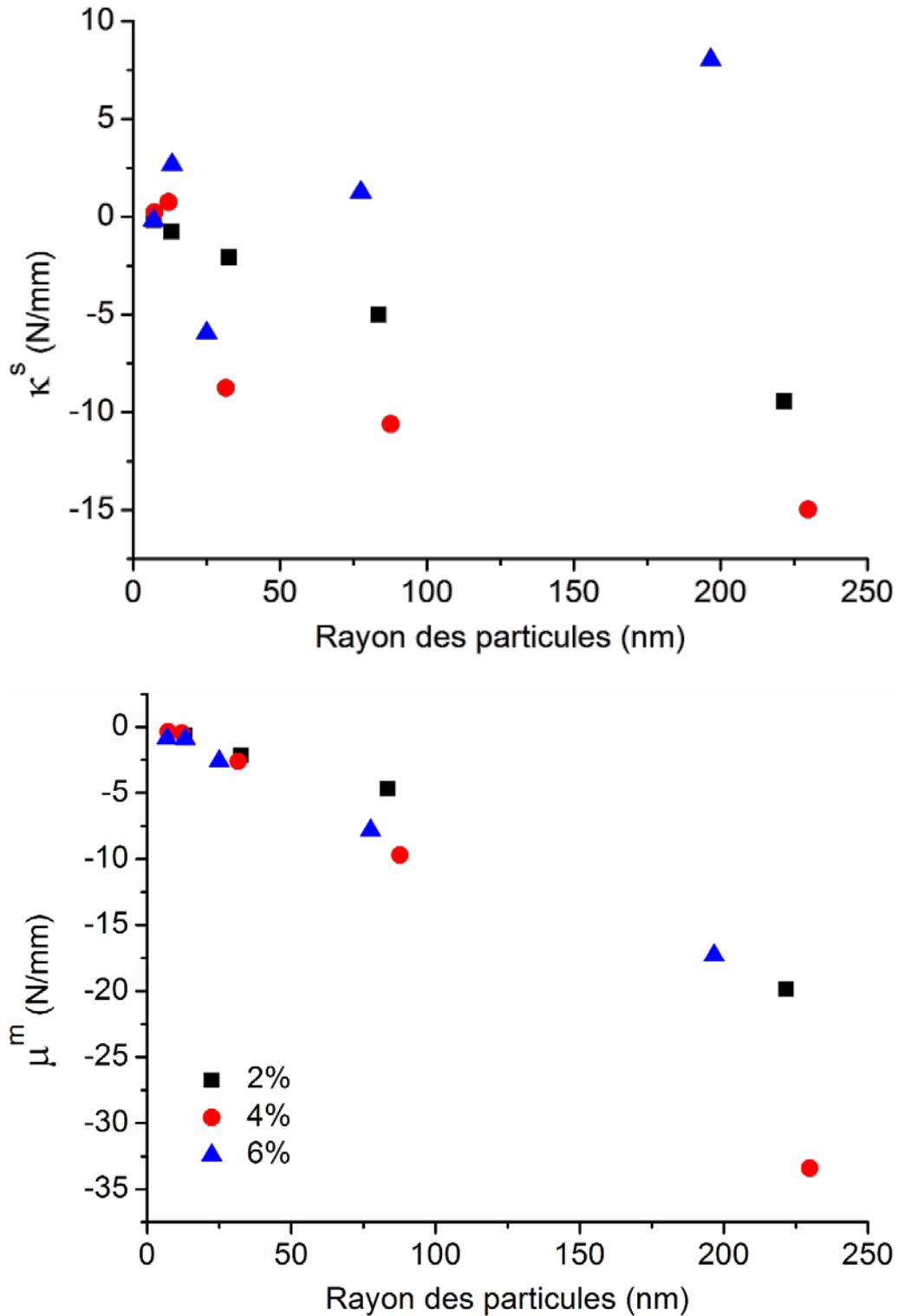


Figure 4.8 : Propriétés élastiques de l'interface (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour les fractions volumiques de 2%, 4% et 6% pour une distribution polydispense des tailles de particules.

4.8.2 Vérification de la calibration de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$

Compte tenu des approximations faites dans la détermination des modules d'élasticité surfaciques de l'interface, nous avons utilisé les  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  déterminés pour calculer les modules effectifs des nanocomposites puis comparé aux données expérimentales (figure 4.9) pour une vérification de la précision des calculs.

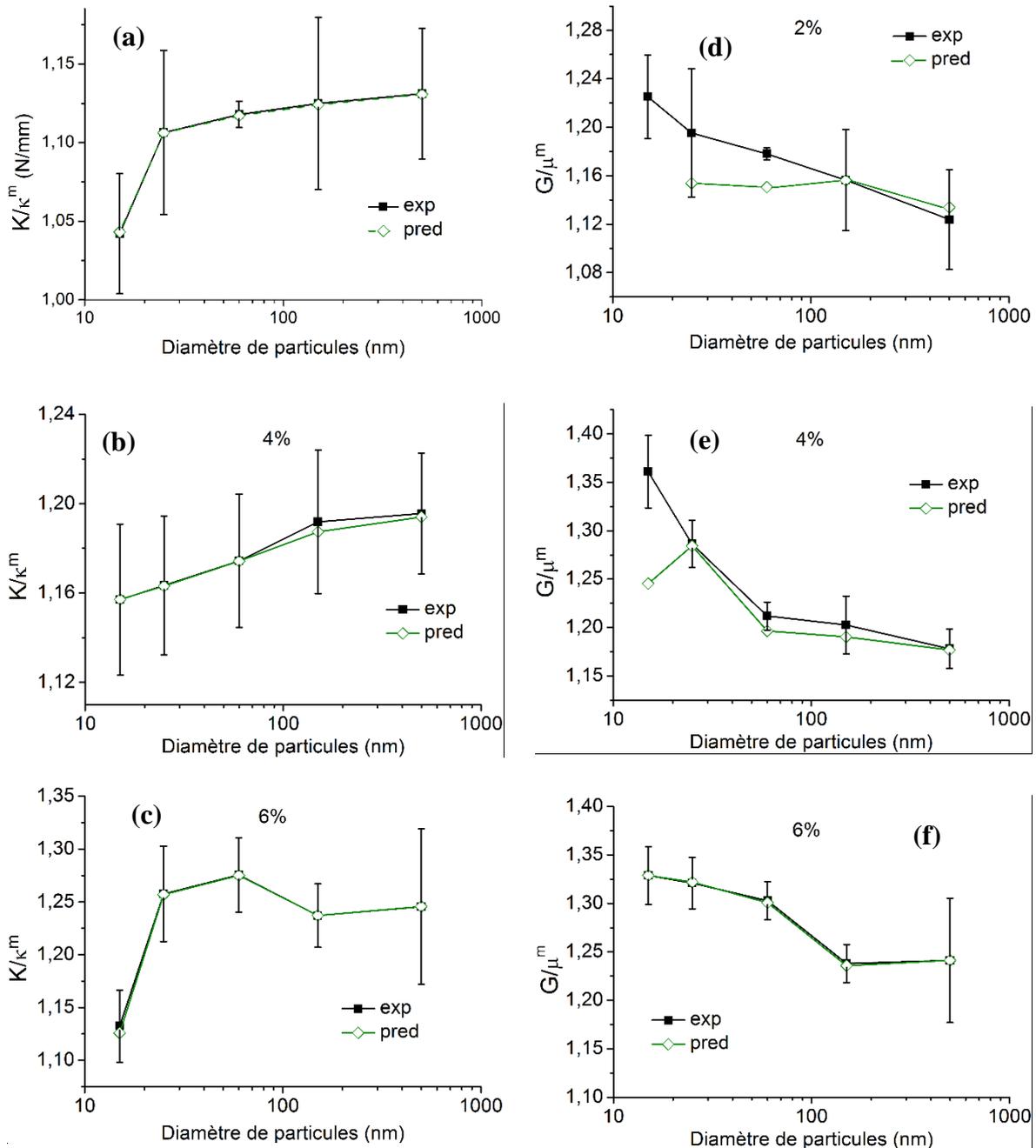


Figure 4.9 : Comparaison des prédictions taille par taille du modèle aux données expérimentales dans le cas d'une distribution polydisperse.

Ces graphes montrent que les résultats des calculs se rapprochent bien des données expérimentales sauf pour le module de cisaillement de la fraction volumique de 2%. A

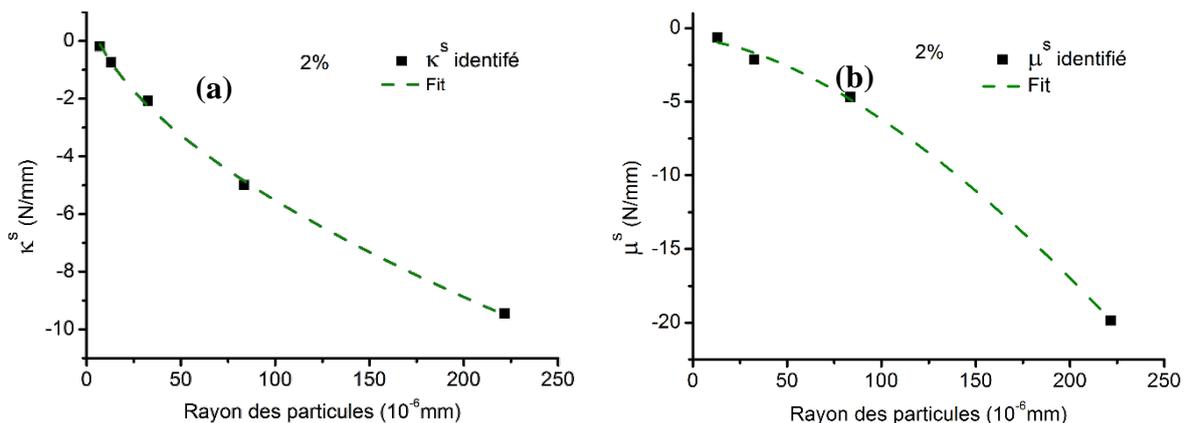
2%15nm, les calculs ont divergé et n'ont pas de déterminer  $\mu^s$ . On remarque également que l'approximation du module de cisaillement à 4%15nm n'est pas bonne. Toutefois, on peut remarquer que les  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  obtenus avec la démarche ont permis d'approximer 87% des données expérimentales. Bien que la calibration de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  permette de reproduire les données expérimentales pour la plupart des tailles de particules et fraction volumique, on peut remarquer que les valeurs de  $\kappa^s$  des fractions volumiques de 4% et 6% sont dispersées. Cette dispersion des valeurs ne permet pas de les approximer avec une bonne précision. Comme montré dans la partie monodisperse, les modules effectifs sont très sensibles à la précision de la fonction d'approximation. On peut aussi remarquer dans l'inégalité (4.26) que le calcul du module de cisaillement effectif nécessite la connaissance de la valeur de  $\kappa^s$ . Pour les raisons évoquées, la prédiction continue n'a été faite que pour la fraction volumique de 2% pour laquelle les modules d'élasticité de l'interface semblent suivre une loi puissance ou exponentielle.

#### 4.8.3 Prédiction continue des modules élastiques des nanocomposite

Les  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  obtenues à 2% ont été respectivement approximés par des fonctions exponentielle et puissance (Figure 4.10). Les fonctions obtenues sont présentées ci-dessous :

$$\kappa_{2\%}^s(a) = -0,12637334863 + 0,0129763922689 \exp(-6347,091256039a) \text{ avec } R^2 = 0,9998$$

$$\mu_{2\%}^s(a) = -0,7439449654 - 11288579,779a^{1,5793909183} \text{ avec } R^2 = 0,9954$$



**Figure 4.10 : Approximation de (a)  $\kappa^s$  et (b)  $\mu^s$  en fonction du rayon des particules pour la fraction volumiques de 2% pour une distribution polydisperse.**

Ces fonctions sont introduites dans les inégalités (4.20) et (4.26) à la place de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ . La figure 4.11 présente les résultats des estimations comparés aux données expérimentales. On

remarque les estimations du modèle sont assez proches des données expérimentales. L'écart entre données expérimentales et estimation est dû à la précision de la régressions de  $\kappa^s$  et  $\mu^s$ .

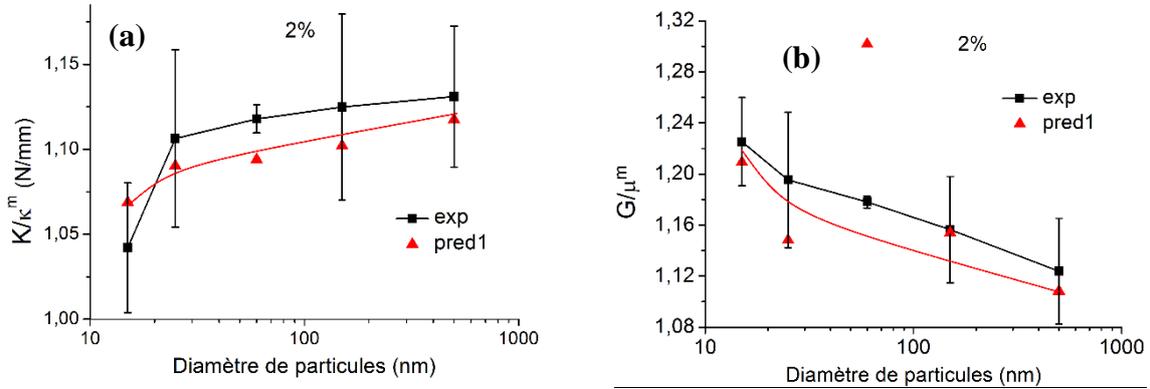


Figure 4.11 : Comparaison des estimations du modèle aux données expérimentales avec des  $\kappa^s(a)$  et  $\mu^s(a)$  obtenus à 2%.

Sur la figure 4.12 s ont comparées les estimations continues des distributions monodisperse et polydisperse aux données expérimentales à 2%. Comme on peut le remarquer, les estimations des deux distributions (monodisperse et polydisperse) sont proches des données expérimentales. Bien que l'écart entre les estimations de la distribution polydisperse et les données expérimentales soit plus élevé que l'écart observé pour la distribution monodisperse, la prise en compte de la distribution des tailles de particules permet de suivre l'évolution des modules élastiques aux petites tailles de particules. Ce qui n'est pas le cas pour la distribution monodisperse.

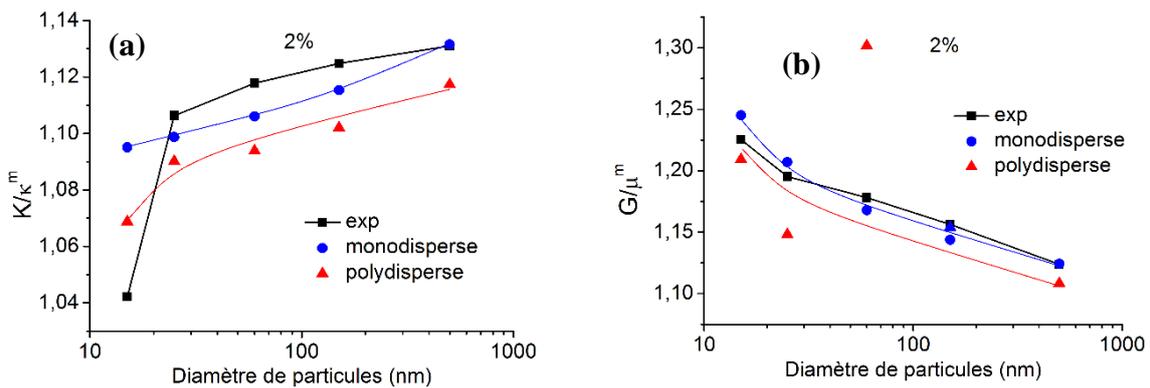


Figure 4.12 : Comparaison des estimations continues des distributions monodisperse et polydisperse aux données expérimentales à 2%.

### Conclusion

Le modèle de Brisard et *al* [20, 21] propose d'étendre la borne inférieure de Hashin-Shtrikman aux nanocomposites pour rendre compte de l'effet de taille sur leurs modules élastiques. Ils ont proposé cette extension aux distributions monodisperse et polydisperse pour le module de compressibilité ; et à une distribution monodisperse pour le module de cisaillement. Nous nous sommes appuyés sur leurs résultats du module de cisaillement pour proposer une extension à la distribution polydisperse.

Pour les deux types de distribution, les calculs faits avec les modèles et nos données expérimentales ont montré que les modules élastiques de l'interface sont négatifs. Les valeurs négatives des modules d'élasticité de l'interface ne permettent pas au modèle de conserver son statut de borne. Toutefois, ces résultats ont montré que les modules élastiques de l'interface sont fonctions de la taille des particules. Ils ont également montré une certaine variation des modules élastiques de l'interface en fonction de la fraction volumique.

Les estimations des modules élastiques, faites avec l'hypothèse que les modules élastiques de l'interface ne dépendent que la taille des particules, sont plutôt proches des données expérimentales. Les prédictions ont montré que la prise en compte de la distribution de tailles des particules permet d'améliorer les estimations du modèle surtout aux petites tailles où on a observé une variation des modules.

L'enjeu de la modélisation avec prise en compte de l'effet de taille réside dans une meilleure connaissance des mécanismes liés à l'origine de l'effet de taille et les moyens nécessaires pour les quantifier. En effet, il manque à l'heure actuelle des informations sur l'effet de taille pour mener à bien les prédictions.

## Conclusions générales & Perspectives

### Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était de mettre en évidence par une démarche expérimentale l'effet de taille des nanoparticules sur les propriétés macroscopiques de polymère nanorenforcé, et de rendre compte de cet effet sur les propriétés macroscopiques par un modèle micromécanique. Afin de comprendre et de mettre en évidence l'effet de taille sur les propriétés macroscopiques, les nanocomposites ont d'une part été observés par différentes techniques à différentes échelles pour une caractérisation multi-échelles de leur microstructure, et d'autre part soumis à des tests mécaniques et thermiques en fonction de la taille des particules et ce pour différentes fractions volumiques. Les caractérisations morphologiques, mécaniques et thermiques ont permis de lier les propriétés macroscopiques mesurées à la microstructure. Les paramètres microstructuraux ont ensuite été utilisés dans un modèle micromécanique pour une prédiction multi-échelles des propriétés mécaniques macroscopiques. Le modèle utilisé a pour objectif de rendre compte de l'effet de taille et de prendre en compte l'état de distribution des nanoparticules dans la matrice.

Pour mener à bien ce travail, des choix de la matrice et des nanocharges, pour mettre en évidence l'effet de taille, ont été faits. Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été utilisé pour la matrice et les nanocharges sont des particules sphériques de silice de différentes tailles : 15nm, 25nm, 60nm, 150nm et 500nm. La structure amorphe du PMMA a permis d'éviter tout effet de cristallisation de la matrice en présence des nanocharges. Le choix de particules sphériques permet de ne pas avoir de variations dans les paramètres liés aux nanocharges, excepté leur taille. Avec ces choix, les nanocomposites ont été fabriqués en combinant les procédés de mélange en solution et par voie fondue. La combinaison des procédés a été utilisée pour la fabrication des éprouvettes de la matrice et des nanocomposites afin d'éviter tout effet du procédé de mise en œuvre sur leurs propriétés.

Afin de caractériser l'effet de taille sur la microstructure des nanocomposites, une démarche d'observations multi-échelles a été mise en place. Le Microscope Electronique en Transmission (MET) a permis de mesurer les distances interparticulaires en fonction de la taille des particules, et la taille des agrégats. Il a également permis d'avoir l'état de distribution des particules et des agrégats. Les observations ont montré que l'état de distribution se dégrade avec la diminution des particules. Les particules de grosses tailles (150nm et 500nm) sont mieux dispersées que les petites tailles où les particules ont tendance à s'agglomérer. Elles ont révélé

une taille critique comprise entre 60nm et 150nm en dessous de laquelle l'agglomération devient plus importante. Toutefois les agrégats observés sont souvent des doublets ou des triplets des tailles initiales. Ces observations permettent non seulement de montrer la compatibilité entre la matrice et les nanocharges choisies mais aussi des difficultés liées à la dispersion des nanocharges. Les distances interparticulaires diminuent avec la diminution de la taille des particules.

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) grâce à sa résolution (jusqu'à 1,4Å) a permis de déterminer les distances entre les chaînes (intermoléculaires) et au sein des chaînes (intramoléculaires) en fonction de la taille des particules. Les observations WAXS ont révélé une diminution des distances intermoléculaires et un changement de conformation des groupements secondaires [26] avec la diminution de la taille des particules. On en déduit que la conformation moléculaire est aussi affectée par la taille des particules. Compte tenu de la distance réduite entre les particules aux petites tailles, les chaînes de la matrice disposent de moins d'espace pour leur mobilité et se retrouvent ainsi confinées. Ainsi en diminuant la taille des particules de 500nm à 15nm à une fraction volumique constante de 4%, la distance intermoléculaire est réduite de 12%. La combinaison des deux techniques d'observation a permis de montrer que l'effet de taille se manifeste à toutes les échelles observables des matériaux.

Pour lier les observations de la microstructure aux propriétés macroscopiques, des essais thermiques et mécaniques ont été réalisés en fonction de la taille. Une dépendance des propriétés thermiques telles que les températures de transition vitreuse et de dégradation à la taille des particules a été observée. L'effet de taille sur la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) a été caractérisée par trois différentes techniques : deux techniques à l'échelle macroscopique (DSC et DMA) et une technique à l'échelle moléculaire (DSC couplée au WAXS en température (DSC *in situ*)). Les essais à l'échelle macroscopique donnent la réponse ( $T_g$ ) de la matrice contenue dans le nanocomposite. Cette  $T_g$  est déterminée à partir de l'évolution de la distance intermoléculaire en fonction de la température. La caractérisation thermique des nanocomposites a montré que la température de transition vitreuse augmente avec la diminution de la taille des particules. La transition vitreuse est un mouvement d'ensemble des chaînes de la matrice. Une réduction des distances entre particules réduit la mobilité de la matrice et retarde ainsi la mobilité collective des chaînes. La zone de transition est alors décalée vers des températures élevées. Au final, la diminution de la taille des particules fait augmenter la température de transition vitreuse comme nous l'avons observé au chapitre 2. A 4% de

particules en volume, la  $T_g$  augmente de 3% en DSC, 5% en DMA et 6% en DSC-WAXS lorsque la taille diminue de 500nm à 15nm. L'effet de taille est évidemment lié à la distribution des particules. Plus elles sont bien dispersées, plus important serait l'effet observé et vice versa. De plus la caractérisation de la matrice à l'échelle moléculaire a révélé une nouvelle température de transition qui n'est visible qu'en présence des particules et plus particulièrement celles de petites tailles. Cette nouvelle transition qui est supérieure à celle de la transition vitreuse confirme la présence de chaînes confinées dont la mobilité commence à des températures élevées. Hormis les nanocomposites 2%/15nm, cette nouvelle transition n'a pas été observée à 2%. Il en est de même aussi à 4%/500nm où la réduction des distances intermoléculaires ne serait pas assez conséquente pour induire un confinement. La température de la nouvelle transition augmente aussi avec la diminution de la taille. Elle est de 114°C à 4%/150nm et de 122°C à 4%/15nm, soit un gain de 7%.

Un effet similaire a été observé sur les propriétés mécaniques élastiques et viscoélastiques. L'effet de taille des particules sur les propriétés élastiques macroscopiques a été mesuré par des essais de traction instrumentés. Les modules de Young des nanocomposites sont supérieurs à celui de la matrice vierge. Cette augmentation est due à l'effet renforçant qu'apporte la silice par sa rigidité et à l'effet de taille. En effet, le module de Young de 70GPa de la silice comparé à 3GPa du PMMA permet d'augmenter le module de Young du matériau résultant du mélange des deux. L'instrumentation des essais de traction a permis de déterminer les coefficients de Poisson des nanocomposites et de calculer les modules de cisaillement et de compressibilité en fonction de la taille des particules. Une diminution du coefficient de Poisson avec la diminution de la taille des particules a été observée. Et tout comme le module Young, l'effet de taille sur le module de cisaillement se fait par une augmentation. L'effet inverse est observé sur le module de compressibilité.

Les propriétés viscoélastiques  $E'$  et  $E''$  ont également montré une dépendance à la taille des particules, même en température. La caractérisation de ces propriétés en température en fonction de la taille des particules a été réalisée par analyse mécanique dynamique à une fréquence de 1Hz. Ces essais ont montré une augmentation du module de conservation  $E'$  avec la diminution de la taille des particules et ce sur la plage de température étudiée. Sur le module de dissipation  $E''$ , l'effet de taille se traduit par un décalage de son maximum vers de températures élevées et une augmentation de ce maximum. L'effet de taille est aussi effectif sur les propriétés viscoélastiques et est conservé en température que ce soit en dessous ou au-dessus de la température de transition vitreuse.

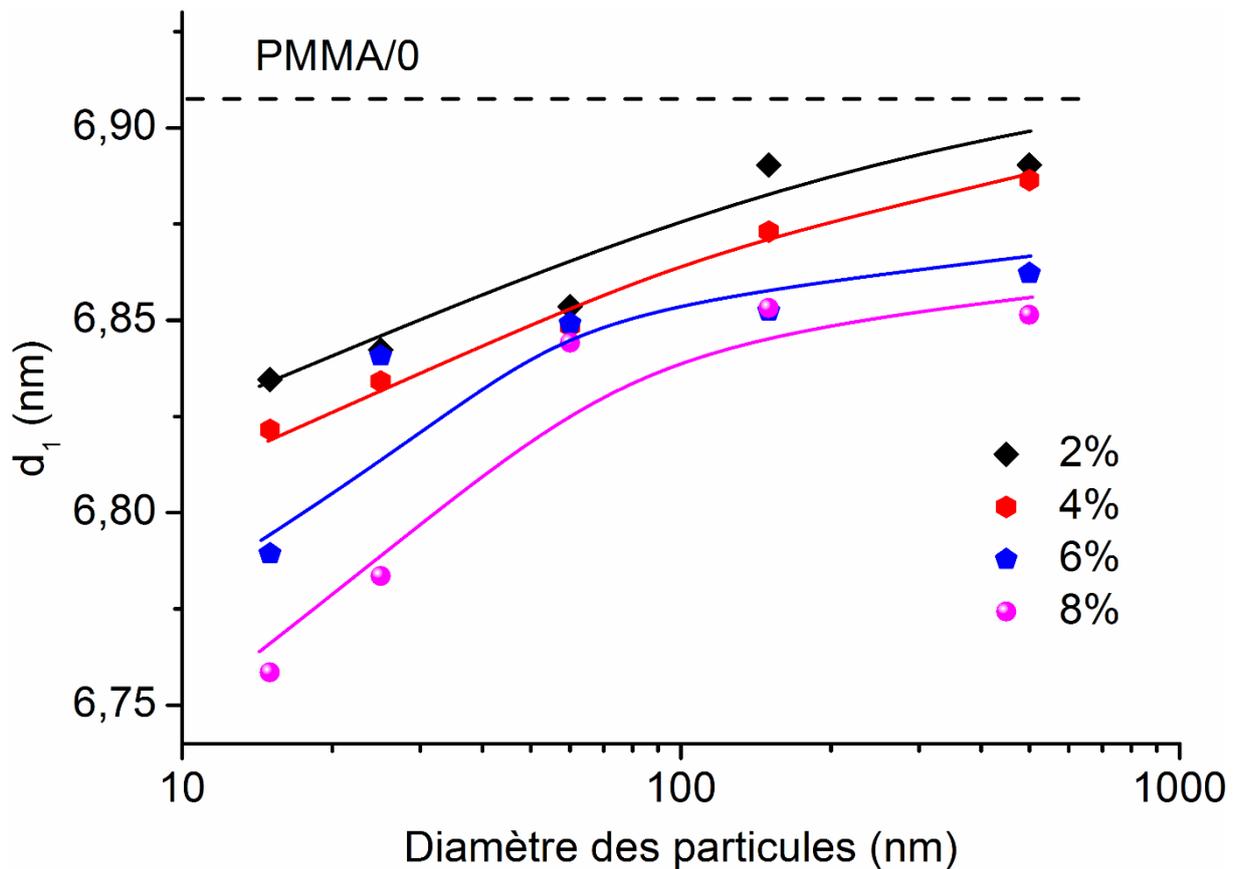
Le modèle utilisé dans ce travail propose d'établir la borne inférieure de Hashin-Shtrikman des nanocomposites en rendant compte de l'effet de taille à travers l'interface. Nos résultats ont montré que la condition nécessaire  $0 \leq \kappa^s \leq 3\mu^s$  pour conserver le statut de borne n'est pas respectée avec l'utilisation de nos données expérimentales. En effet, à partir de nos données expérimentales, nous avons obtenus des  $\kappa^s$  et  $\mu^s$  négatifs. Les modules élastiques de l'interface ont montré une dépendance à la taille et aux fractions volumiques de particules. Les estimations du modèle pour les distributions monodisperse et polydisperse ont donné des modules effectifs proches des données expérimentales. Cependant, les prédictions de la distribution monodisperse n'a pas permis d'obtenir de bonnes estimations aux faibles tailles de particules où la variation des modules effectifs se font d'une manière assez rapide. Ce qui a augmenté l'écart entre estimation et données expérimentales. La prise en compte de la distribution de particules a permis de réduire l'écart entre estimations et données expérimentales.

## Perspectives

Le travail présenté dans les précédents chapitres a pour objectif de mettre en évidence l'effet de taille, de comprendre les différents mécanismes par lesquels la taille des nanocharges affecte les propriétés des nanocomposites et de rendre compte de cet effet à l'aide d'un modèle analytique. Les différentes techniques et approches mises en place ont permis d'observer macroscopiquement et de quantifier l'effet de la variation de la taille des particules sur les propriétés élastiques et viscoélastiques des nanocomposites.

A l'échelle macroscopique, les observations faites au microscope électronique en transmission (MET) ont montré que les particules de petites tailles sont moins bien dispersées que les grosses particules. La dispersion des particules de petites tailles est un problème récurrent dans la mise en œuvre des nanocomposites. Une bonne dispersion des particules de petites tailles pourrait améliorer davantage les propriétés des nanocomposites. Une technique souvent utilisée dans la littérature est l'utilisation d'agent dispersant favorisant la bonne dispersion des particules. L'inconvénient de son utilisation dans le cadre de notre travail est l'effet qu'elle pourrait induire sur les propriétés des matériaux. Cet effet n'étant pas quantifier, il nous serait difficile voire impossible de démêler l'effet de taille de l'effet de l'agent dispersant. Une thèse sur des techniques de fonctionnalisation des particules est actuellement en cours au sein du laboratoire. Elle devrait permettre à terme de bien disperser les particules en les fonctionnalisant avec des chaînes de la matrice et d'éviter ainsi l'effet de l'agent dispersant.

Les études menées à l'échelle nanométrique par la diffraction des rayons X aux grands angles ont également fourni des informations relatives à la variation de la taille des particules comme nous l'avons montré au chapitre 2. Ces études ont montré que les espacements intermoléculaires de la matrice changent avec la variation de la taille des particules (Figure P.1). Ces changements de conformation pourraient entraîner une modification des propriétés mécaniques de la matrice. Cette modification pourrait être à l'origine du décalage entre la prédiction du modèle et les propriétés mesurées. Il serait important de quantifier alors l'effet de taille sur les propriétés de la matrice in-situ.



**P.1 : Evolution des distances intermoléculaires dans les nanocomposites en fonction de la taille des particules pour différentes fractions volumiques.**

La mesure des propriétés élastiques de la matrice présente dans le nanocomposite n'est pas aisée. Pour répondre à la question d'une possible modification des propriétés élastiques de la matrice, nous avons adapté une technique expérimental qui permet de mesurer des réponses élastiques de la phase amorphe contenue dans un polymère semi-cristallin [154–157]. Nous avons utilisé cette technique pour avoir des réponses élastiques de la matrice contenue dans les nanocomposites en fonction de la taille des particules. L'essai consiste à placer l'échantillon dans un récipient contenant un solvant (eau) afin d'obtenir une saturation complète de la matrice. L'échantillon est pesé avant l'immersion dans le solvant et par la suite de façon journalière. La température du solvant est mesurée tout au long de l'immersion et est de 20°C. Après saturation, l'éprouvette est nettoyée avec du papier doux puis placée dans une machine de traction avec déformation imposée nulle. Sous l'effet du temps, les molécules du solvant présentes dans le matériau sont rejetées et une force induite par le retour à l'équilibre de la matrice est enregistrée puis comparée aux forces induites dans d'autres éprouvettes. Cet essai a été réalisé sur la matrice et les nanocomposites à 4% et différentes tailles. Les éprouvettes ont une forme haltère de zone utile de 30mm, de largeur 5mm et d'épaisseur 1,5mm. Une description plus détaillée de ce protocole est présentée dans l'annexe D.

La force enregistrée est divisée par la section de l'éprouvette pour calculer la contrainte induite. Le taux d'absorption d'eau varie d'un nanocomposite à un autre. Afin de comparer les contraintes induites dans les différents nanocomposites, nous avons divisé la contrainte induite par la masse d'eau rejetée. Sur la figure P.2 sont présentées les courbes de contrainte induite divisée par la masse d'eau rejetée en fonction du temps d'essai pour la matrice et les nanocomposites PMMA/4%. La contrainte induite dans la matrice vierge est inférieure aux contraintes induites dans les nanocomposites. Et cette contrainte augmente au fur et à mesure que la taille des particules diminue. L'augmentation de cette contrainte avec la diminution de la taille des particules serait due à une microstructure plus compacte qui ralentirait la migration des molécules d'eau. Sur la figure on peut aussi remarquer que les courbes des nanocomposites peuvent être séparées en deux groupes. Un premier groupe constitué des courbes des nanocomposites PMMA/4%/500nm, PMMA/4%/150nm et PMMA/4%/60nm et un second groupe composé des courbes de PMMA/4%/25nm et PMMA/4%/15nm. L'écart entre les courbes du second groupe et le premier groupe montre que la microstructure serait plus compacte avec des particules de diamètres inférieurs à 25nm.

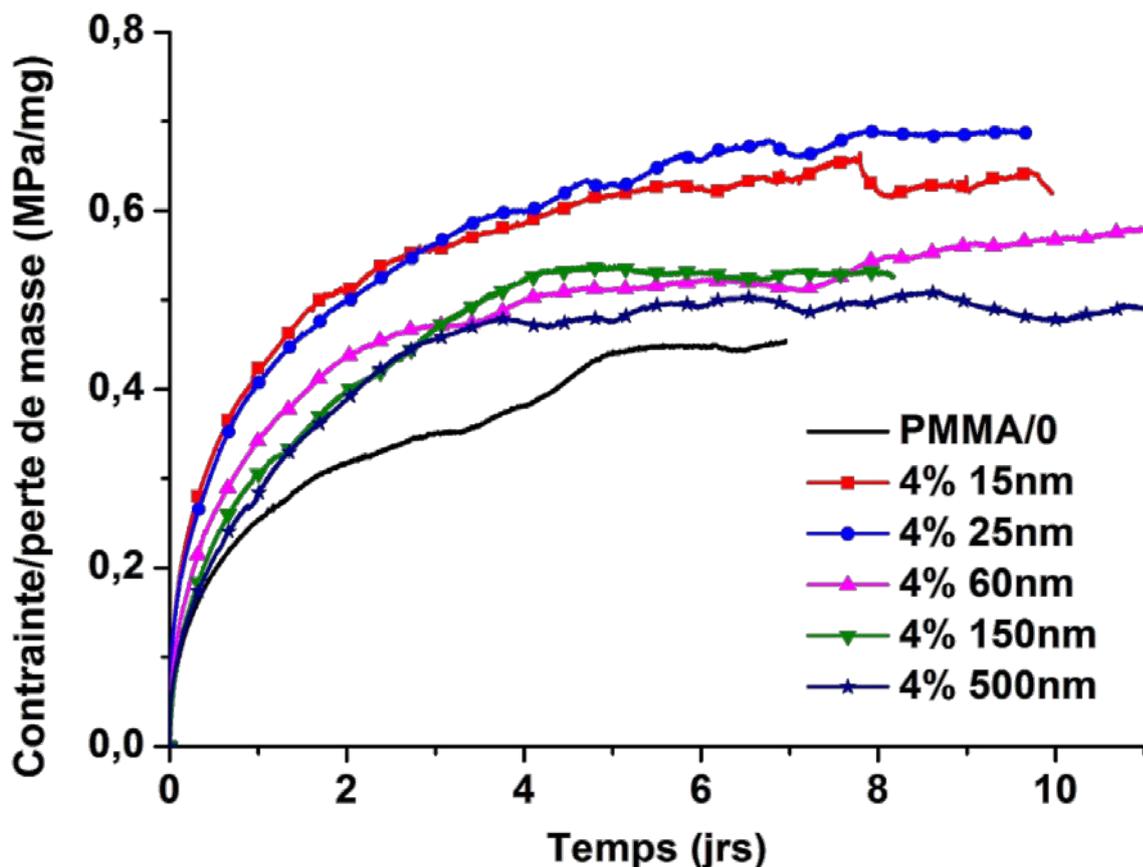


Figure P.2 : Evolution des contraintes induites dans la matrice lors de l'adsorption en fonction de la taille des particules.

Au vu de ces différentes observations, on remarque qu'il y a effectivement un changement physique et mécanique de la matrice qui doit être quantifié in-situ par des essais de DRX couplés à des tests mécaniques et confirmé par des approches de simulation.

Enfin, les données de la diffraction des rayons X en température sont très riches en informations et peuvent permettre d'établir les liens entre les propriétés élastiques et viscoélastiques en température avec la mobilité des chaînes. Elles peuvent servir de base de développement à des modèles intégrant la thermique pour une modélisation thermoélastique ou thermo-viscoélastique des nanocomposites.

# ANNEXE

## Annexe A : Compléments à la caractérisation morphologique (Chapitre 2)

### A.1 Histogrammes des mesures MET

Comme expliqué dans le chapitre 2, l'analyse des clichés MET ont permis de déterminer la taille des particules, des agrégats et les distances interparticulaires. Les résultats des tailles 25nm et 150nm pour les fractions volumiques 2%, 4% et 6% sont présentés au chapitre 2. Les résultats des autres tailles (15nm, 60nm et 500nm) sont présentés ci-dessous (Figures A.1, A.2 et A.3).

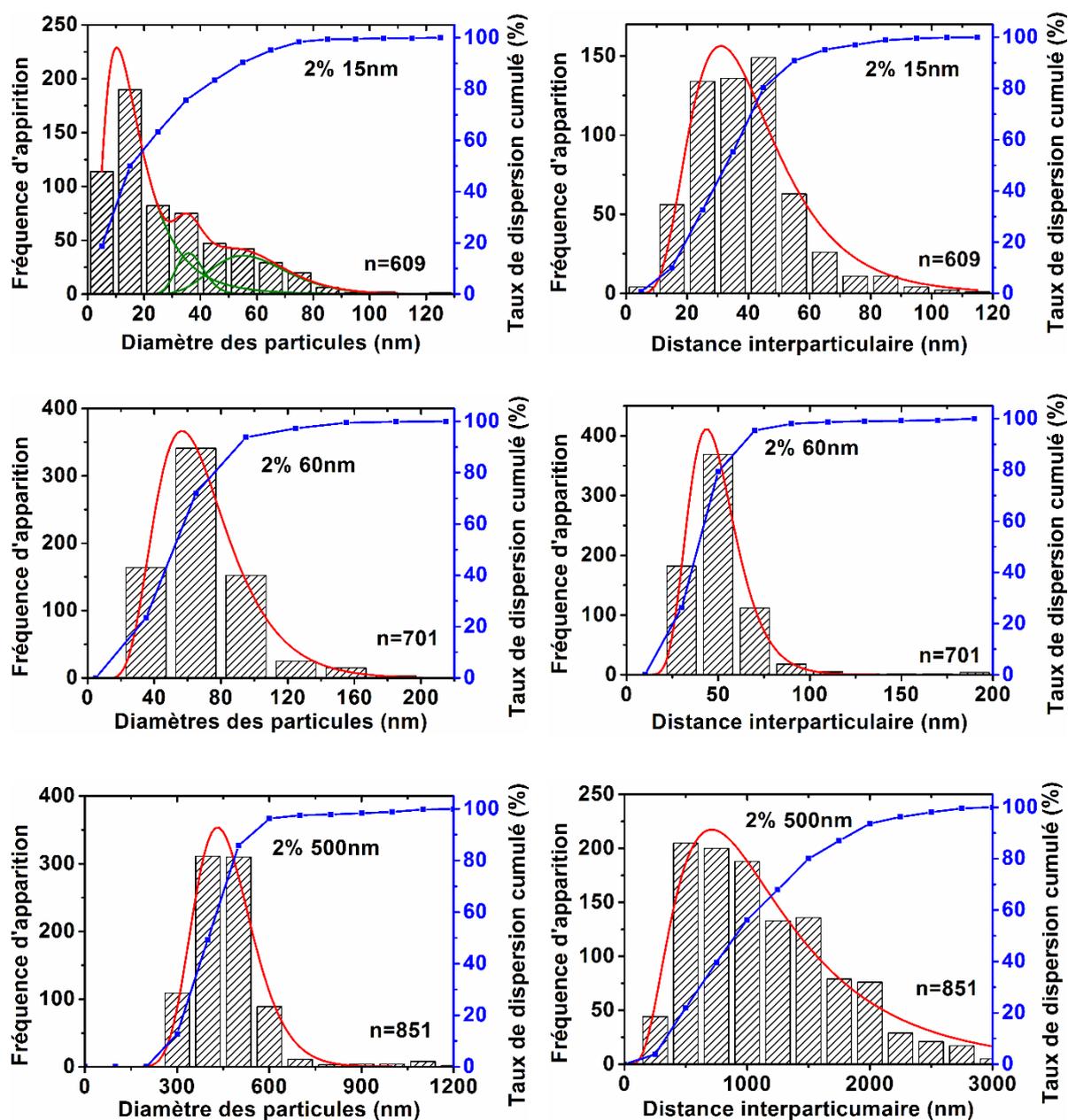


Figure A.1 : Résultats des analyses MET à 2% pour les tailles 15nm, 60nm et 500nm.

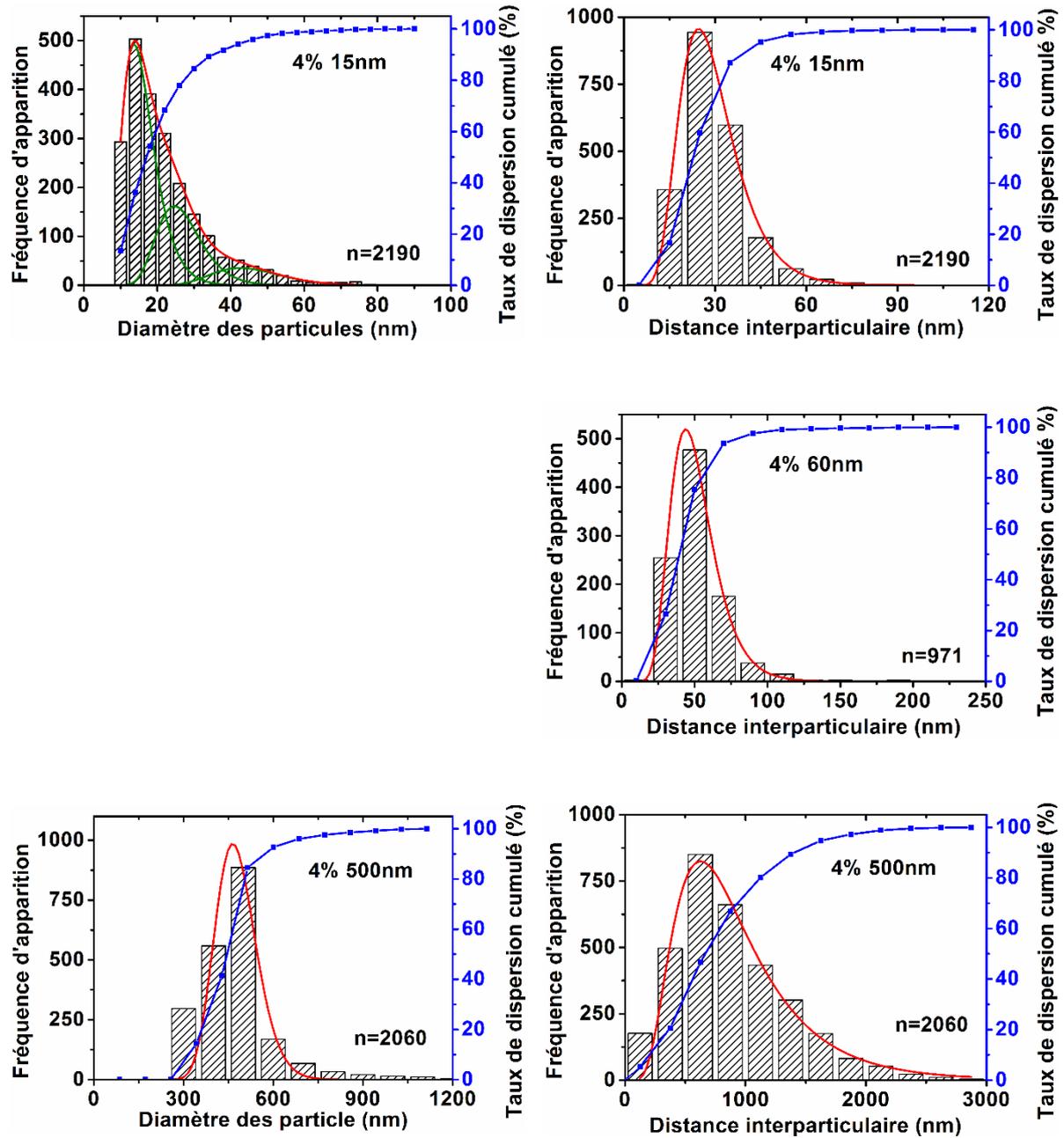


Figure A.2 : Résultats des analyses MET à 4% pour les tailles 15nm, 60nm et 500nm.

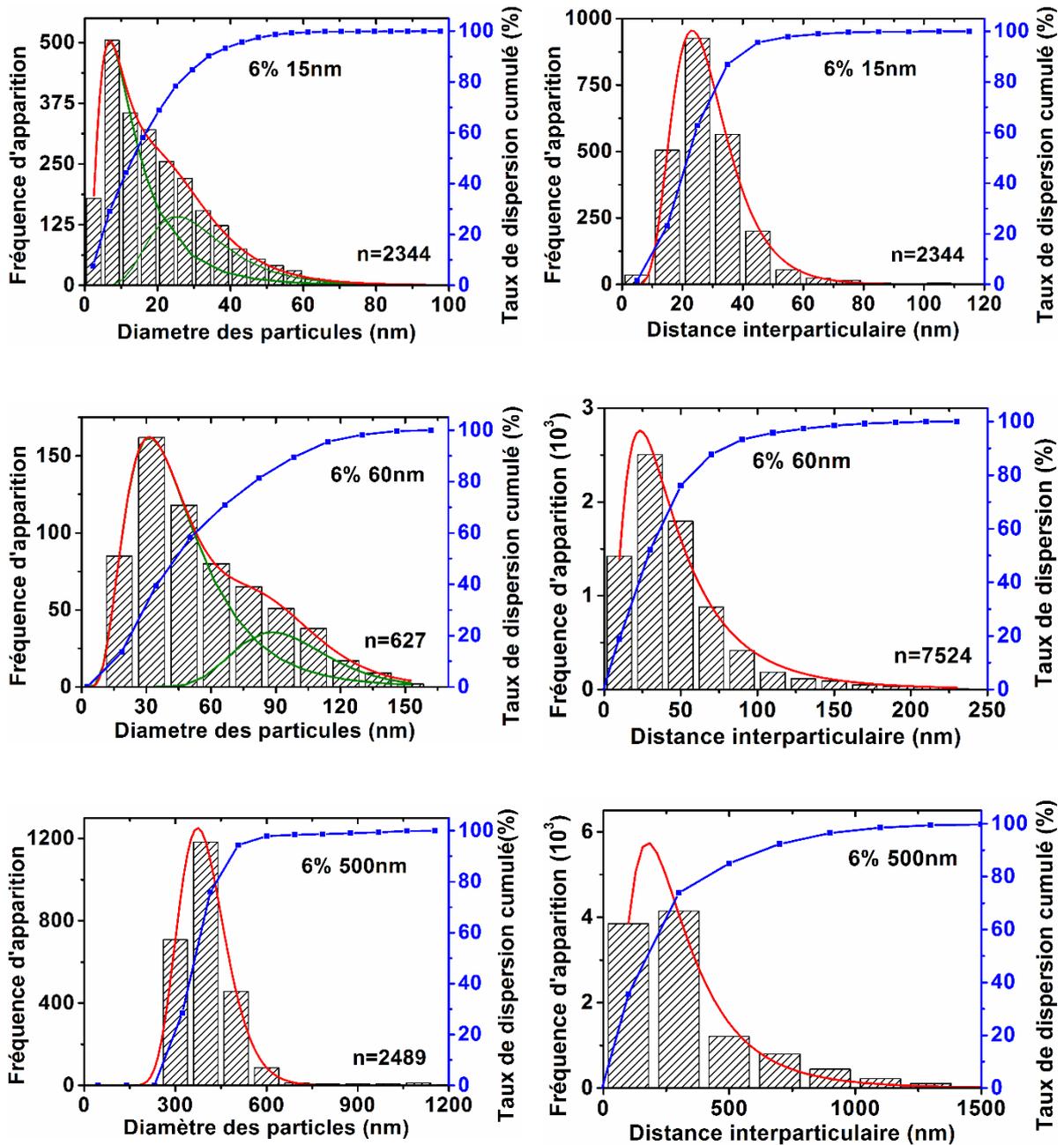
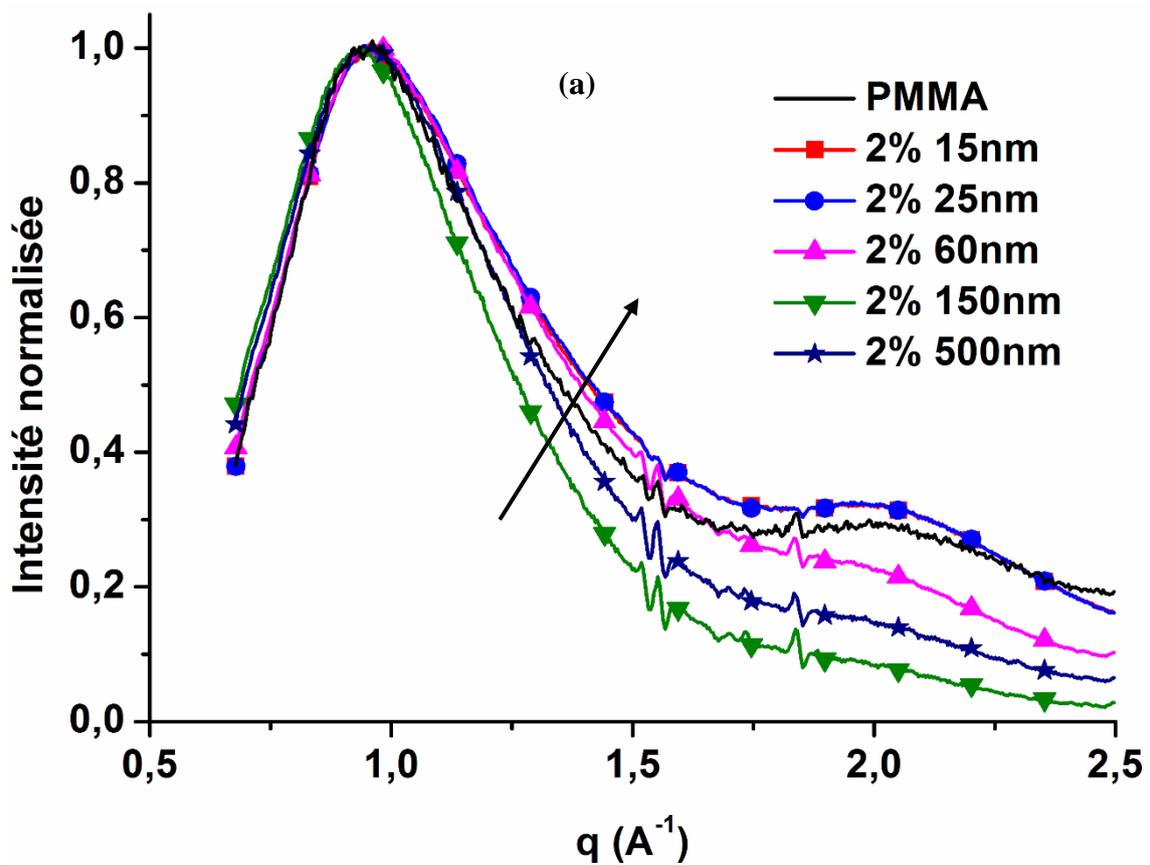


Figure A.3 : Résultats des analyses MET à 6% pour les tailles 15nm, 60nm et 500nm.

## A.2 Effet de taille sur les longueurs caractéristiques de la matrice

Les analyses SAXS de la matrice et des nanocomposites ont montré que les distances intermoléculaire et intramoléculaires de la matrice sont affectées par la taille des particules. La distance la plus affectée par l'effet de taille est celle correspondant à la distance séparant deux groupes carbonyles ( $d_2$ ). L'effet se manifeste par un gonflement de la courbe de diffraction à la position du pic2 ( $q_2$ ) comme montré sur la figure 2.21. L'évolution des courbes de diffraction des différentes tailles pour les fractions volumiques 2%, 6% et 8% sont présentées ci-dessous.



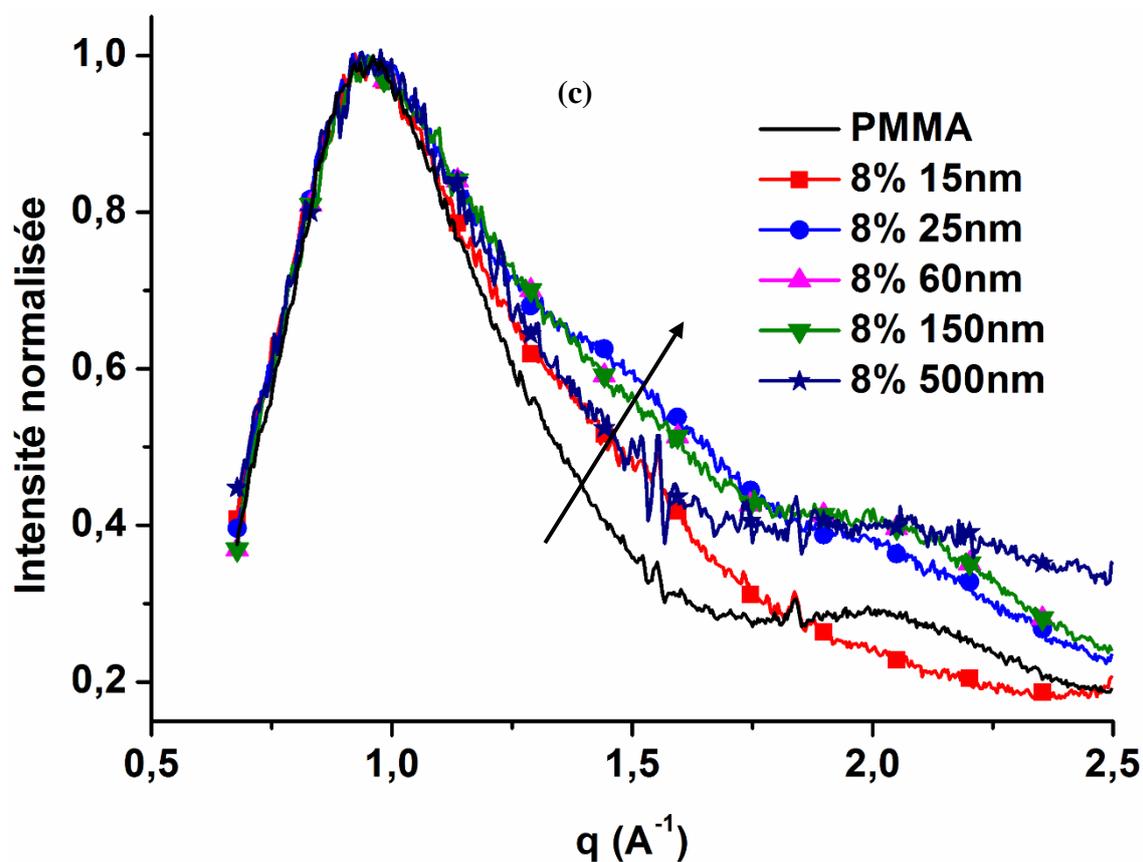
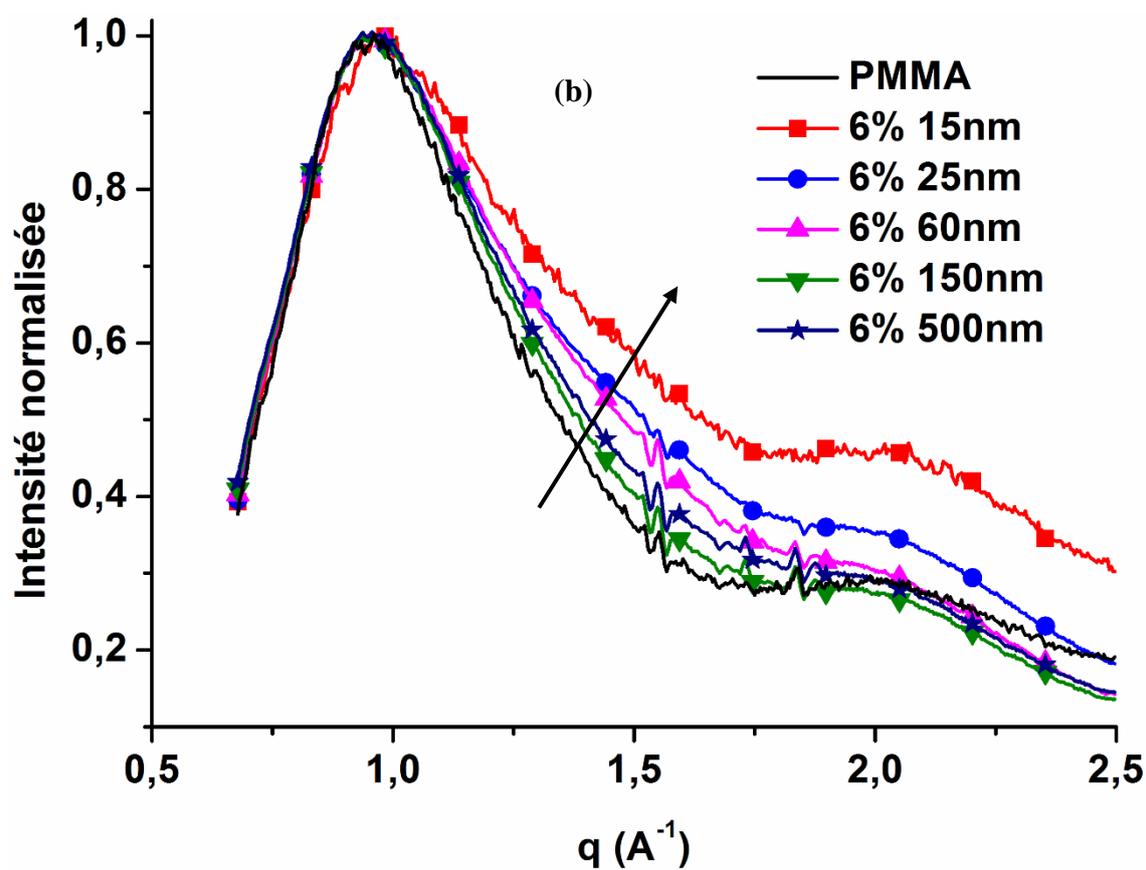


Figure A.4 : Comparaison des courbes de diffraction aux grands angles du PMMA et ses nanocomposites à (a) 2%, (b) 6% et (c) 8%.

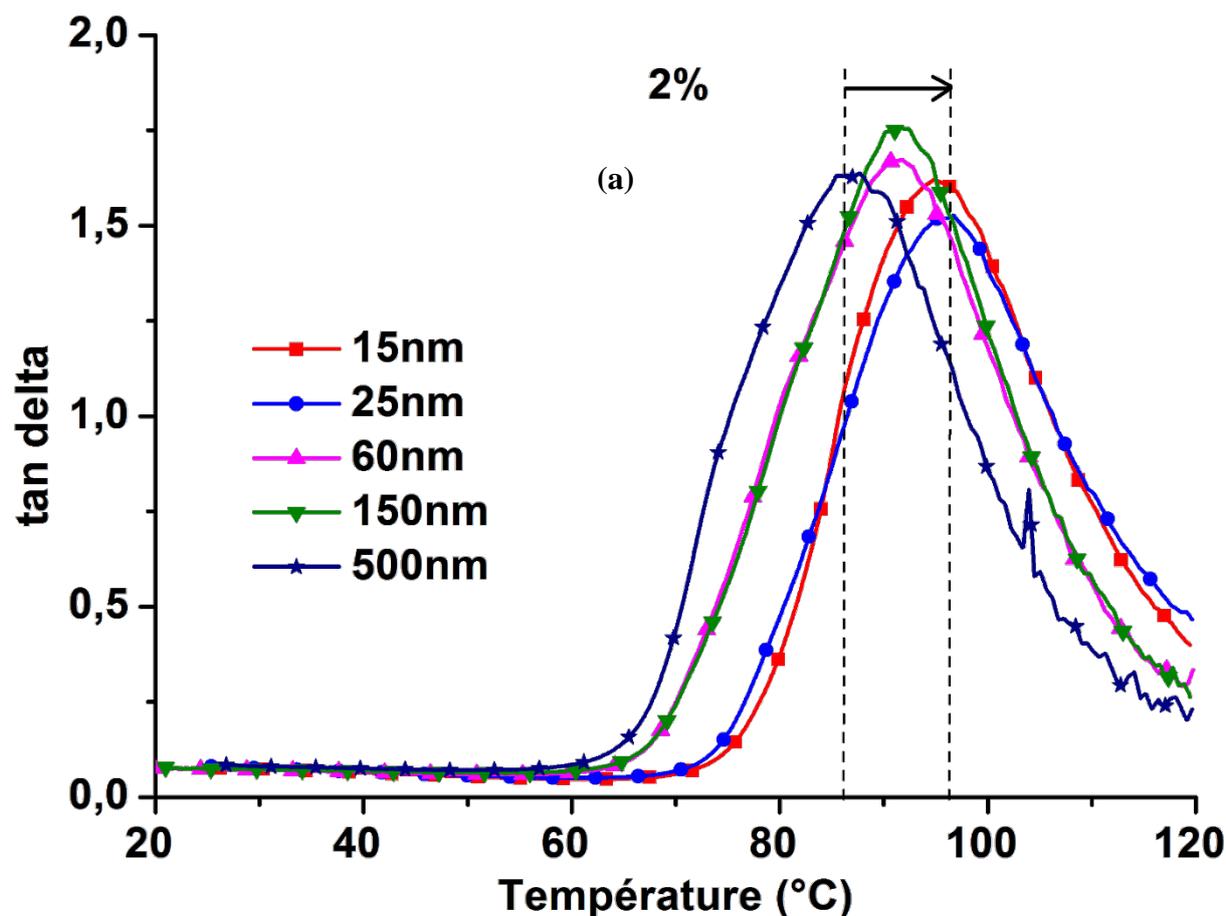
## Annexe B : Compléments aux caractérisations physico-chimiques et mécaniques

### B.1 Propriétés physico-chimiques

Dans le chapitre 3, pour des soucis de lisibilité, seuls les résultats de l'effet de taille sur la température de transition vitreuse et la stabilité thermique de la fraction volumique 4% sont montrés. Les résultats des autres fractions volumiques sont présentés ici. L'évolution des courbes DMA des fractions volumiques 2%, 6% et 8% en fonction de la taille des particules est présentée sur la figure B.1. Sur les figures B.2, B.3 et B.4 sont présentées, respectivement pour les fractions volumiques de 2%, 6% et 8%, les courbes de la distance interparticulaire en fonction de la température pour les différentes tailles. Les résultats de ces différentes courbes sont résumés sur les figures B.5.

#### B.1.1 Effet de taille sur la température de transition vitreuse

##### B.1.1.1 Analyse Mécanique Dynamique



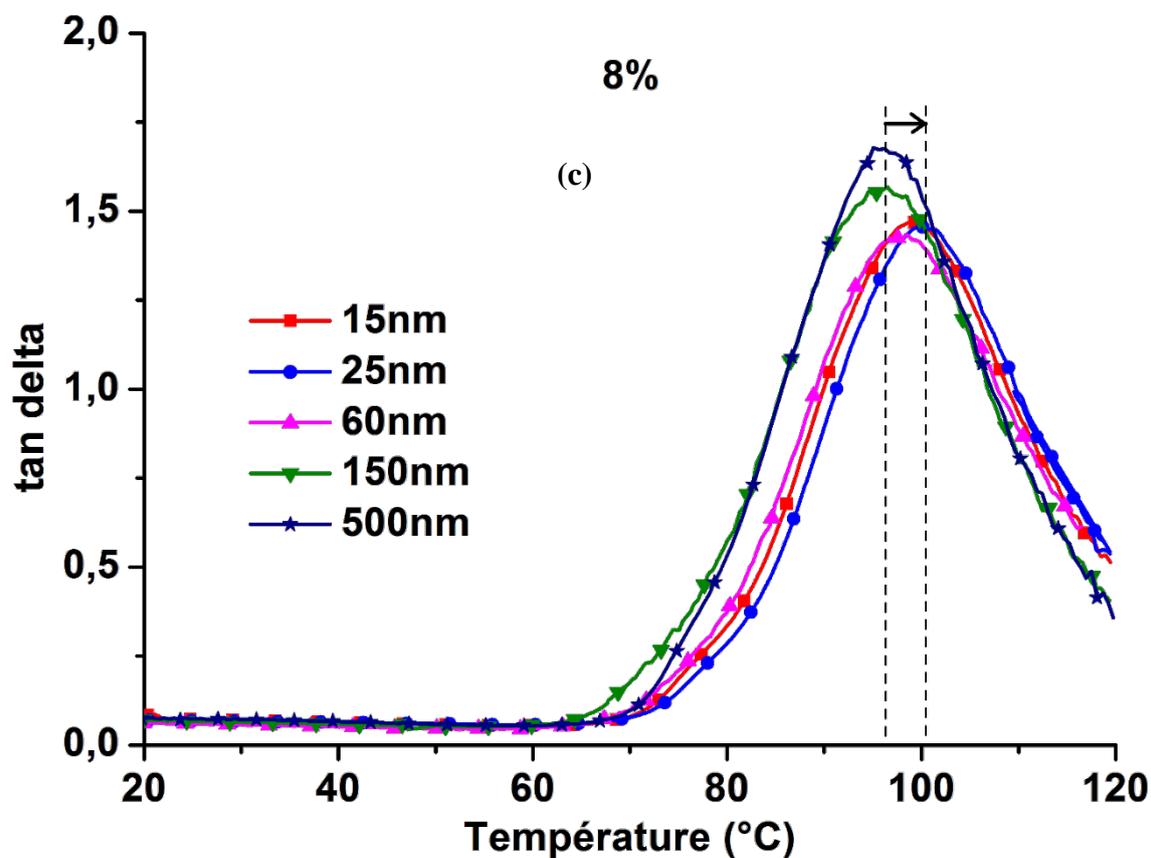
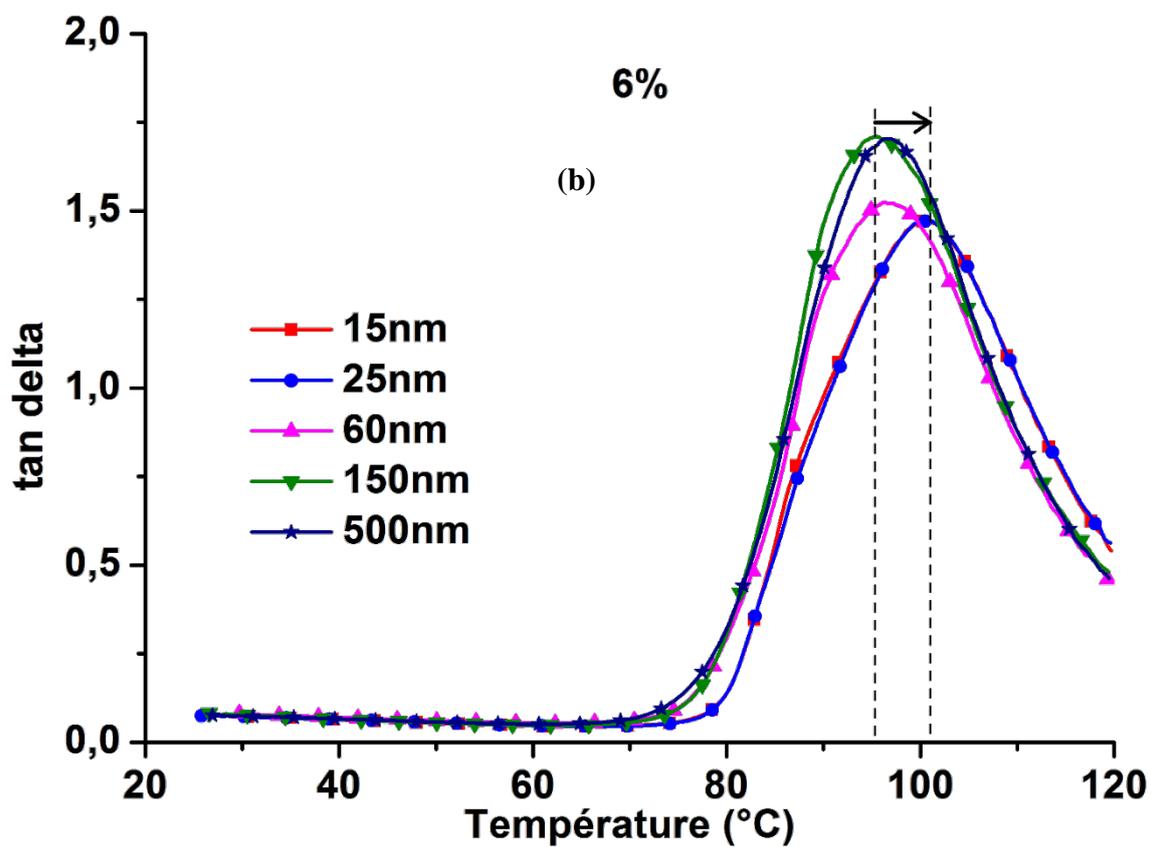


Figure B.1 : Courbes  $\tan\delta$  des différentes tailles pour les fractions volumiques de (a) 2%, (b) 6% et (c) 8%

## B.1.1.2 Diffraction des rayons X en température (WAXS-DSC)

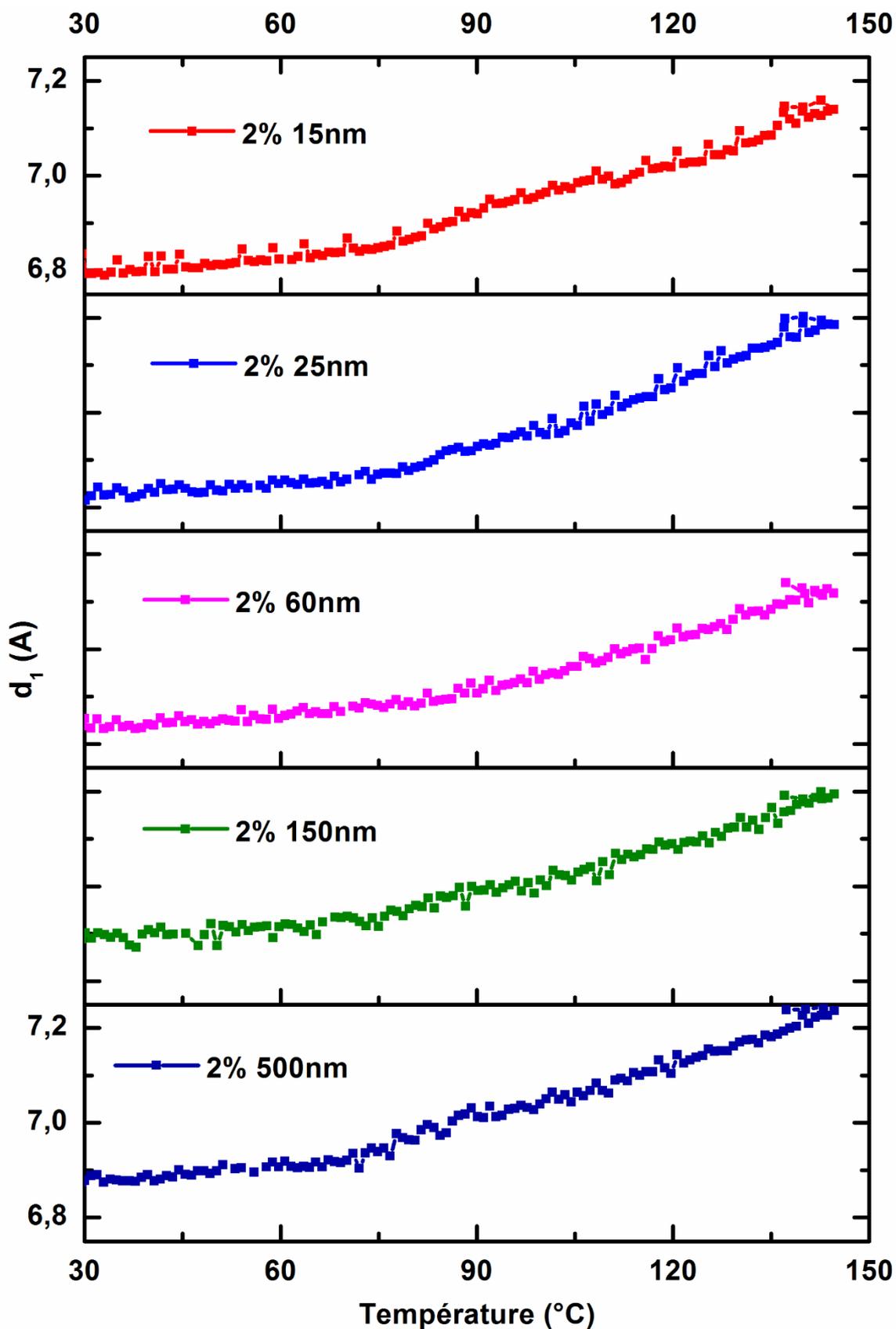


Figure B.2 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction de la température de la matrice nanochargée à 2%, différentes tailles.

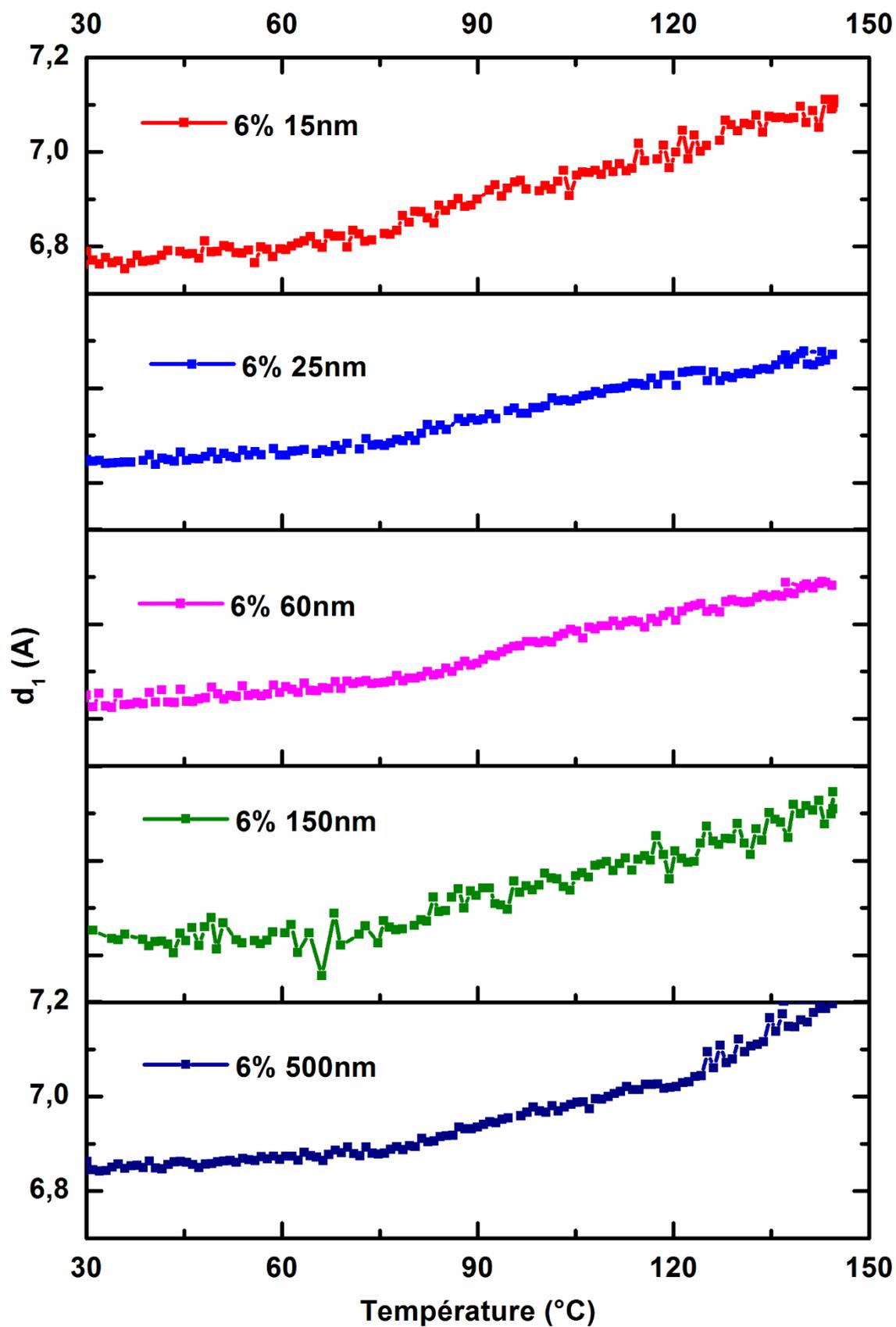


Figure B.3 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction de la température de la matrice nanochargée à 6%, différentes tailles.

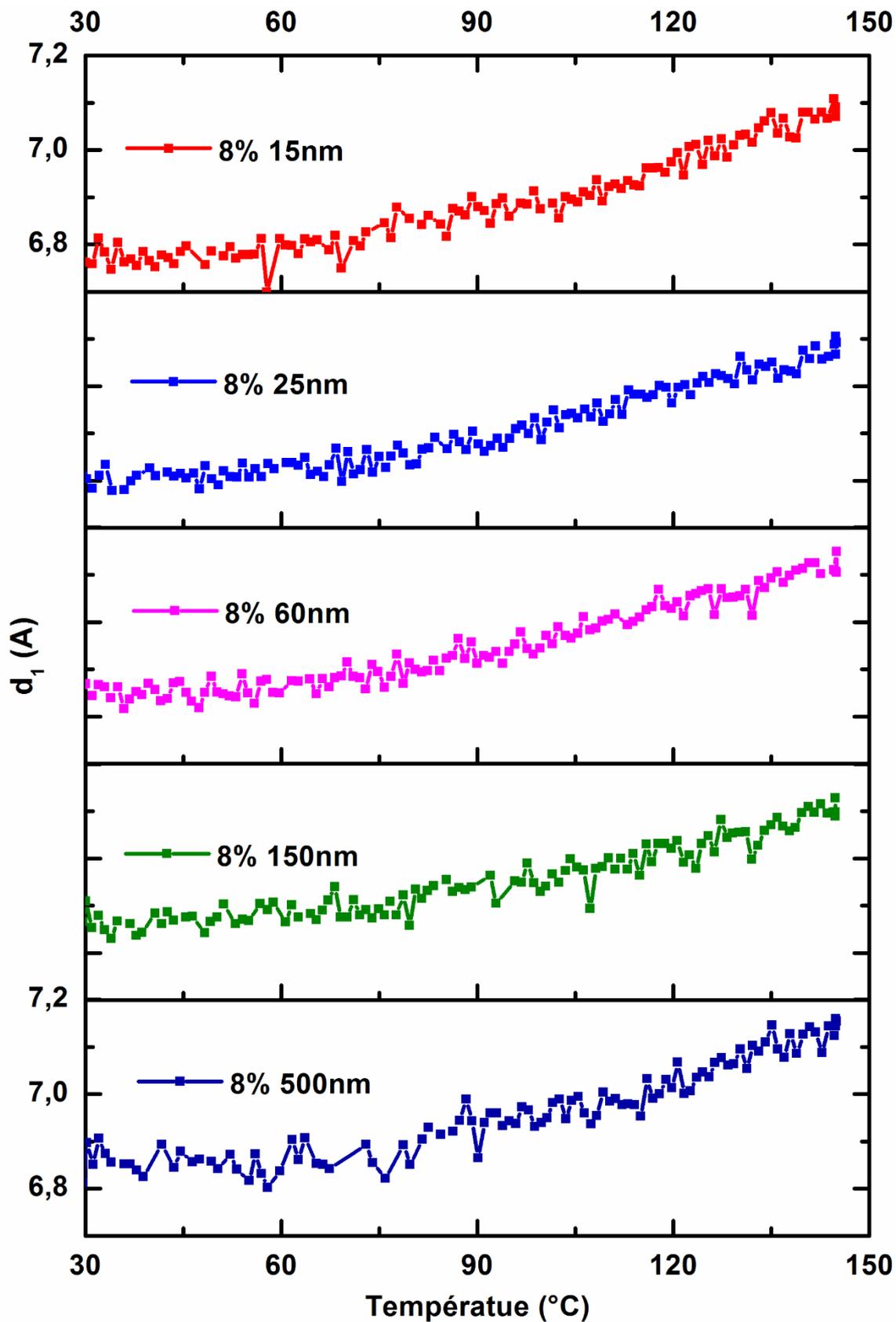


Figure B.4 : Evolution de la distance interparticulaire en fonction de la température de la matrice nanochargée à 8%, différentes tailles.

B.1.1.3 Evolution de la  $T_g$  en fonction de la taille des particules à 6% et 8%

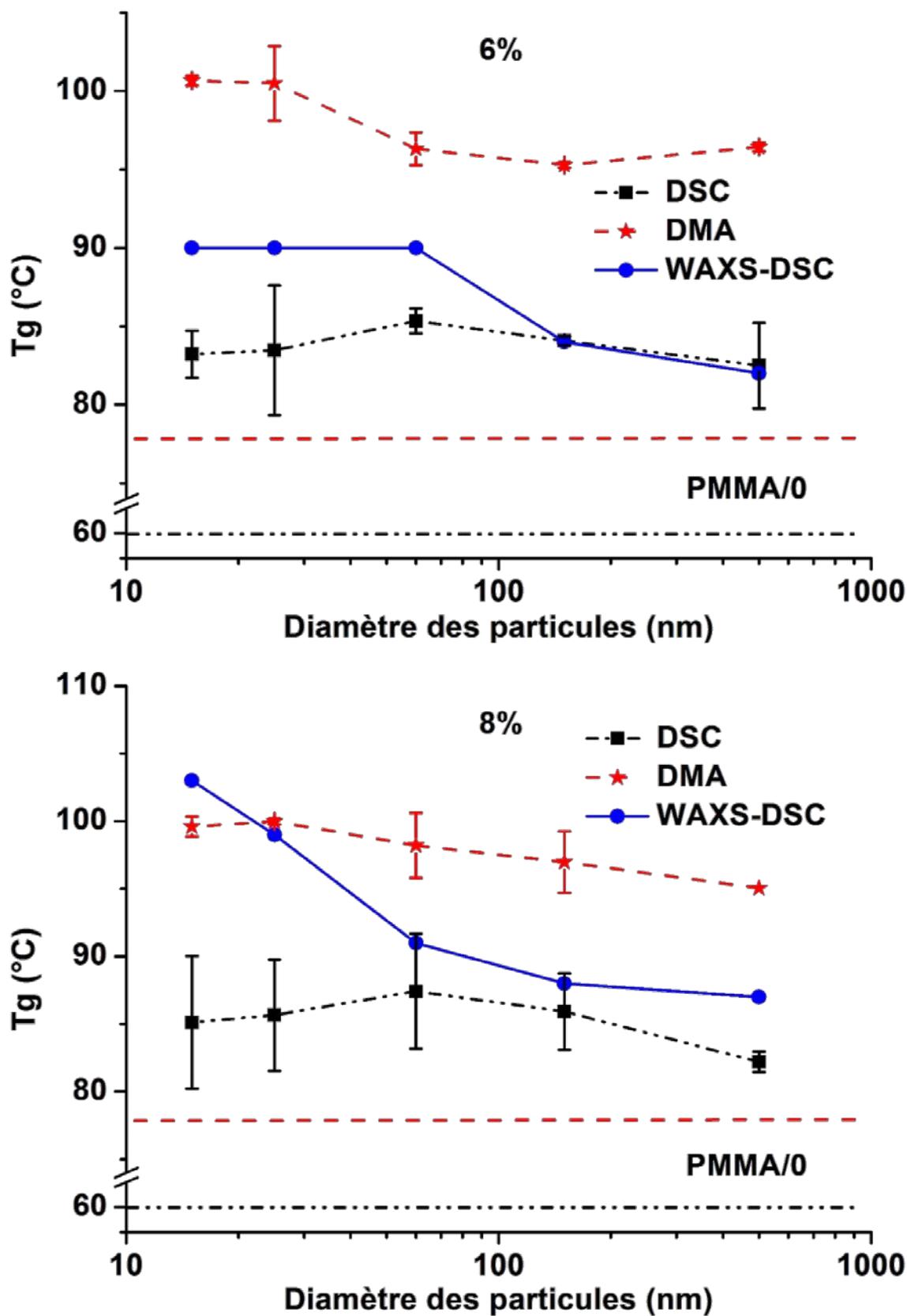
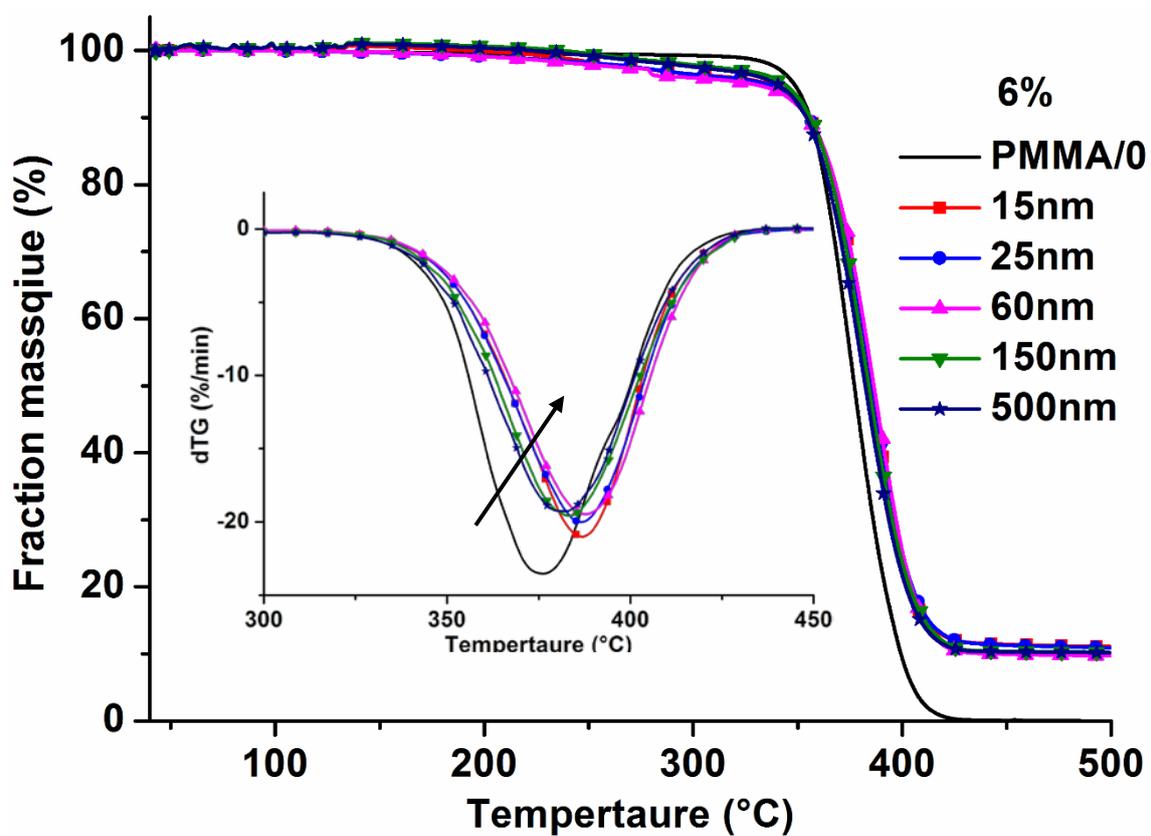
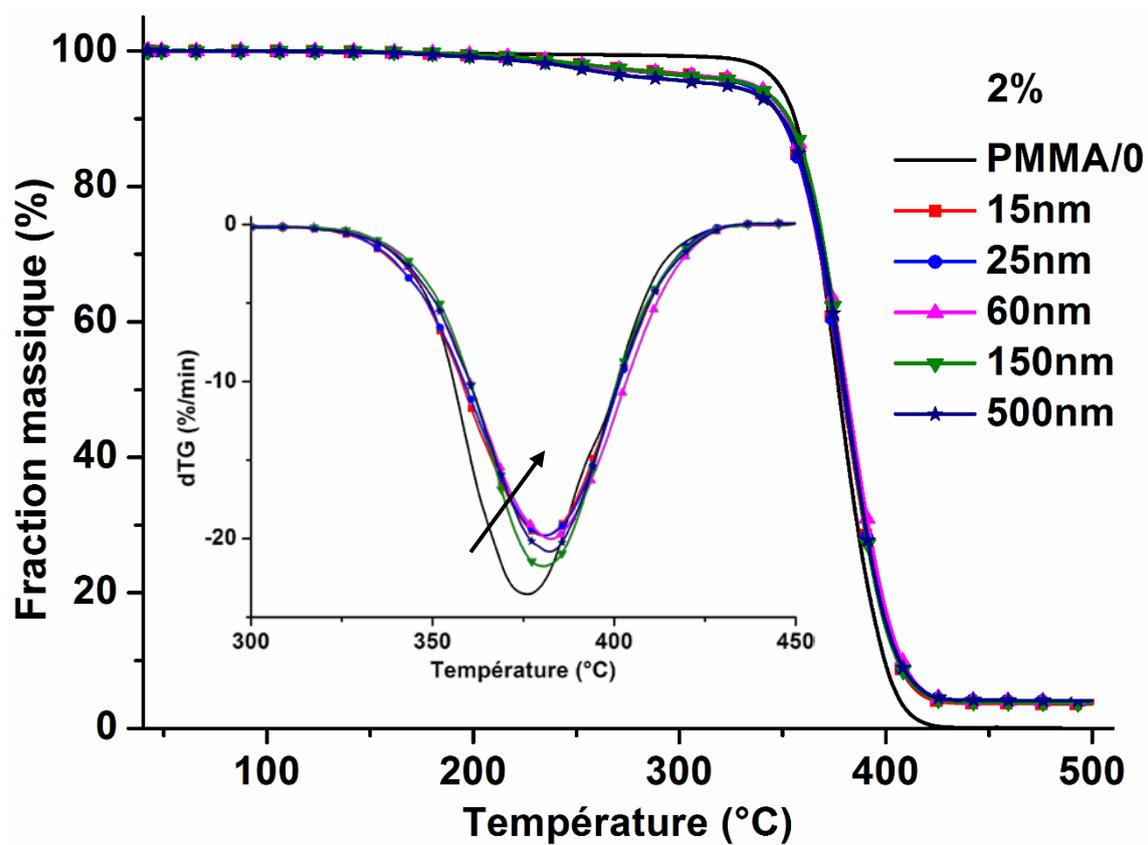


Figure B.5 : Evolution de la température de transition vitreuse des nanocomposites en fonction de la taille des nanoparticules pour les fractions volumiques de 6% et 8%.

## B.1.2 Stabilité thermique



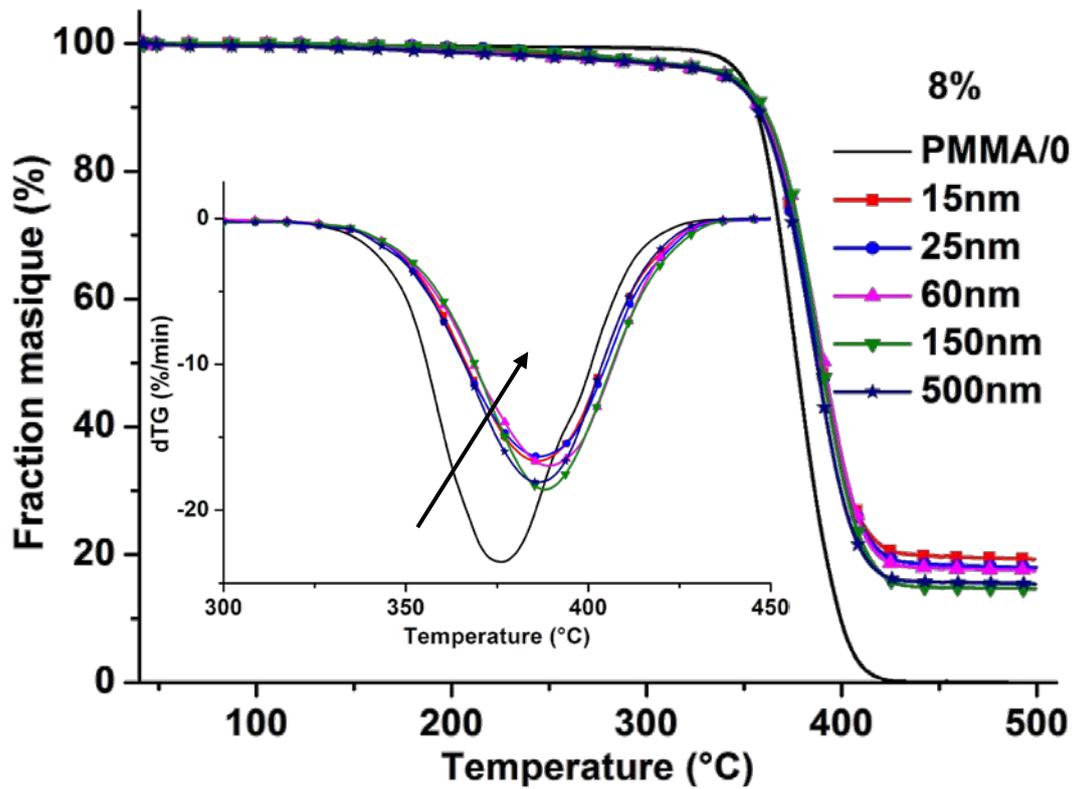


Figure B.6 : Courbes d'analyses thermogravimétriques du PMMA/0 et de ses nanocomposites chargés à 2%, 6% et 8% de différentes tailles de nanoparticules.

## B.2 Modules élastiques des nanocomposites à 8%

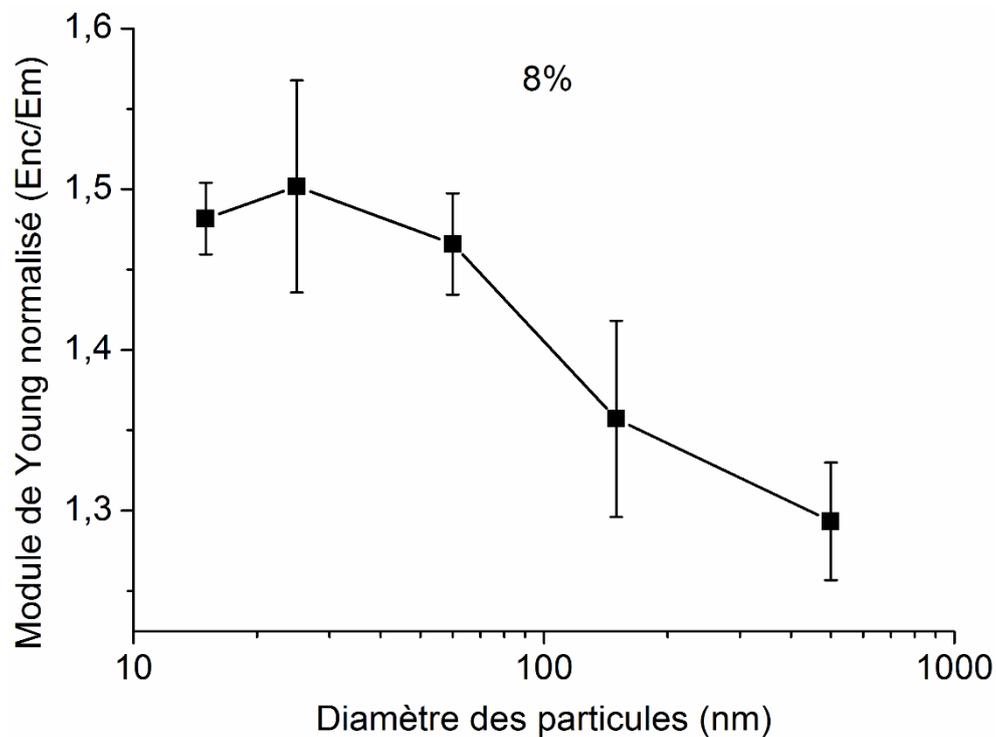
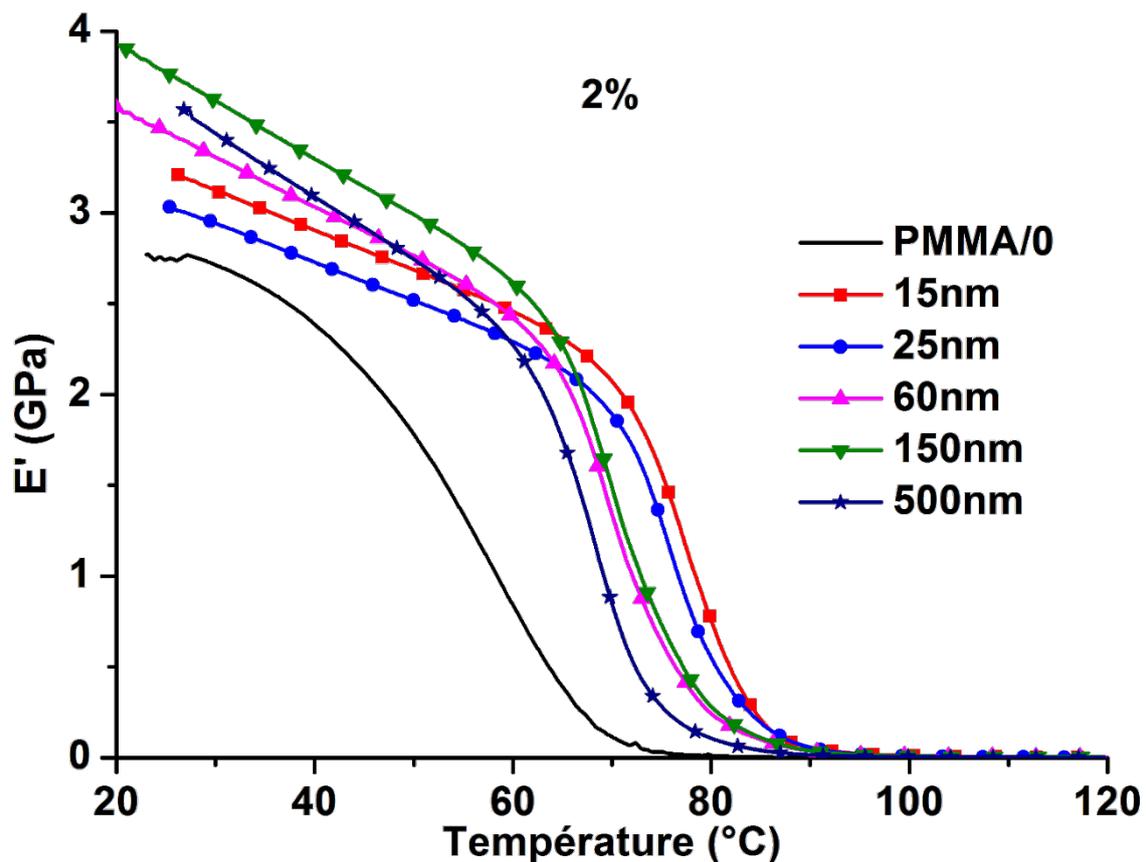


Figure B.7 : Effet de taille des nanoparticules sur les modules de Young des nanocomposites chargés à 8%.

### B.3 Comportement viscoélastique aux fractions volumiques 2%, 6% et 8%

Seuls les comportements viscoélastiques des nanocomposites à 4% sont présentés dans le chapitre 3. Ces résultats ont montré que le comportement viscoélastique s'améliore avec la diminution de la taille des particules. Cette observation n'est pas spécifique à la fraction volumique de 4%. La même observation est faite aussi aux autres fractions volumiques. Par exemple à 6%, la courbe du module de conservation en fonction de la température s'améliore avec la diminution de la taille. Ces figures montrent la reproductibilité de l'effet de taille. Toutefois l'effet de taille peut être moins prononcé comme à 2%. A cette fraction volumique, les courbes de tailles 15nm et 25nm sont en dessous des autres jusqu'à 70°C. Au-delà de cette température, on retrouve l'effet de taille tel qu'il est observé à 6%. Une observation similaire est aussi observée à 8%. Ces observations montrent aussi que l'effet de taille se conserve avec la température. Les courbes  $E'$  des fractions volumiques 2%, 6% et 8% sont présentées ci-dessous :



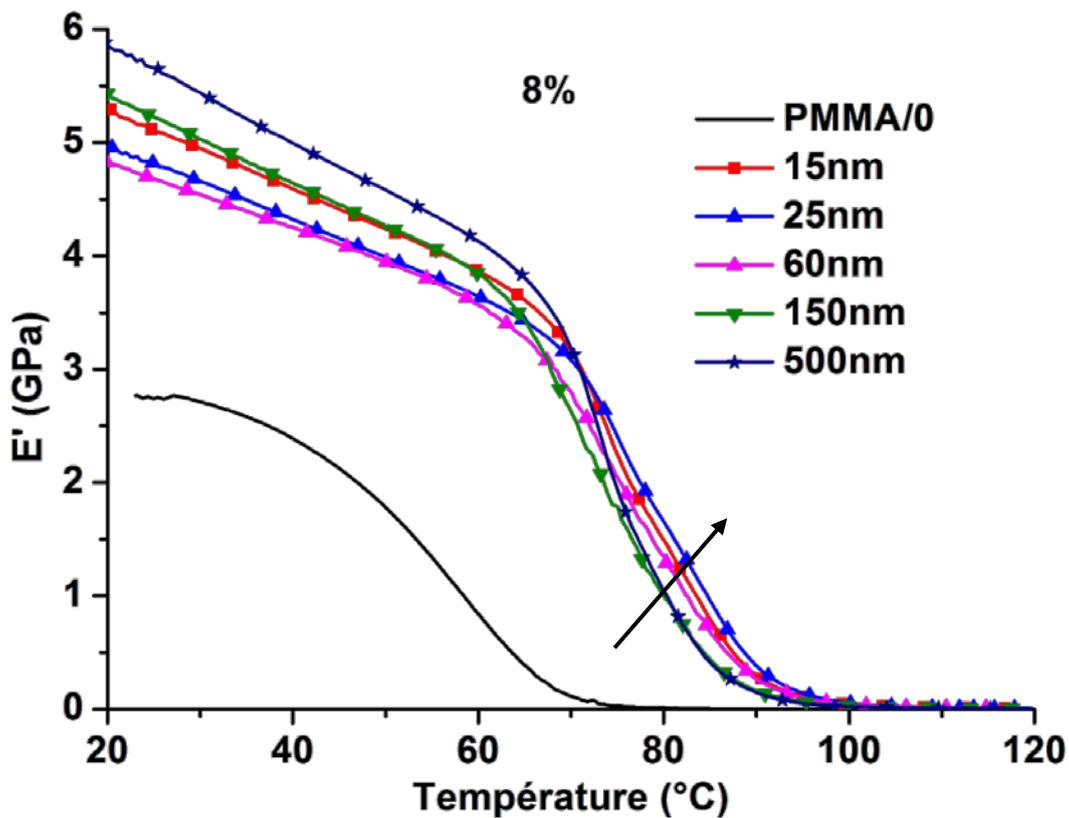
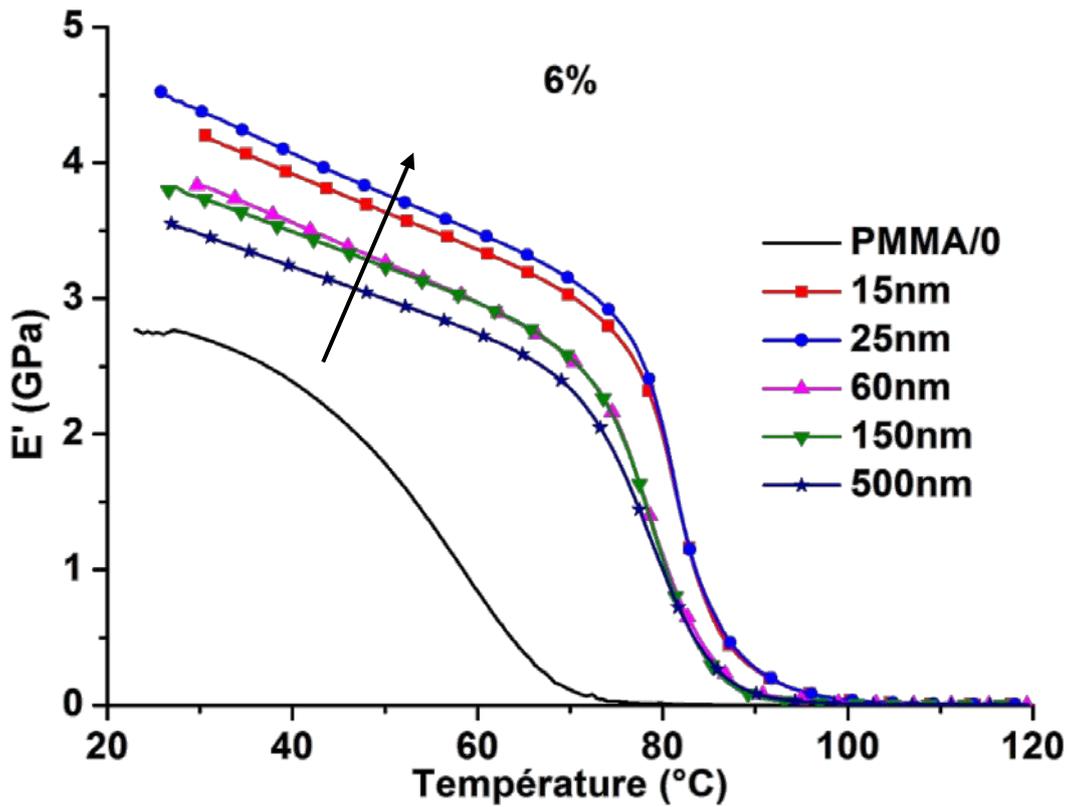
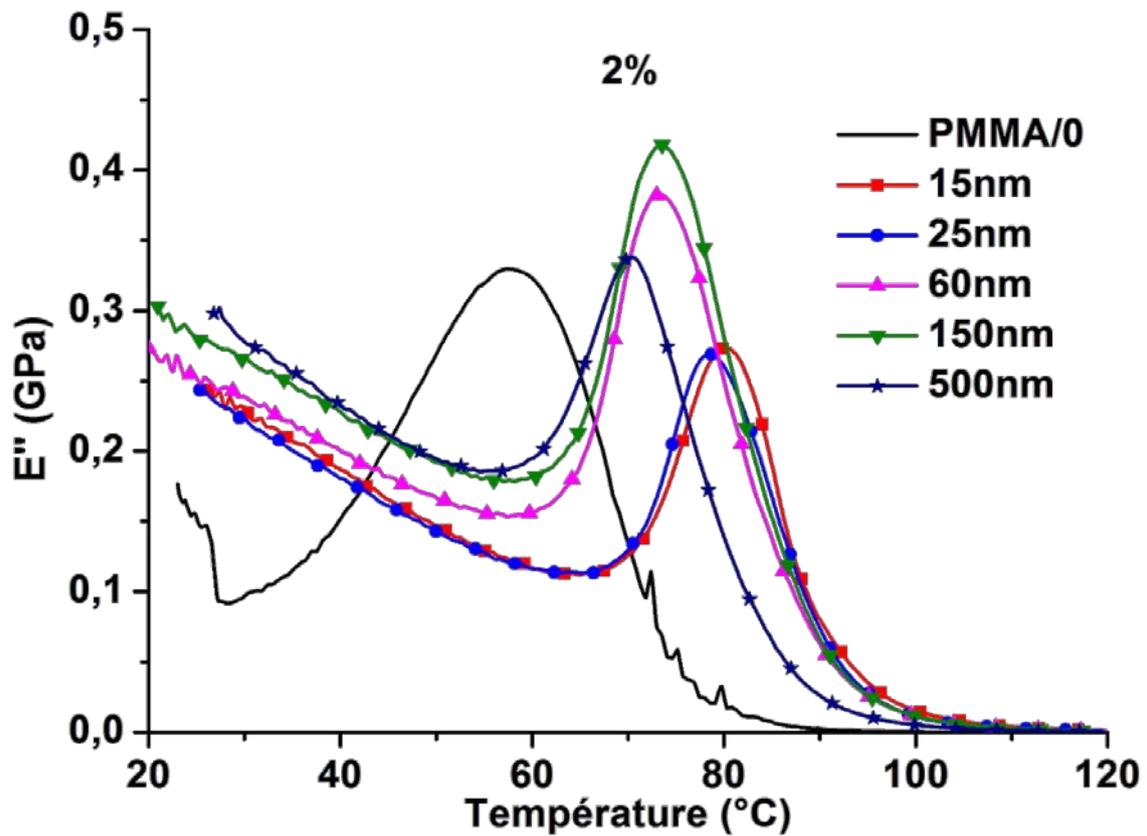


Figure B.8 : Evolution du module de conservation en fonction de la température du PMMA/0 et des nanocomposites PMMA/silice chargés avec différentes tailles de nanoparticules à 2%, 6% et 8% et à une fréquence de 1Hz

La taille des particules affecte également le module de dissipation. Le pic de la courbe du module de dissipation est décalé vers des températures élevées avec l'ajout des particules à la matrice. La température correspondant au pic augmente avec la diminution de la taille des particules. Non seulement la température correspondant au pic augmente avec la diminution de la taille des particules mais aussi la valeur du module de perte.



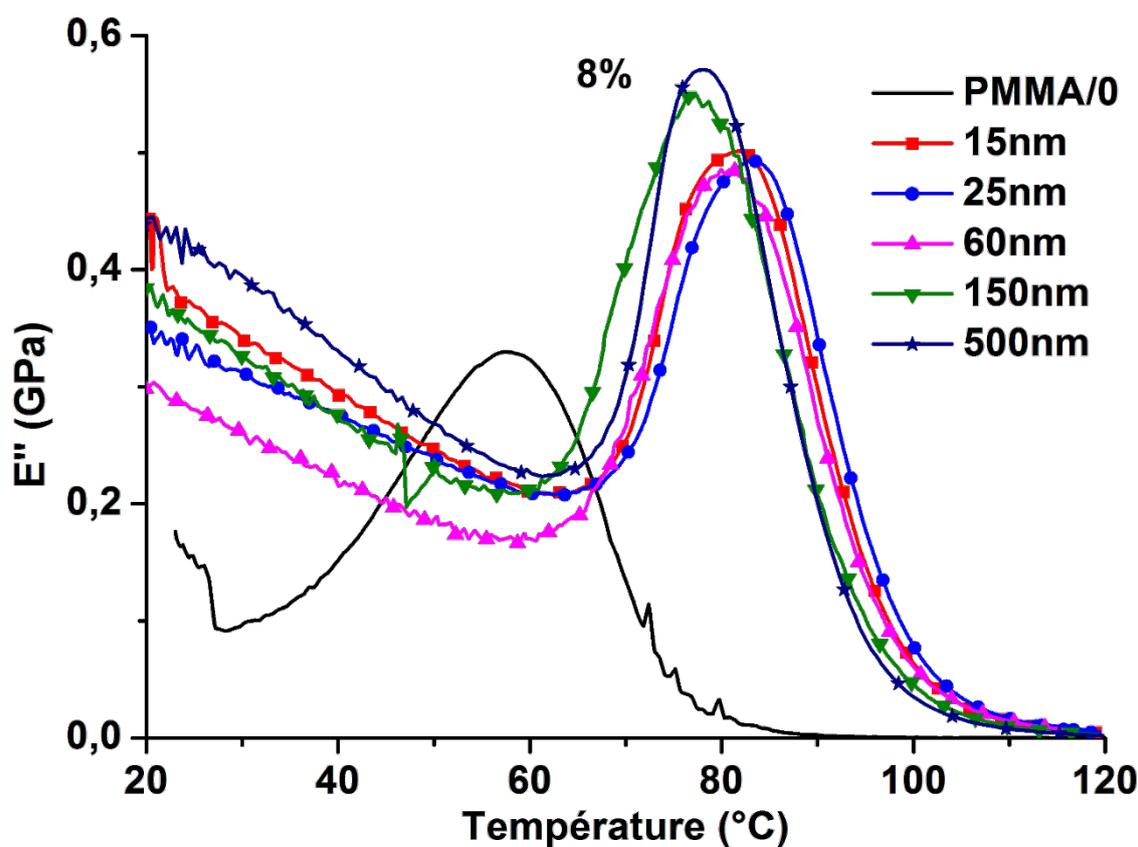
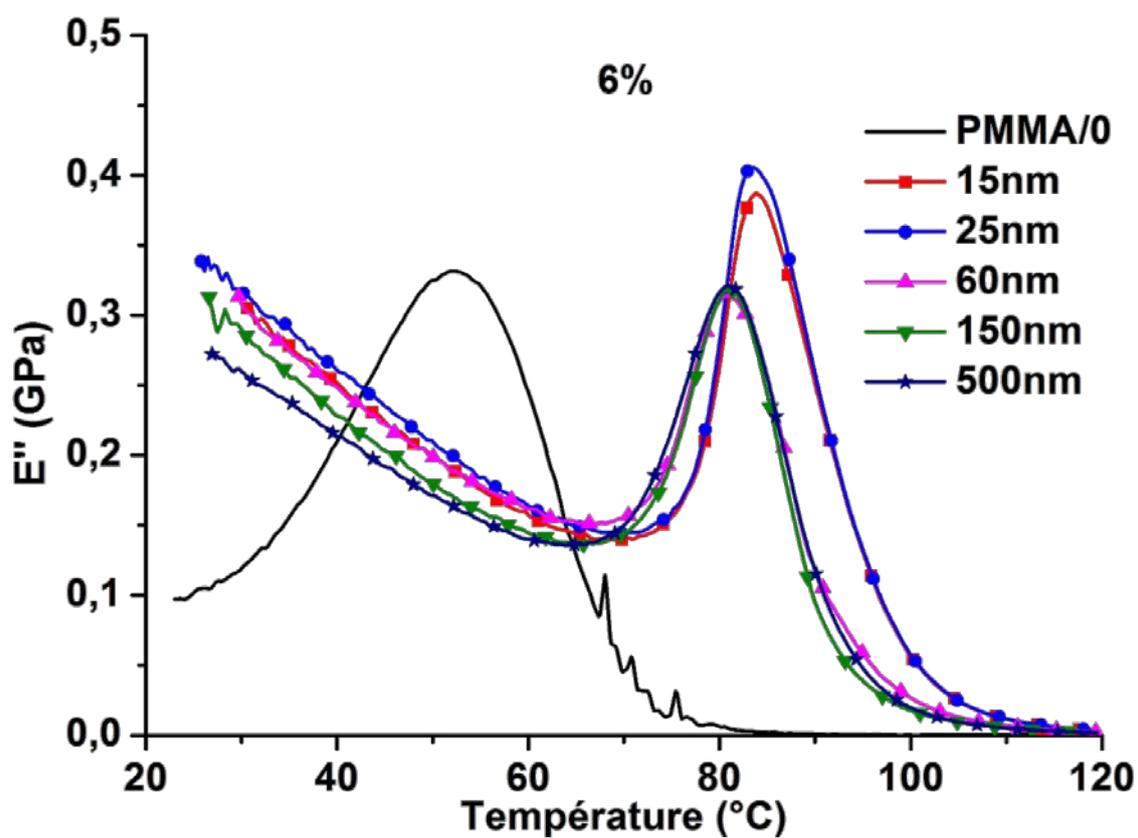


Figure B.9 : Evolution du module de perte en fonction de la température du PMMA/0 et des nanocomposites PMMA/silice chargés avec différentes tailles de nanoparticules à 2%, 6% et 8% et à une fréquence de 1Hz

### Annexe C : Complément au chapitre 4 : distribution polydisperse

La détermination des expressions des termes situés à droite de l'inégalité (4.22) a été faite en s'appuyant sur les résultats de Brisard et al [21] et en intégrant par rapport au rayon  $a$  des particules. Ainsi, nous avons obtenu :

$$\frac{1}{|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{\mathbf{x} \in \Omega^p} f(a) \boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x}, a) : (\mathbf{c}^i - \mathbf{c}^m)^{-1} : \boldsymbol{\tau}^i(\mathbf{x}, a) d^3 \mathbf{x} da =$$

$$\int_0^{+\infty} f(a) \left( \begin{aligned} &4(\mu^i - \mu^m) \left( S(a) - \frac{21}{5} \frac{T(a)}{1-2\nu^i} \right)^2 + \frac{252}{5} (\kappa^i - \kappa^m) T^2(a) \\ &+ \frac{8}{75} (\mu^i - \mu^m) \left[ 34 + 24 \frac{\kappa^i}{\mu^i} + 171 \left( \frac{\kappa^i}{\mu^i} \right)^2 \right] T^2(a) \end{aligned} \right) da$$

$$\frac{1}{|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{|\mathbf{n}|=1} f(a) a^2 \boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n}, a) : (\mathbf{c}_{3d}^s)^{-1} : \boldsymbol{\tau}^s(\mathbf{n}, a) d^2 \mathbf{n} da = \frac{64}{5} (\mu^i)^2 \int_0^{+\infty} f(a) a \left( \frac{U^2(a)}{\kappa^s} + 6 \frac{V^2(a)}{\mu^s} \right) da$$

$$\frac{1}{|\Omega^p|} \int_0^{+\infty} \int_{\mathbf{x} \in \Omega^p} f(a) \boldsymbol{\tau}^p(\mathbf{x}, a) : \boldsymbol{\varepsilon}^p(\mathbf{x}) d^3 \mathbf{x} da = - \int_0^{+\infty} f(a) \left( \begin{aligned} &\frac{24}{5} \frac{\kappa^m + 2\mu^m}{\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)} \left[ (\mu^i - \mu^m) \left( S(a) - \frac{21}{5} \frac{T(a)}{1-2\nu^i} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{4}{5} \mu^i (U(a) + 6V(a)) \right]^2 \\ &+ \frac{12}{875} \frac{6\kappa^m + 17\mu^m}{\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)} \left[ \frac{\mu^i - \mu^m}{3\mu^i} (57\kappa^i + 4\mu^i) T(a) \right. \\ &\quad \left. - 16\mu^i (U(a) + V(a)) \right]^2 \\ &+ \frac{36}{25} \frac{\kappa^m \mu^i - \kappa^i \mu^m}{3\kappa^m + 4\mu^m} \left[ \frac{96T(a)(U(a) + V(a))}{\left( \frac{105\kappa^i - \kappa^m}{\mu^i} + \frac{\mu^i - \mu^m}{\mu^i} \frac{9\kappa^i + 8\mu^i}{\mu^i} \right)} T^2(a) \right]^2 \end{aligned} \right) da$$

$$\left( \int_0^{+\infty} f(a) \left( \bar{\tau}^i(a) + \frac{3}{a} \bar{\tau}^s(a) \right) da \right) : \mathbf{P}^{\text{sph}} : \left( \int_0^{+\infty} f(a) \left( \bar{\tau}^i(a) + \frac{3}{a} \bar{\tau}^s(a) \right) da \right) =$$

$$\frac{24}{5} \frac{\kappa^m + 2\mu^m}{\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)} \left( \int_0^{+\infty} f(a) \left[ \begin{array}{l} (\mu^i - \mu^m) \left( S(a) - \frac{21}{5} \frac{T(a)}{1-2V^i} \right) \\ + \frac{4}{5} \mu^i (U(a) + 6V(a)) \end{array} \right] da \right)^2$$

En remplaçant ces termes par leurs expressions respectives dans l'inégalité (4.22), on obtient l'inégalité (4.23) donnée ci-dessous :

$$\frac{1}{2} \mathbf{E} : \langle \mathbf{C} \rangle : \mathbf{E} \geq \frac{1}{2} \mathbf{E} : \mathbf{c}^m : \mathbf{E} + \frac{1}{2} \int_0^{+\infty} f(a) \left( \bar{\tau}^i(a) + \frac{3}{a} \bar{\tau}^s(a) \right) : \mathbf{E} da + H[S(a), T(a), U(a), V(a)]$$

$H[S(a), T(a), U(a), V(a)]$  est une forme quadratique qui peut être maximisée sur ces fonctions  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$ . Maximiser  $H$  revient à trouver les fonctions  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$  qui minimise  $H1 = -H$ . La dérivée du premier ordre de  $H1$  par rapport à ses variables  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$  a montré que  $H1$  ne possède qu'un seul point critique dont les composants sont donnés ci-dessous :

$$S(a) = \frac{(5\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m))^2 \left[ Aa^2 + (9\kappa^i (9\kappa^s + 5\mu^s) + 8\mu^i (45\kappa^s + 11\mu^s))a \right]}{X(a)} E$$

$$T(a) = \frac{600a\mu^i (\kappa^s + \mu^s) (\mu^m)^2 (3\kappa^m + 4\mu^m)^2}{X(a)} E$$

$$U(a) = \frac{25\kappa^s (aA - 16\mu^s (6\kappa^i + 17\mu^i)) (3\kappa^m + 4\mu^m)^2 (\mu^m)^2}{Y(a)} E$$

$$V(a) = \frac{25\mu^s (aA + 16\kappa^s (6\kappa^i + 17\mu^i)) (3\kappa^m + 4\mu^m)^2 (\mu^m)^2}{Z(a)} E$$

avec

$$\begin{aligned}
X(a) = & -288a^3 f(a)(\mu^i - \mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 A \\
& + a^2 \left[ 5\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)(6\mu^i (\kappa^m + 2\mu^m) + \mu^m (9\kappa^m + 8\mu^m))A - 576f(a)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 D \right] \\
& + a \left[ 20\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)(4\mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)B + 3\mu^i C) - 9216f(a)\kappa^s \mu^s (6\kappa^i + 17\mu^i)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 \right] \\
& + 960\kappa^s \mu^s \mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)(3\kappa^m + 4\mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m)
\end{aligned}$$

$$Y(a) = 2\mu^i \left\{ \begin{aligned} & -288a^3 f(a)(\mu^i - \mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 A \\ & + a^2 \left[ 5\mu^m (6\mu^i (\kappa^m + 2\mu^m) + \mu^m (9\kappa^m + 8\mu^m))A - 576f(a)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 D \right] \\ & + a \left[ 20\mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)(4\mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)B + 3\mu^i C) \right. \\ & \quad \left. - 9216f(a)\kappa^s \mu^s (6\kappa^i + 17\mu^i)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 \right] \\ & + 960\kappa^s \mu^s \mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)(3\kappa^m + 4\mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m) \end{aligned} \right\}$$

$$Z(a) = 2 \left\{ \begin{aligned} & -288a^3 f(a)\mu^i (\mu^i - \mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m)^2 A \\ & + a^2 \left[ 5\mu^i \mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m)(6\mu^i (\kappa^m + 2\mu^m) + \mu^m (9\kappa^m + 8\mu^m))A - 576f(a)\mu^i (\kappa^m + 2\mu^m)^2 D \right] \\ & + a(6\kappa^i + 17\mu^i)(\kappa^m + 2\mu^m) \left[ 960\kappa^s \mu^s \mu^m (3\kappa^m + 4\mu^m) - 9216f(a)\kappa^s \mu^i (\kappa^m + 2\mu^m) \right] \\ & + 960\kappa^s \mu^s \mu^i \mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)(3\kappa^m + 4\mu^m)(\kappa^m + 2\mu^m) \end{aligned} \right\}$$

$$A = \mu^i (57\kappa^i + \mu^i) + 8\mu^m (6\kappa^i + 17\mu^i)$$

$$B = 3\kappa^m (4\kappa^s + 3\mu^s) + 4\mu^m (3\kappa^s + 4\mu^s)$$

$$C = (\kappa^m + 2\mu^m) \left( 4\mu^i (41\kappa^s + 8\mu^s) + 3\kappa^i (23\kappa^s + 26\mu^s) \right)$$

$$D = 4(41\kappa^s + 8\mu^s)(\mu^i)^2 + 3\kappa^i \mu^i (23\kappa^s + 26\mu^s) - 8\mu^m (\kappa^s - \mu^s)(6\kappa^i + 17\mu^i)$$

Pour déterminer la nature du point critique, nous avons procédé à une dérivation du second de  $H1$  et à la construction de la matrice hessienne.  $H1$  étant quadratique, les composants de la matrice hessienne sont constants. L'étude de la matrice hessienne a montré que ces valeurs propres  $(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4)$  sont égales deux à deux ( $\lambda_1 = \lambda_2$  et  $\lambda_3 = \lambda_4$ ). Le déterminant de la hessienne est ainsi réduite à  $\det(\text{hessienne}) = \lambda_1^2 \lambda_3^2 > 0$ . L'étude de la trace de la hessienne a également montré qu'elle est aussi positive (les calculs sont longs et ne sont pas présentés dans

ce document). Les conditions  $\det(\text{hessienne}) > 0$  et  $\text{tr}(\text{hessienne}) > 0$  font du point critique précédemment obtenu un minimum local. Etant donné que  $H1$  ne possède qu'un seul point critique, son minimum local est aussi son minimum global. On en déduit donc au final, que  $H$  est maximisé par les fonctions  $S(a)$ ,  $T(a)$ ,  $U(a)$  et  $V(a)$  présentées plus haut.

## Annexe D : Description du protocole des essais à l'eau

### D.1 Essai d'absorption d'eau

Les essais d'absorption ont été réalisés sur la matrice et les nanocomposites PMMA/4%. Avant toute immersion dans l'eau les échantillons ont été étuvés pendant une semaine à 40°C pour éliminer toute trace d'humidité. A la sortie de l'étuve, les échantillons sont placés 15 minutes dans un dessiccateur qui est à la température ambiante. Ceci permet de les stabiliser en température. Ils sont ensuite pesés puis immergés dans l'eau. Les mesures sont faites dans une salle à atmosphère contrôlée avec une température moyenne de l'eau qui est de 20°C. Les pesées sont faites chaque 24h. Avant la pesée, l'échantillon est sorti de son milieu puis séché avec du papier doux. Les pesées sont faites jusqu'à saturation de l'échantillon. Les pesées sont faites avec une balance de type Sartorius CP225D d'une précision de 0,01mg pour une masse de 80mg.

Sur la figure D.1 sont tracées les évolutions du rapport des prises de masses en fonction du temps de conditionnement pour la matrice et les nanocomposites PMMA/4%.  $m_0$ ,  $m_{sat}$  et  $m_t$  sont respectivement les masses initiale des éprouvettes, à saturation et au moment des pesées.  $D$  est le coefficient de diffusion,  $t$  le temps de conditionnement et  $2h$  l'épaisseur de l'échantillon. Sur cette figure on remarque que la matrice atteint sa saturation avant les nanocomposites. Et plus petite est la taille des particules, plus long est le temps de saturation. Le coefficient  $D$  est obtenu par une régression linéaire de la pente de la courbe dans sa zone linéaire. La détermination des coefficients de diffusion a montré que le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans la matrice est supérieur à celui des nanocomposites et ce coefficient diminue avec la diminution de la taille des particules. La diminution du coefficient de diffusion serait due à la difficulté de migration des molécules d'eau dans la matrice. Le temps de saturation rallongé et le faible coefficient de diffusion observés dans le cas des nanocomposites avec des particules de petites tailles montrent que les matrices présentes dans ces matériaux sont plus compactes comparée à la matrice vierge.

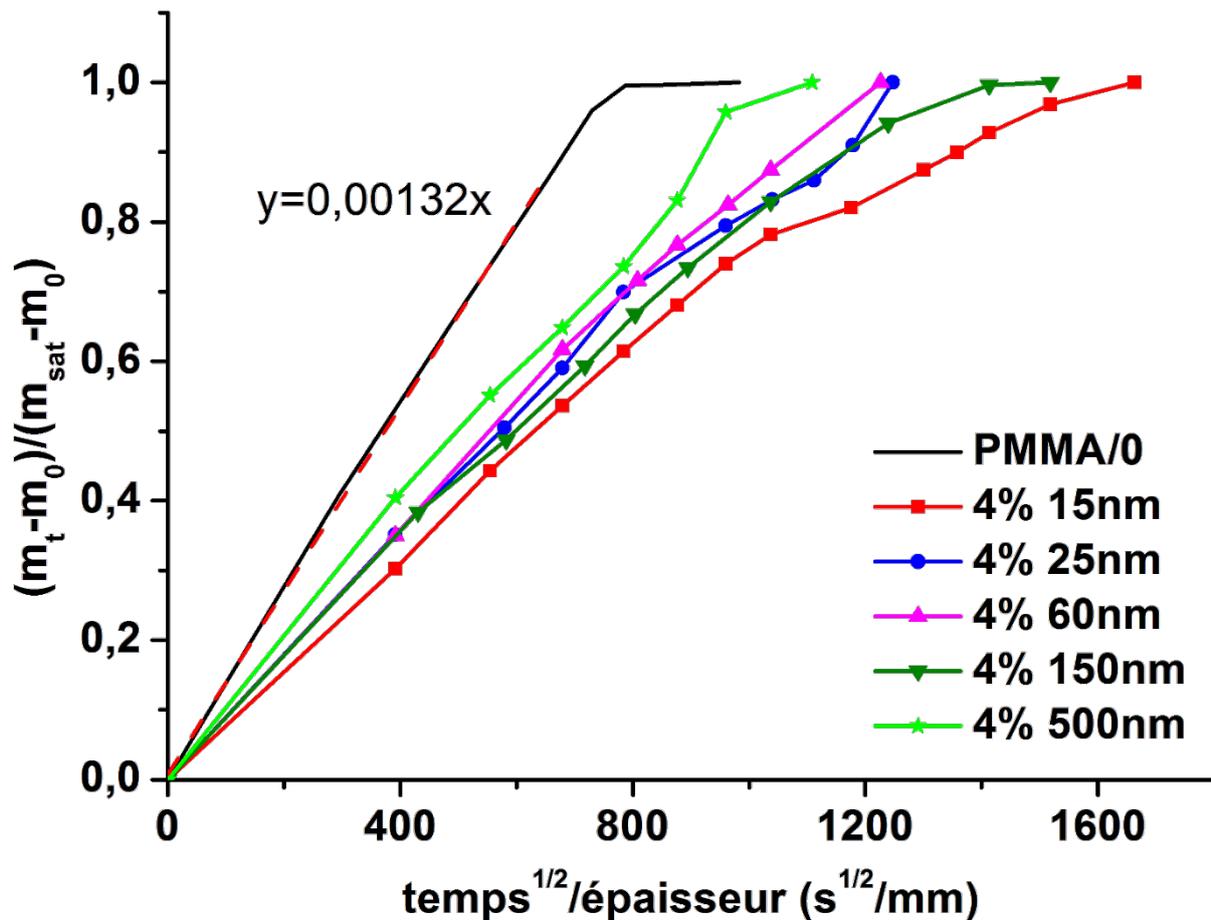


Figure D.1 : Evolution du rapport des prises de masse en fonction du temps de conditionnement de la matrice PMMA et ses nanocomposites PMMA/4%.

## D.2 Essai du retour libre

L'essai de retour libre consiste à mesurer des grandeurs induites dans un matériau sans sollicitation mécanique. Dans ce travail, il permet de mesurer la force induite dans la matrice par la résorption d'eau.

Après que les échantillons soient saturés, ils sont séchés en surface puis pesés régulièrement jusqu'à ce qu'une diminution de la masse soit observée. Ce processus permet de stabiliser l'échantillon. La diminution de la masse est synonyme de résorption d'eau. Il est ensuite soumis à l'essai de retour libre. En effet, l'échantillon hors de l'eau aura tendance à rejeter la quantité d'eau absorbée. La différence entre la pression induite par l'eau dans la matrice et la pression de l'air à la surface de l'échantillon crée un gradient à la surface de l'échantillon. Le retour à un état d'équilibre se fait par le rejet des molécules d'eau emmagasinée dans la matrice. Le rejet s'accompagne d'une contrainte qui induite dans la matrice. L'essai de retour libre permet de mesurer cette contrainte.

Au moment de la résorption, l'échantillon est placé entre les mors d'une machine de traction avec une déformation imposée nulle. La force induite par le retour à l'équilibre du matériau est enregistrée en fonction du temps jusqu'à l'obtention d'un plateau. Les résultats de cet essai pour les différentes tailles de particules à 4% en volume sont présentés sur la figure P.2.



## Références

- [1] Pavlidou S, Papaspyrides CD. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Prog Polym Sci* 2008; 33: 1119–1198.
- [2] Cui L, Hunter DL, Yoon PJ, et al. Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, Part 2: Morphology and properties of nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2008; 49: 3762–3769.
- [3] Paul DR, Robeson LM. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2008; 49: 3187–3204.
- [4] Kamrani S, Riedel R, Seyed Reihani SM, et al. Effect of Reinforcement Volume Fraction on the Mechanical Properties of Al—SiC Nanocomposites Produced by Mechanical Alloying and Consolidation. *J Compos Mater* 2009; 44: 313–326.
- [5] Douce J, Boilot J-P, Biteau J, et al. Effect of filler size and surface condition of nano-sized silica particles in polysiloxane coatings. *Thin Solid Films* 2004; 466: 114–122.
- [6] Mishra S, Sonawane SH, Singh RP. Studies on characterization of nano CaCO<sub>3</sub> prepared by the in situ deposition technique and its application in PP-nano CaCO<sub>3</sub> composites. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005; 43: 107–113.
- [7] Sun L, Warren GL, O'Reilly JY, et al. Mechanical properties of surface-functionalized SWCNT/epoxy composites. *Carbon N Y* 2008; 46: 320–328.
- [8] Rafiee MA, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *ACS Nano* 2009; 3: 3884–3890.
- [9] Gojny FH, Wichmann MHG, Fiedler B, et al. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study. *Compos Sci Technol* 2005; 65: 2300–2313.
- [10] Gojny FH, Wichmann MHG, Köpke U, et al. Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content. *Compos Sci Technol* 2004; 64: 2363–2371.
- [11] Ayatollahi MR, Shadlou S, Shokrieh MM. Fracture toughness of epoxy/multi-walled carbon nanotube nano-composites under bending and shear loading conditions. *Mater Des* 2011; 32: 2115–2124.
- [12] Yu W, Wang J, You W. Structure and linear viscoelasticity of polymer nanocomposites with agglomerated particles. *Polymer (Guildf)* 2016; 98: 190–200.
- [13] Pegel S, Pötschke P, Petzold G, et al. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts. *Polymer (Guildf)* 2008; 49: 974–984.
- [14] Huang X, Xie L, Jiang P, et al. Morphology studies and ac electrical property of low density polyethylene/octavinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane composite dielectrics. *Eur Polym J* 2009; 45: 2172–2183.
- [15] Golbang A, Famili MHN, Shirvan MMM. A method for quantitative characterization of agglomeration degree in nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2017; 145: 181–186.

- [16] Zaïri F, Gloaguen JM, Naït-Abdelaziz M, et al. Study of the effect of size and clay structural parameters on the yield and post-yield response of polymer/clay nanocomposites via a multiscale micromechanical modelling. *Acta Mater* 2011; 59: 3851–3863.
- [17] Shenoy VB. Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces. *Phys Rev B* 2005; 71: 94104.
- [18] Marcadon V, Brown D, Hervé E, et al. Confrontation between Molecular Dynamics and micromechanical approaches to investigate particle size effects on the mechanical behaviour of polymer nanocomposites. *Comput Mater Sci* 2013; 79: 495–505.
- [19] Le JYH, He QQ. An XFEM / level set approach to modelling surface / interface effects and to computing the size-dependent effective properties of nanocomposites. *Springer* 2008; 42: 119–131.
- [20] Brisard S, Dormieux L, Kondo D. Hashin–Shtrikman bounds on the bulk modulus of a nanocomposite with spherical inclusions and interface effects. *Comput Mater Sci* 2010; 48: 589–596.
- [21] Brisard S, Dormieux L, Kondo D. Hashin–Shtrikman bounds on the shear modulus of a nanocomposite with spherical inclusions and interface effects. *Comput Mater Sci* 2010; 50: 403–410.
- [22] Duan HL, Wang J, Huang ZP, et al. Size-dependent effective elastic constants of solids containing nano-inhomogeneities with interface stress. *J Mech Phys Solids* 2005; 53: 1574–1596.
- [23] OUDET C. *Polymères. Structures et propriétés, introduction*. Elsevier M. 1993.
- [24] Perez JM. *Matériaux non-cristallins et science du désordre*. 2001.
- [25] Nguyen TL, Bédoui F, Mazeran P-E, et al. Mechanical investigation of confined amorphous phase in semicrystalline polymers: Case of PET and PLA. *Polym Eng Sci* 2015; 55: 397–405.
- [26] Lovell R, Windle AH. Determination of the local conformation of PMMA from wide-angle X-ray scattering. *Polymer (Guildf)* 1981; 22: 175–184.
- [27] Vincent O, Hastings C, Suprakas SR. Morphology and Properties of Polymer Composites Based on Biodegradable Polylactide/Poly[(butylene succinate)-co-adipate] Blend and Nanoclay. *Macromol Mater Eng* 2011; 296: 865–877.
- [28] Ajayan PM, Schadler LS, Braun PV. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley Online Library. Epub ahead of print 2003. DOI: 10.1002/3527602127.
- [29] Cauvin L. *Étude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement de nanocomposites à renforts plaquettaires*. Université Lille 1, 2009.
- [30] Caillère S, Hénin S, Rautureau M. *Minéralogie des argiles. 2. Classification et nomenclature*. 2ème édit. 1982.
- [31] Hillier S. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. *Clay Miner* 1999; 34: 210–211.
- [32] Gloaguen JM, Lefebvre JM. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2001; 42: 5841–5847.

- [33] Cauvin L, Kondo D, Brieu M, et al. Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites: Characterization and micro-macro modelling. *Polym Test* 2010; 29: 245–250.
- [34] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. *Compos Sci Technol* 2007; 67: 2535–2544.
- [35] Azizi Samir MAS, Chazeau L, Alloin F, et al. POE-based nanocomposite polymer electrolytes reinforced with cellulose whiskers. *Electrochim Acta* 2005; 50: 3897–3903.
- [36] Ljungberg N, Cavaillé J-Y, Heux L. Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers. *Polymer (Guildf)* 2006; 47: 6285–6292.
- [37] Chazeau L, Cavaillé JY, Terech P. Mechanical behaviour above Tg of a plasticised PVC reinforced with cellulose whiskers; a SANS structural study. *Polymer (Guildf)* 1999; 40: 5333–5344.
- [38] Yourdkhani M, Hubert P. A systematic study on dispersion stability of carbon nanotube-modified epoxy resins. *Carbon N Y* 2015; 81: 251–259.
- [39] Rahmat M, Hubert P. Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol* 2011; 72: 72–84.
- [40] Ashrafi B, Hubert P. Modeling the elastic properties of carbon nanotube array/polymer composites. *Compos Sci Technol* 2006; 66: 387–396.
- [41] Mirjalili V, Hubert P. Modelling of the carbon nanotube bridging effect on the toughening of polymers and experimental verification. *Compos Sci Technol* 2010; 70: 1537–1543.
- [42] Shokrieh MM, Rafiee R. Investigation of nanotube length effect on the reinforcement efficiency in carbon nanotube based composites. *Compos Struct* 2010; 92: 2415–2420.
- [43] Shokrieh MM, Rafiee R. On the tensile behavior of an embedded carbon nanotube in polymer matrix with non-bonded interphase region. *Compos Struct* 2010; 92: 647–652.
- [44] Shokrieh MM, Rafiee R. Prediction of mechanical properties of an embedded carbon nanotube in polymer matrix based on developing an equivalent long fiber. *Mech Res Commun* 2010; 37: 235–240.
- [45] Shokrieh MM, Rafiee R. Prediction of Young’s modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach. *Mater Des* 2010; 31: 790–795.
- [46] Chabert E, Bornert M, Bourgeat-Lami E, et al. Filler–filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Mater Sci Eng A* 2004; 381: 320–330.
- [47] Liu YQ, Cong HT, Wang W, et al. AlN nanoparticle-reinforced nanocrystalline Al matrix composites: Fabrication and mechanical properties. *Mater Sci Eng A* 2009; 505: 151–156.
- [48] NAUDIN C-A, CLOZZA C. Plastiques et Composites, Nature et Caractéristiques des charges. *Techniques de l’Ingénieur*. DOI: A3220 v1.
- [49] Prabakar S, Assink RA, Raman NK, et al. Cross-Condensation Reactions in an Organically Modified Silica Sol-Gel. *MRS Proc*; 346. Epub ahead of print 1994. DOI:

- DOI: 10.1557/PROC-346-979.
- [50] Prabakar S, Assink RA, Raman NK, et al. Identification of self- and cross-condensation products in organically modified silica sols by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR spectroscopy. *J Non Cryst Solids* 1996; 202: 53–60.
- [51] Iler RK. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. New York, 1979.
- [52] E.F. Vansant P. Van Der Voort K.C. Vrancken. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface, in Studies in Surface and Catalysis*. 1st ed. Amsterdam, 1995.
- [53] Unger K, Schick-Kalb J, Krebs K-F. Preparation of porous silica spheres for column liquid. *J Chromatogr A* 1973; 83: 5–9.
- [54] Legrand AP, Hommel H, Tuel A, et al. Hydroxyls of silica powders. *Adv Colloid Interface Sci* 1990; 33: 91–330.
- [55] Vignes JL, André G, Kapala F. Données sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux. *Union des Physiciens SFC, Cachan*, p. 134.
- [56] Gaikwad SD, Goyal RK. Effect of manufacturing processes on percolation threshold and electrical conductivity of polymer/multi layers graphene nanocomposites. *Diam Relat Mater* 2018; 85: 13–17.
- [57] Esbati AH, Irani S. Effect of functionalized process and CNTs aggregation on fracture mechanism and mechanical properties of polymer nanocomposite. *Mech Mater* 2018; 118: 106–119.
- [58] Colonna S, Bernal MM, Gavoci G, et al. Effect of processing conditions on the thermal and electrical conductivity of poly (butylene terephthalate) nanocomposites prepared via ring-opening polymerization. *Mater Des* 2017; 119: 124–132.
- [59] M. APE, G. MA. Polymerisation of methyl methacrylate by organometallic compounds. I. Kinetic studies. *Die Makromol Chemie* 2003; 81: 234–252.
- [60] Hu G, Feng L. Extruder processing for nanoblends and nanocomposites. *Macromol Symp* 2003; 195: 303–308.
- [61] Pu Y, Zou Q, Hou D, et al. Molecular weight kinetics and chain scission models for dextran polymers during ultrasonic degradation. *Carbohydr Polym* 2017; 156: 71–76.
- [62] Pasupuleti S, Madras G. Ultrasonic degradation of poly (styrene-co-alkyl methacrylate) copolymers. *Ultrason Sonochem* 2010; 17: 819–826.
- [63] Konaganti VK, Madras G. Ultrasonic degradation of poly(methyl methacrylate-co-alkyl acrylate) copolymers. *Ultrason Sonochem* 2010; 17: 403–408.
- [64] GELINEAU P. *Caractérisation morphologique et homogénéisation élastique et visco-élastique de polymère*. Université de Technologie de Compiègne, 2015.
- [65] Porod G, Kolloid-Z. No Title. 1951; 124: 83–114.
- [66] Schnablegger H, Singh Y. The SAXS guide: getting acquainted with the principles. *Ant Paar* 2013; 124.
- [67] Guinier A, Fournet G. Small angle scattering of X-rays. *J Polym Sci* 1956; 19: 594–594.

- [68] Glatter O, Kratky O. Small-Angle X-ray Scattering. *Acad London*.
- [69] Venditti V, Egner TK, Clore GM. Hybrid Approaches to Structural Characterization of Conformational Ensembles of Complex Macromolecular Systems Combining NMR Residual Dipolar Couplings and Solution X-ray Scattering. *Chem Rev* 2016; 116: 6305–6322.
- [70] Abdelrazek EM, Hezma AM, El-khodary A, et al. Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egypt J Basic Appl Sci* 2016; 3: 10–15.
- [71] Donth E-J. *The Glass Transition*. Berlin: Springer. Epub ahead of print 2001. DOI: 10.1007/978-3-662-04365-3.
- [72] Pal K. Effect of different nanofillers on mechanical and dynamic behavior of PMMA based nanocomposites. *Compos Commun* 2016; 1: 25–28.
- [73] Nguyen TL. *Approche multi-échelles dans les matériaux polymères : de la caractérisation nanométrique aux effets d'échelles*. Université de Technologie de Compiègne, 2014.
- [74] Blivi AS, Benhui F, Bai J, et al. Experimental evidence of size effect in nano-reinforced polymers: Case of silica reinforced PMMA. *Polym Test* 2016; 56: 337–343.
- [75] Cauvin L, Bhatnagar N, Brieu M, et al. Experimental study and micromechanical modeling of MMT platelet-reinforced PP nanocomposites. *Comptes Rendus Mécanique* 2007; 335: 702–707.
- [76] Cammarata RC, Eby RK. Effects and measurement of internal surface stresses in materials with ultrafine microstructures. *J Mater Res* 1991; 6: 888–890.
- [77] Huang ZP, Wang J. A theory of hyperelasticity of multi-phase media with surface/interface energy effect. *Acta Mech* 2006; 182: 195–210.
- [78] Yu HY. A new dislocation-like model for imperfect interfaces and their effect on load transfer. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 1998; 29: 1057–1062.
- [79] Walpole LJ. A coated inclusion in an elastic medium. *Math Proc Cambridge Philos Soc* 1978; 83: 495–506.
- [80] Bedi HS, Tiwari M, Agnihotri PK. Quantitative determination of size and properties of interphase in carbon nanotube based multiscale composites. *Carbon NY* 2018; 132: 181–190.
- [81] Gibbs JW. *The scientific Papers of J. Willard Gibbs*. vol 1. Longmans-green, London, 1906.
- [82] Cammarata RC. Surface and interface stress effects in thin films. *Prog Surf Sci* 1994; 46: 1–38.
- [83] Herring C, Gomer R, Smith CS. The use of classical macroscopic concepts in surface energy problems. In: Gomer R, Smith CS (eds) *Structure and Properties of Solid Surfaces*. University of Chicago, 1953, pp. 5–81.
- [84] Murr L. *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*. 1975.
- [85] Shuttleworth R. The Surface Tension of Solids. *Proc Phys Soc Sect A* 1950; 63: 444.
- [86] W. CJ. Thermodynamics of Solid and Fluid Surfaces. *The Selected Works of John W.*

- Cahn*. Epub ahead of print 4 October 2013. DOI: doi:10.1002/9781118788295.ch39.
- [87] Gurtin ME, Weissmüller J, Larché F. A general theory of curved deformable interfaces in solids at equilibrium. *Philos Mag A* 1998; 78: 1093–1109.
- [88] Gurtin ME, Ian Murdoch A. A continuum theory of elastic material surfaces. *Arch Ration Mech Anal* 1975; 57: 291–323.
- [89] Bottomley DJ, Ogino T. Alternative to the Shuttleworth formulation of solid surface stress. *Phys Rev B* 2001; 63: 165412.
- [90] Sharma P, Ganti S, Bhate N. Effect of surfaces on the size-dependent elastic state of nano-inhomogeneities. *Appl Phys Lett* 2003; 82: 535–537.
- [91] Quang H Le, He Q-C. Variational principles and bounds for elastic inhomogeneous materials with coherent imperfect interfaces. *Mech Mater* 2008; 40: 865–884.
- [92] Shenoy REM and VB. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements. *Nanotechnology* 2000; 11: 139.
- [93] Wikipedia. No Title.
- [94] Pines A, Gibby MG, Waugh JS. Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids. *J Chem Phys* 1973; 59: 569–590.
- [95] Brunauer S, Emmett PH, Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938; 60: 309–319.
- [96] Evchuk IY, Musii RI, Makitra RG, et al. PHYSICOCHEMICAL STUDIES OF SYSTEMS AND PROCESSES Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents o o o o o o o o o o o. *Russ J Appl Chem* 2005; 78: 1576–1580.
- [97] Patra N, Barone AC, Salerno M. Solvent effects on the thermal and mechanical properties of poly(methyl methacrylate) casted from concentrated solutions. *Adv Polym Technol* 2011; 30: 12–20.
- [98] Ahmadian-Alam L, Kheirmand M, Mahdavi H. Preparation, characterization and properties of PVDF-g-PAMPS/PMMA-co-PAMPS/silica nanoparticle as a new proton exchange nanocomposite membrane. *Chem Eng J* 2016; 284: 1035–1048.
- [99] Siddiqui MN, Redhwi HH, Vakalopoulou E, et al. Synthesis, characterization and reaction kinetics of PMMA/silver nanocomposites prepared via in situ radical polymerization. *Eur Polym J* 2015; 72: 256–269.
- [100] Azizi N, Mohammadi T, Mosayebi Behbahani R. Comparison of permeability performance of PEBAX-1074/TiO<sub>2</sub>, PEBAX-1074/SiO<sub>2</sub> and PEBAX-1074/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chem Eng Res Des* 2017; 117: 177–189.
- [101] Yang CL, Li ZH, Li WJ, et al. Batwing-like polymer membrane consisting of PMMA-grafted electrospun PVdF–SiO<sub>2</sub> nanocomposite fibers for lithium-ion batteries. *J Memb Sci* 2015; 495: 341–350.
- [102] Chivas-Joly C, Longuet C, Motzkus C, et al. Influence of the composition of PMMA nanocomposites on gaseous effluents emitted during combustion. *Polym Degrad Stab* 2015; 113: 197–207.

- [103] Erbas Kiziltas E, Kiziltas A, Bollin SC, et al. Preparation and characterization of transparent PMMA–cellulose-based nanocomposites. *Carbohydr Polym* 2015; 127: 381–389.
- [104] Hwu JM, Jiang GJ, Gao ZM, et al. The characterization of organic modified clay and clay-filled PMMA nanocomposite. *J Appl Polym Sci* 2002; 83: 1702–1710.
- [105] Tripp CP, Hair ML. An infrared study of the reaction of octadecyltrichlorosilane with silica. *Langmuir* 1992; 8: 1120–1126.
- [106] Rasband W. ImageJ software release 1.48v, <http://imagej.nih.gov/ij>.
- [107] Banfield JF, Zhang H. Nanoparticles in the Environment. *Rev Mineral Geochemistry* 2001; 44: 1 LP-58.
- [108] RELATION OF STRUCTURE STABILITY AND DEBYE TEMPERATURE TO CRYSTAL SIZE OF NANOMETER SIZED TiO<sub>2</sub> POWDERS.
- [109] Shin H, Yang S, Choi J, et al. Effect of interphase percolation on mechanical behavior of nanoparticle-reinforced polymer nanocomposite with filler agglomeration: A multiscale approach. *Chem Phys Lett* 2015; 635: 80–85.
- [110] González I, Eguiazabal JI, Nazábal J. Effects of the processing sequence and critical interparticle distance in PA6-clay/mSEBS nanocomposites. *Eur Polym J* 2008; 44: 287–299.
- [111] Tessema A, Zhao D, Moll J, et al. Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites. *Polym Test* 2017; 57: 101–106.
- [112] GmbH AP. SAXS-Data Classification 01 - Basics.
- [113] Dlugosz J, Fraser G V, Grubb D, et al. Study of crystallization and isothermal thickening in polyethylene using SAXD, low frequency Raman spectroscopy and electron microscopy. *Polymer (Guildf)* 1976; 17: 471–480.
- [114] Kavesh S, Schultz JM. Lamellar and interlamellar structure in melt-crystallized polyethylene. I. Degree of crystallinity, atomic positions, particle size, and lattice disorder of the first and second kinds. *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* 1970; 8: 243–276.
- [115] Cser F. About the Lorentz correction used in the interpretation of small angle X-ray scattering data of semicrystalline polymers. *J Appl Polym Sci* 2001; 80: 2300–2308.
- [116] Wang W, Murthy NS, Chae HG, et al. Structural changes during deformation in carbon nanotube-reinforced polyacrylonitrile fibers. *Polymer (Guildf)* 2008; 49: 2133–2145.
- [117] Bevis JA. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. UK: Blackwell Publishing. Epub ahead of print 2008. DOI: 10.1002/9780470697702.
- [118] Ryan AJ, Stanford JL, Bras W, et al. A synchrotron X-ray study of melting and recrystallization in isotactic polypropylene. *Polymer (Guildf)* 1997; 38: 759–768.
- [119] Verma RK, Velikov V, Kander RG, et al. SAXS studies of lamellar level morphological changes during crystallization and melting in PEEK. *Polymer (Guildf)* 1996; 37: 5357–5365.

- [120] Barnes JD, Kolb R, Barnes K, et al. Microstructure analysis using temperature-induced contrast variation in small-angle scattering. *J Appl Crystallogr* 2000; 33: 758–762.
- [121] Wang LF, Pearce EM, Kwei TK. Glass transitions in hydrogen-bonded polymer complexes. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1991; 29: 619–626.
- [122] Painter PC, Graf JF, Coleman MM. Effect of hydrogen bonding on the enthalpy of mixing and the composition dependence of the glass transition temperature in polymer blends. *Macromolecules* 1991; 24: 5630–5638.
- [123] Kashiwagi T, Hirata T, Brown JE. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight. *Macromolecules* 1985; 18: 131–138.
- [124] Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam. *J Mater Res* 1993; 8: 1174–1178.
- [125] Urresti O, González A, Fernández-Berridi MJ, et al. Oxygen permeability through poly(ethylene-co-vinyl acetate)/clay nanocomposites prepared by microwave irradiation. *J Memb Sci* 2011; 373: 173–177.
- [126] Anoukou K, Zaïri F, Naït-Abdelaziz M, et al. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. Part II: Experimental verification. *Compos Sci Technol* 2011; 71: 206–215.
- [127] Maiti P, Yamada K, Okamoto M, et al. New Polylactide/Layered Silicate Nanocomposites: Role of Organoclays. *Chem Mater* 2002; 14: 4654–4661.
- [128] Fornes TD, Paul DR. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer (Guildf)* 2003; 44: 4993–5013.
- [129] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J Mater Res* 1993; 8: 1185–1189.
- [130] Ying Z, Xianggao L, Bin C, et al. Highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites: Mechanism of exfoliation and thermal/mechanical properties. *Compos Struct* 2015; 132: 44–49.
- [131] Yang F, Nelson GL. Polymer/silica nanocomposites prepared via extrusion. *Polym Adv Technol* 2006; 17: 320–326.
- [132] Pascoe KJ, Parkins RN. *An introduction to the properties of engineering materials*. 3rd ed. London: Van Nostrand Reinhold, 1980. E pub ahead of print 1980. D OI: 10.1016/0378-3804(80)90054-6.
- [133] Jumahat A, Soutis C, Abdullah SA, et al. Tensile Properties of Nanosilica/Epoxy Nanocomposites. *Procedia Eng* 2012; 41: 1634–1640.
- [134] Masania K. Toughening mechanisms of silica nanoparticle-modified epoxy polymers. *Mech Eng Dep Imp Coll London, PhD* 2010; 530–541.
- [135] Wikipédia. Module de Young. *Wikipedia*.
- [136] Goodfellow. Goodfellow Product Catalogue. *Goodfellow*.
- [137] Papon A, Montes H, Hanafi M, et al. Glass-Transition Temperature Gradient in Nanocomposites: Evidence from Nuclear Magnetic Resonance and Differential Scanning Calorimetry. *Phys Rev Lett* 2012; 108: 65702.

- [138] Bergeret A, Alberola N. A study of the interphase in styrene-methacrylic acid copolymer/glass bead composites. *Polymer (Guildf)* 1996; 37: 2759–2765.
- [139] D. AN, K. B, C. B, et al. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polym Compos* 2004; 22: 312–325.
- [140] Hamilton JC, Wolfer WG. Theories of surface elasticity for nanoscale objects. *Surf Sci* 2009; 603: 1284–1291.
- [141] Shuttleworth R. The Surface Tension of Solids. *Proc Phys Soc Sect A* 1950; 63: 444.
- [142] Zhou LG, Huang H. Are surfaces elastically softer or stiffer? *Appl Phys Lett* 2004; 84: 1940–1942.
- [143] Povstenko YZ. Theoretical investigation of phenomena caused by heterogeneous surface tension in solids. *J Mech Phys Solids* 1993; 41: 1499–1514.
- [144] Chen T, Chiu M-S, Weng C-N. Derivation of the generalized Young-Laplace equation of curved interfaces in nanoscaled solids. *J Appl Phys* 2006; 100: 74308.
- [145] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall* 1973; 21: 571–574.
- [146] Christensen RM, Lo KH. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J Mech Phys Solids* 1979; 27: 315–330.
- [147] Hashin Z. Thin interphase/imperfect interface in elasticity with application to coated fiber composites. *J Mech Phys Solids* 2002; 50: 2509–2537.
- [148] Willis JR. Bounds and Self-Consistent Estimates for the Overall Properties of Anisotropic Composites. *J. Mech. Phys. Solids* 1977; 25: 185–202.
- [149] Castañeda PP, Willis JR. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 1995; 43: 1919–1951.
- [150] Kroner E. Bounds for Effective Elastic Moduli of Disordered Materials. *J. Mech. Phys. Solids* 1977; 25: 137–155.
- [151] Zha CS, Hemley RJ, Mao HK, et al. Acoustic velocities and refractive index of SiO<sub>2</sub> glass to 57.5 GPa by Brillouin scattering. *Phys Rev B* 1994; 50: 13105–13112.
- [152] Greaves GN, Greer AL, Lakes RS, et al. Poisson's ratio and modern materials. *Nat Mater* 2011; 10: 823.
- [153] Glaskova T, Zarrelli M, Borisova A, et al. Method of quantitative analysis of filler dispersion in composite systems with spherical inclusions. *Compos Sci Technol* 2011; 71: 1543–1549.
- [154] Pawlak A. Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene. *Polymer (Guildf)* 2007; 48: 1397–1409.
- [155] G'Sell C, Hiver JM, Dahoun A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int J Solids Struct* 2002; 39: 3857–3872.
- [156] J. SR. Spherulite structure, deformation morphology, and mechanical properties of isotactic polypropylene fibers. *J Polym Sci Part C Polym Symp* 1967; 20: 253–284.

- [157] Rozanski A, Galeski A. Plastic yielding of semicrystalline polymers affected by amorphous phase. *Int J Plast* 2013; 41: 14–29.