

N° d'ordre : 40991

THÈSE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR (SPI) n° 72

Spécialité : MÉCANIQUE DES MATÉRIAUX

présentée par

Kokou ANOUKOU

Modélisation multi-échelle du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite – approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire

*Soutenue publiquement le 4 Décembre 2012
devant la Commission d'Examen composée de :*

JURY

Christian GAUTHIER	Professeur, Université de Strasbourg (France)	<i>Président</i>
Mohamed FERHAT	Professeur, Université d'Oran (Algérie)	<i>Rapporteur</i>
Paul LIPINSKI	Professeur, ENI de Metz (France)	<i>Rapporteur</i>
Nourredine AÏT HOCINE	Professeur, ENI du Val de Loire (France)	<i>Examineur</i>
Napo BONFOH	MCF, ENI de Metz (France)	<i>Examineur</i>
Moussa NAÏT-ABDELAZIZ	Professeur, Université Lille 1 (France)	<i>Directeur de thèse</i>
Ali ZAOUÏ	Professeur, Université Lille 1 (France)	<i>Co-directeur de thèse</i>
Fahmi ZAÏRI	MCF, Université Lille 1 (France)	<i>Encadrant</i>

Cette thèse s'est déroulée à l'Université Lille 1 dans les équipes de recherche Fatigue et endommagement des surfaces et matériaux (ER6 fusionnée avec ER3 : Micro mécanismes de déformation, d'endommagement et de fatigue) du LML et Géomatériaux du LGCgE.

LABORATOIRE
de MECANIQUE
de LILLE
UMR CNRS 8107



LML – UMR 8107

Boulevard Paul Langevin
59655 Villeneuve d'Ascq Cédex

☎ 03 20 33 71 52

FAX 03 20 33 71 53

✉ lml@univ-lille1.fr

Site <http://lml.univ-lille1.fr>



Laboratoire
Génie Civil
et géoEnvironnement
Lille Nord de France

LGCgE – EA 4515

Lille Nord de France

☎ 03 21 63 72 40

FAX 03 28 76 74 88

Site <http://www.lgcge.fr>

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Si la pratique et la théorie sont réunies, rien ne fonctionne et on ne sait pas pourquoi. »

Albert EINSTEIN

*Je dédie cette thèse
à la mémoire de mon Père et de ma Sœur,
à ma Mère,
et à ma fille Kristina.*

Remerciements

Une thèse ce n'est pas seulement de la réflexion intellectuelle mais c'est aussi une question de relationnel. C'est une période très délicate dans la vie du jeune chercheur qui doit apprendre à gérer ses émotions et être doté d'une grande patience. Si effrayante et désespérante qu'elle soit, elle demeure cependant, pour moi, une expérience très enrichissante aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. C'est toujours une bonne chose que de rendre mérite aux aînés dans le domaine qui ont approuvé ce travail de thèse, et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à son aboutissement. C'est avec un grand enthousiasme que je voudrais alors leur témoigner ma plus profonde et sincère gratitude.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique de Lille (LML UMR 8107) et le Laboratoire Génie Civil et géo-Environnement (LGCgE EA 4515) de l'Université Lille 1.

Je tiens tout d'abord à exprimer mes sincères remerciements à mes trois mentors qui ont encadré cette thèse. – Je remercie mon directeur de thèse, Moussa NAÏT-ABDELAZIZ, pour la confiance qu'il m'a accordée en me confiant ce projet de recherche qu'il a su diriger, à sa manière, avec un vif enthousiasme. Grâce à sa capacité scientifique et à ses qualités humaines, il m'a permis de mener à bien cette thèse de manière autonome, tout en gardant un œil avisé et critique sur mes propositions et démarches scientifiques. – Je remercie également Ali ZAOUL, mon co-directeur de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe et apporté ses connaissances précieuses en modélisation moléculaire, un domaine au départ flou et mystérieux pour moi. – Je remercie aussi Fahmi ZAÏRI, le principal encadrant de ce travail. Son contact facile et sa grande disponibilité m'ont permis de me sentir à l'aise au cours des fructueuses discussions scientifiques que nous avons eues. Au-delà de son sens du relationnel, j'ai aussi apprécié sa culture scientifique dont il fit preuve tout au long de cette thèse.

A eux trois, je voudrais exprimer ma profonde gratitude pour leurs conseils et encouragements qui m'ont aiguillé durant cette thèse.

Je voudrais aussi remercier vivement Mohamed FERHAT et Paul LIPINSKI, d'avoir accepté la charge de rapporteur. Particulièrement, je dis un grand MERCI à Paul LIPINSKI d'avoir fait l'effort de se plonger, avec une rigueur scientifique incontestable, dans mes développements mathématiques et à y apporter ses remarques et suggestions très constructives.

Je souhaiterais également remercier Christian GAUTHIER de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et d'avoir animé des discussions scientifiques de grand intérêt. Je remercie aussi Nourredine AÏT HOCINE et Napo BONFOH, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse en tant qu'examineurs et de participer, avec leur haut niveau scientifique, aux discussions. Pour le temps et l'attention particulière qu'ils ont tous accordés à la lecture et à l'analyse de ce manuscrit, qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Cette liste ne sera pas exhaustive sans mentionner Jean-Michel GLOAGUEN, qui a beaucoup contribué à mes travaux sur le plan expérimental. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma sincère reconnaissance.

Au cours de ces trois années passées au sein du LML et du LGCgE, j'ai eu de chaleureux rapports humains et d'intéressants échanges scientifiques avec mes collègues doctorants, les enseignants-chercheurs et les personnels administratifs, lesquels je tiens à remercier chaleureusement. Je pense principalement à Yuanyuan ZHENG, qui m'a suivi dans mes premiers pas en modélisation moléculaire et a partagé avec moi ses expériences dans ce domaine. Je pense aussi à Géry DE SAXCE, avec qui j'ai pu avoir d'excellentes discussions sur les symétries matérielles des matériaux anisotropes et les tenseurs d'élasticité associés. Je n'oublie pas Djimédo KONDO, pour son hospitalité et ses conseils au début de mon installation à Lille.

Je remercie aussi chaleureusement le corps enseignant et les personnels administratifs du département Mécanique et du département LMD de Polytech'Lille de m'avoir donné l'occasion de découvrir le monde de l'enseignement au cours ma formation doctorale. C'est avec un grand plaisir que j'ai travaillé avec vous.

Un merci tout aussi cordial à Sonnou TIEM, Enseignant-Chercheur à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs (ENSI) de Lomé (Togo), qui m'a permis cette aventure très enrichissante en France.

J'adresse mes vifs remerciements à Rita et à sa mère Cathérine ainsi qu'à Aïcha, pour la patience et le temps qu'elles ont consacré à la relecture attentive et à la correction de ce manuscrit. A Rita, ma reconnaissance la plus sincère pour son soutien sans faille tout au long de ces trois années et l'intérêt qu'elle a toujours porté à ma vie professionnelle.

Je ne pourrais finir mes remerciements sans avoir une pensée sincère pour tous mes amis qui m'ont toujours soutenu, et avec lesquels j'ai partagé peine et joie. Je pense particulièrement à Mélissa, Aïcha, Makré, Joseph et Justin, pour les agréables moments passés ensemble. Je pense aussi à Chérif et Djidula, à qui ce manuscrit doit beaucoup. A vous tous, je dis merci !

Enfin, mon immense gratitude va à ma mère, une femme forte et courageuse. Mes souvenirs de ses sacrifices pour nous, m'ont permis de ne jamais lâcher prise. Ma profonde reconnaissance va également à mon oncle Sossavi, à mes frères Latévi, Désiré et Kelli, ainsi qu'à mes cousin(e)s Alexis, Mélike et Sylvie, pour leur soutien constant depuis plusieurs années. En tout cas, pour tout et à vous tous je dis "akpe¹" !

1. *merci* en langue Ewé parlée au Sud du Togo et au Sud-Est du Ghana

Résumé

Les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile ont pris une grande importance au cours de ces deux dernières décennies. Ceci trouve son explication d'une part, dans la grande disponibilité et le faible coût de production de la phase renforçante, et d'autre part dans les remarquables améliorations de propriétés physiques et mécaniques. Ces améliorations sont observées même à de très faibles quantités de renforts comparées à celles de leurs homologues microcomposites. Le développement de ces nouveaux matériaux suscite un fort engouement tant au niveau de la recherche académique qu'industrielle. Cependant, les mécanismes responsables de ces améliorations de propriétés demeurent mal compris et restent l'une des principales préoccupations des chercheurs.

Il s'agit dans ce travail de thèse, d'apporter une contribution à la compréhension et à la mise au point d'outils prédictifs du comportement mécanique de nanocomposites polymères à renforts d'argile de type montmorillonite. Pour y parvenir, deux approches de modélisation sont utilisées : la micromécanique des matériaux hétérogènes et la simulation de dynamique moléculaire.

Du point de vue analytique, un modèle micromécanique, basé sur une approche auto-cohérente pour la prise en compte des différentes interactions mises en jeu dans les nanocomposites polymère/argile, est développé. La résolution de l'équation de ce modèle, de caractère implicite, est grandement allégée en utilisant la décomposition canonique de Walpole. Les paramètres structuraux des nanoparticules d'argile (distance basale, facteur de forme, nombre de feuillets par particule intercalée) et l'effet de taille sont intégrés explicitement dans le modèle. Nous avons examiné dans un premier temps, les effets de ces paramètres structuraux sur les propriétés élastiques effectives des nanocomposites polymère/argile. Dans un second temps, le modèle proposé est validé par nos données expérimentales et celles issues de la littérature. Par ailleurs, une extension du modèle est ensuite construite pour prendre en compte la morphologie mixte (la structure partiellement exfoliée/intercalée) souvent rencontrée dans les nanocomposites polymère/argile. Une version modifiée du modèle est aussi présentée pour la prédiction de la réponse viscoélastique. L'hétérogénéité des matrices polymères semi-cristallins et la modification de leur structure cristalline, due à l'ajout des nanoparticules d'argile, sont également modélisées et une application est réalisée sur le polyamide 6 (PA6).

Du point de vue numérique, un protocole de simulation de dynamique moléculaire est proposé pour la modélisation à l'échelle atomique des nanocomposites polymère/argile. Par cette méthode, nous avons pu mettre en évidence l'effet de la capacité d'échange cationique de l'argile sur ses propriétés physiques et structurales. Cette méthode nous a également permis, entre autres, de faire la lumière sur les interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/argile et de calculer ses propriétés élastiques dans le cas de la structure intercalée.

Mots-clés : nanocomposites polymères, argile de type montmorillonite, relation structure-propriétés, comportement mécanique, homogénéisation micromécanique, simulation de dynamique moléculaire.

Abstract

Multiscale modeling of the mechanical behavior of polymer nanocomposites reinforced with montmorillonite clay – micromechanical approach and molecular dynamics simulation.

Polymer nanocomposites reinforced with clay minerals have attracted a great consideration during the last two decades. This can be explained, firstly, by the availability and the reduced production cost of the reinforcing phase, and secondly, by the remarkable improvements in physical and mechanical properties. These improvements are observed even at very low amounts of reinforcements compared to their microcomposite counterparts. The development of these new materials creates a keen interest both in academic and industrial research. However, the mechanisms responsible of these property improvements are still poorly understood and remain a major concern of researchers.

This work contributes to the understanding and to the development of predictive tools of the mechanical behavior of polymer nanocomposites reinforced with montmorillonite clay using two modeling approaches : micromechanics of heterogeneous materials and molecular dynamics simulation.

An analytical micromechanical model based on a self-consistent approach is developed in order to take into account the different interactions involved in polymer/clay nanocomposites. The analytical resolution of the equation of this model, which is implicit, is greatly simplified by using the canonical decomposition of Walpole. The structural parameters of clay nanoparticles (basal spacing, aspect ratio, number of clay platelets per intercalated particle), and the size effect are included explicitly in the model. In a first step, the effects of these structural parameters on the effective elastic properties of polymer/clay nanocomposites are examined. In a second step, the proposed model is validated by our experimental data and those extracted from the literature. Furthermore, in order to take into account the mixed morphology (i.e. the partially exfoliated/intercalated structure), often encountered in polymer/clay nanocomposites, an extension of the proposed model is then constructed. A modified version of the model for the prediction of the viscoelastic response is also presented. The heterogeneity of semi-crystalline polymer matrices and the change in their crystalline structure, due to the addition of clay nanoparticles, are also modeled and an application is made on the polyamide 6 (PA6).

A new molecular dynamics simulation protocol is proposed for the modeling of polymer/clay nanocomposites at the nanometric scale. The effect of the cation exchange capacity of the clay on its physical and structural properties is evaluated. This method has also allowed us, inter alia, to get insight into the molecular interactions between the different components of the intercalated PA6/clay nanocomposite and to determine its effective elastic properties.

Keywords : polymer nanocomposites, montmorillonite clay, structure-properties relationship, mechanical behavior, micromechanics and homogenization methods, molecular dynamics simulation.

Table des matières

Table des figures	xxi
Liste des tableaux	xxvii
Liste des symboles et acronymes	xxix
Introduction	1
1 Nanocomposites à matrice polymère – matériaux d’avenir	5
1.1 Généralités	5
1.1.1 Les différents types de nanocomposites à matrice polymère	6
1.1.2 Prédiction des propriétés mécaniques : approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire	7
1.1.3 Morphologies des nanocomposites polymère/argile	8
1.1.4 Elaboration des nanocomposites polymère/argile	10
1.1.4.1 Polymérisation <i>in situ</i>	10
1.1.4.2 Mélange en solution	11
1.1.4.3 Intercalation à l’état fondu	12
1.1.5 Structure et modification de la montmorillonite	13
1.1.5.1 Structure de la montmorillonite	13
1.1.5.2 Modification de la montmorillonite : capacité d’échange cationique (CEC)	15
1.1.6 Effet de taille et interaction matrice-inclusions : interphase	16
1.2 Les outils de modélisation du comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère	17
1.2.1 Homogénéisation micromécanique des matériaux hétérogènes	17

1.2.1.1	Principe de l'homogénéisation micromécanique	17
1.2.1.2	Modèles d'estimation des propriétés effectives en homogénéisation micromécanique	20
1.2.1.3	Bornes d'approximation des propriétés effectives en homogénéisation micromécanique	24
1.2.2	Simulation de dynamique moléculaire	25
1.2.2.1	Energie potentielle : les champs de force	26
1.2.2.2	Ensembles thermodynamiques	32
1.2.2.3	Conditions aux limites périodiques	34
1.2.2.4	Algorithmes d'intégration de l'équation du mouvement	36
2	Approche micromécanique : interphase et effet de taille dans les nanocomposites polymère/argile	41
2.1	Formulation du modèle : prise en compte des interactions entre les inclusions . .	43
2.1.1	Astuce de résolution : décomposition canonique de Walpole	45
2.1.2	Paramétrage du modèle	47
2.1.2.1	Cas de la structure exfoliée	47
2.1.2.2	Cas de la structure intercalée	48
2.1.2.3	Considération d'une troisième phase : l'interphase	49
2.1.3	Etude paramétrique et discussion	49
2.1.3.1	Effet de l'anisotropie	50
2.1.3.2	Effet du facteur de forme α	52
2.1.3.3	Effets du nombre moyen de feuillets N_a et de la distance basale d_{001}	53
2.1.3.4	Effet de taille	55
2.2	Applications	56
2.2.1	Etude expérimentale	58
2.2.1.1	Matériaux	58
2.2.1.2	Analyse thermogravimétrique (TGA)	58
2.2.1.3	Propriétés élastiques : essais de traction uniaxiale	59
2.2.1.4	Analyse thermomécanique dynamique : essais de DMA	60
2.2.1.5	Calorimétrie différentielle à balayage : la cristallinité	61
2.2.1.6	Caractérisation morphologique	63
2.2.2	Résultats et discussion	63
2.2.2.1	Comparaison du modèle proposé avec nos données expérimentales	63

2.2.2.2	Comparaison du modèle proposé avec les résultats expérimentaux issus de la littérature	67
2.3	Prise en compte de la coexistence des deux morphologies exfoliée et intercalée	70
2.3.1	Formulation du modèle : morphologie mixte	72
2.3.2	Applications	72
2.4	Comportement viscoélastique : lumière sur l'influence de l'interphase	74
2.4.1	Formulation du modèle en viscoélasticité linéaire	76
2.4.2	Applications aux nanocomposites PA6/C30B et PA6/CNa ⁺	77
2.5	Contribution de la cristallinité des matrices polymères à l'effet renforçant	81
2.5.1	Modèle à phases indépendantes	84
2.5.2	Modèle à interphase	85
2.5.3	Résultats et discussion	86
2.6	Synthèse	89
3	Simulation de dynamique moléculaire : vers une meilleure compréhension de la physique dans les nanocomposites polymère/argile	91
3.1	La montmorillonite et les chaînes moléculaires	93
3.2	Etude de la montmorillonite modifiée (OMMT)	95
3.2.1	Construction des modèles de OMMT	95
3.2.2	Détails de la méthode de simulation	98
3.2.2.1	Relaxation	98
3.2.2.2	Calcul des propriétés thermodynamiques	99
3.2.3	Résultats et discussion	99
3.2.3.1	Relaxation et propriétés structurales	99
3.2.3.2	Propriétés thermodynamiques	101
3.2.3.3	Effet de la capacité d'échange cationique sur les propriétés physiques et structurales	103
3.3	Etude du nanocomposite PA6/argile	104
3.3.1	Construction de la boîte de simulation	104
3.3.2	Détails de la méthode de simulation	105
3.3.2.1	Relaxation	105
3.3.2.2	Calcul du module de compressibilité	108
3.3.2.3	Calcul des constantes élastiques	108
3.3.3	Résultats et discussion	108
3.3.3.1	Interactions moléculaires : effet de la longueur des chaînes du PA6	108

3.3.3.2	Effet de la longueur des chaînes du PA6 sur la densité, la distance basale et le module de compressibilité	111
3.3.3.3	Propriétés élastiques du nanocomposite PA6/argile	111
3.4	Synthèse	112
Conclusions et perspectives		115
Références bibliographiques		121
Annexes		135
Décomposition canonique de Walpole		137
A.1	Tenseurs isotropes transverses	137
A.2	Tenseurs monocliniques	139
Expression des fonctions ϕ et ψ – Relation entre la fraction massique et la fraction volumique d’une particule		143
B.1	Expression des fonctions ϕ et ψ	143
B.1.1	Inclusions de symétrie isotrope transverse : cas des nanoparticules d’argile	143
B.1.2	Inclusions de symétrie monoclinique : cas des cristaux α et γ	145
B.2	Relation entre la fraction massique et la fraction volumique d’une particule . . .	152
B.2.1	Nanoparticules d’argile	152
B.2.2	Phases cristallines α et γ	153
Calcul des propriétés physiques et mécaniques en simulation de dynamique moléculaire : méthodes et formules		155
C.1	Pression isostatique et tenseur des contraintes	155
C.2	Propriétés thermodynamiques	156
C.2.1	Méthode de la réponse linéaire	156
C.2.2	Méthode de fluctuation statistique	157
C.3	Propriétés mécaniques : tenseur d’élasticité	158
C.3.1	Tenseur des déformations	158
C.3.2	Approche énergétique	160
C.3.3	Approche du viriel	161
C.3.4	Méthode de fluctuation des contraintes	162
C.3.5	Méthode de fluctuation des déformations	162

Elasticité linéaire – Quelques classes de symétrie matérielle	163
D.1 Elasticité linéaire	163
D.2 Quelques classes de symétrie matérielle	165
D.3 Relation entre les composantes du tenseur des souplesses et les modules élastiques	168
Publications et Conférences	171

Table des figures

1.1	Morphologies possibles de nanocomposites polymère/argile [50].	10
1.2	Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par polymérisation <i>in situ</i> [50].	11
1.3	Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange en solution [50].	12
1.4	Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu [50].	14
1.5	La montmorillonite (a) microstructure de l'argile : du feuillet à l'agrégat de feuillets et (b) structure idéalisée de type T-O-T (2 :1) proposé par Hofmann <i>et al.</i> [62].	15
1.6	VER de matériau hétérogène : les différentes longueurs caractéristiques de la microstructure au point macroscopique.	19
1.7	Configuration du modèle de la double-inclusion [64, 103].	21
1.8	Liaison covalente entre le doublet d'atomes $\{i, j\}$ et les vecteurs interatomiques associés.	28
1.9	Angle de valence entre le triplet d'atomes $\{i, j, k\}$ et les vecteurs interatomiques associés.	28
1.10	Angle dièdre formé par les atomes $\{i, j, k, l\}$ d'une même molécule et les vecteurs associés.	29
1.11	Angle inversion formé par les atomes $\{i, j, k, l\}$ d'une même molécule et les vecteurs associés.	30
1.12	Potentiel de van der Walls E_{vdW} en fonction de la distance r_{ij} pour la forme 12-6.	31
1.13	Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et N $\underline{\sigma}$ T. . . .	34

1.14	Vue 2D des conditions aux limites périodiques (CLP) : mouvement des atomes dans une boîte de simulation cubique dupliquée dans les trois directions de l'espace.	35
1.15	Les étapes de la résolution de l'équation du mouvement pour chaque atome i en simulation de dynamique moléculaire classique.	38
2.1	Définition des demi-axes majeur b ($= c$) et mineur a de la sphéroïde oblate $a < b$, \underline{x}_1 est l'axe de symétrie.	44
2.2	Représentation schématique : (a) particule équivalente et (b) composite sandwich.	50
2.3	Effet de l'anisotropie d'une inclusion sphéroïdale oblate, isotrope transverse de facteur de forme α , sur les modules effectifs normalisés : (a) module de compressibilité κ et (b) module de cisaillement μ avec les constantes élastiques $C_{2222}^m (= C_{3333}^m)$ et C_{2233}^m fixées.	51
2.4	Effet de l'anisotropie d'une inclusion sphéroïdale oblate, isotrope transverse de facteur de forme α , sur les modules effectifs normalisés : (a) module de compressibilité κ et (b) module de cisaillement μ avec les constantes élastiques C_{1111}^m , C_{1212}^m et C_{2211}^m fixées.	52
2.5	Effet du facteur de forme α sur (a) le module de compressibilité κ et (b) le module de cisaillement μ d'un composite renforcé par des inclusions sphéroïdales oblates isotropes.	53
2.6	Effet du nombre moyen de feuillets N_a (avec $d_{001} = 4$ nm) par particule intercalée et des propriétés de l'interphase (e et E_i) sur le module d'Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_{pol}$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_{pol}$	54
2.7	Effet de la distance basale d_{001} (avec $N_a = 5$) et des propriétés de l'interphase (e et E_i) sur le module d'Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_{pol}$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_{pol}$	55
2.8	Effet de taille et des propriétés de l'interphase (e et E_i) sur le module d'Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_1$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_1$	56
2.9	Résultats des essais de traction, module d'Young effectif en fonction du taux d'argile : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs. Les droites en rouge et en vert délimitent les deux régions de morphologies (structure exfoliée et structure intercalée).	59
2.10	Résultats des essais de DMA sur les nanocomposites PA6/C20A secs : (a) module de conservation E' et (b) module de dissipation E'' en fonction de la température T	61

2.11	Résultats de DSC : (a) la température de transition vitreuse T_g et la cristallinité χ_c , (b) la température de fusion des phases cristallines α et γ	62
2.12	Micrographies obtenues par MET des échantillons secs de nanocomposites PA6/C20A (a) 1%, (b) 2.5%, (c) 5% et (d)7.5% de taux d'argile.	64
2.13	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé avec la prise en compte de l'interphase ($E_i = 10 \times E_1$), comparées à nos données expérimentales : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs. Les prédictions du modèle de Mori-Tanaka utilisé par Wang et Pyrz [160, 161] sont aussi présentées.	65
2.14	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé pour différentes valeurs du nombre moyen de feuillets N_a avec $d_{001} = 4$ nm, comparées à nos données expérimentales : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs.	66
2.15	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka (reformulé par Wang et Pyrz [160]), comparées aux résultats expérimentaux obtenus par Tyan <i>et al.</i> [145, 146].	68
2.16	Prédictions du module d'Young effectif E par modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka (reformulé par Wang et Pyrz [160]), comparées aux résultats expérimentaux obtenus par (a) Wu <i>et al.</i> [165] et (b) Kornmann <i>et al.</i> [78].	69
2.17	Mixte morphologie : exemple de microstructure d'un VER de nanocomposites polymère/argile.	71
2.18	Décomposition du VER en deux motifs représentatifs selon la configuration du modèle de la double-inclusion [64].	72
2.19	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d'exfoliation δ , comparées à nos données expérimentales [9]	73
2.20	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d'exfoliation δ , comparées aux données expérimentales de Tyan <i>et al.</i> [145, 146]	73
2.21	Micrographies obtenues par MET du (a) nanocomposite PACB2 et du (b) nanocomposite PACNa2	75
2.22	Caractérisation des nanocomposites PA6/CNa ⁺ par DMA en torsion. Données expérimentales issues de Mesbah <i>et al.</i> [93].	76
2.23	Caractérisation des nanocomposites PA6/C30B par DMA en torsion. Données expérimentales issues de Mesbah <i>et al.</i> [93].	76

2.24	Prédictions du module d'Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d'exfoliation δ , comparées aux données expérimentales de Mesbah <i>et al.</i> [93]	78
2.25	Prédictions du module de cisaillement complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/CNa ⁺ avec 2% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation. .	79
2.26	Prédictions du module de cisaillement complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/CNa ⁺ avec 5% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation. .	79
2.27	Prédictions du module de cisaillement complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/C30B avec 2% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation. .	80
2.28	Prédictions du module de cisaillement complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/C30B avec 5% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation. .	80
2.29	VER de nanocomposite polymère/argile : prise en compte de la structure cristalline hétérogène de la matrice polymère (exemple du PA6).	82
2.30	Modèle à phases indépendantes : VER de nanocomposites PA6/argile avec la prise en compte de la structure cristalline hétérogène du PA6.	84
2.31	Modèle à interphase : VER de nanocomposites PA6/argile avec la prise en compte de la structure cristalline hétérogène du PA6.	86
2.32	Cristallinité et prédictions des modèles : (a) les taux de cristallinité massiques χ_α et χ_γ ($\chi_c = \chi_\alpha + \chi_\gamma$) et (b) prédictions du module d'Young effectif E par les deux modèles, comparées à nos données expérimentales du PA6/C20A sec (PA6/C20A-S).	87
2.33	Prédictions du module d'Young effectif E par les deux modèles, comparées à nos données expérimentales du PA6/C20A sec (PA6/C20A-S) : (a) $N_a = 3$, $d_{001} = 3$ nm et (b) $N_a = 7$, $d_{001} = 3$ nm.	88
3.1	Structure chimique et charge partielle des différents atomes d'une chaîne alkylammonium du modifiant organique MT2EtOH.	96
3.2	Structure chimique et charge partielle des différents atomes d'une chaîne de polyamide 6 : (a) le monomère terminal 1, (b) les monomères intermédiaires et (c) le monomère terminal 2. Le symbole \odot signifie le point de jonction des différents monomères.	96

3.3	Configuration initiale des modèles de OMMT : (a) CEC = 68 meq/100g et (b) CEC = 91 meq/100g	97
3.4	Configuration finale des modèles de OMMT : (a) CEC = 68 meq/100g et (b) CEC = 91 meq/100g	100
3.5	Distribution de la densité $\rho(z)$: (a) groupe fonctionnel amine et (b) chaîne alkyle T (Tallow) du MT2EtOH en fonction de la distance z suivant la direction \underline{x}_3 ($z \in [-l_c/2, l_c/2]$).	100
3.6	Variation de l'énergie totale en fonction de la température : (a) à volume constant et (b) à pression constante pour CEC = 68 meq/100g.	102
3.7	Variation de l'énergie totale en fonction de la température : (a) à volume constant et (b) à pression constante pour CEC = 91 meq/100g.	102
3.8	Variation du volume de la boîte de simulation en fonction de la pression appliquée : calcul du module de compressibilité (a) CEC = 68 meq/100g (b) CEC = 91 meq/100g.	103
3.9	Représentation de la configuration du modèle de OMMT (dont la CEC est égale à 91 meq/100g) avec une augmentation de la distance basale de 18.38 Å à 38 Å.	106
3.10	Configuration initiale des modèles de la structure intercalée : (a) PA6/C30B-6 et (b) PA6/C30B-10.	107
3.11	Configuration finale des modèles de la structure intercalée : (a) PA6/C30B-6 et (b) PA6/C30B-10.	109
A.1	Définition des vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} et des angles $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ et $\hat{\gamma}$ du système cristallin monoclinique : construction des vecteurs unitaires \underline{u} et \underline{v} dans le plan ($O\underline{a}\underline{c}$) tous deux orthogonaux à \underline{b}	140
B.1	Représentation des vecteurs unitaires de la maille élémentaire d'un système cristallin monoclinique selon la définition de Tashiro et Tadokoro [139] pour les cristaux α et γ . La nouvelle base orthonormée directe associée est aussi représentée.	150
B.2	Effet de la fraction massique d'argile w_a sur les intensités des bandes d'absorption des phases cristallines α et γ	153

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques de la MMT modifiée par deux types de surfactants [132, 133].	57
2.2	Fractions volumiques f_a calculées, pour chaque valeur de N_a ($d_{001} = 4$ nm et $t_a = 1$ nm) à partir des fractions massiques w_a mesurées par TGA, en utilisant les équations (B.22), (B.23) et (B.24) fournies dans l'annexe B.2.1.	59
2.3	Paramètres structuraux déterminés par MET [93].	75
2.4	Propriétés élastiques E_{am} et ν_{am} de la matrice amorphe, pour chaque valeur du facteur de forme du cristal α	87
3.1	Types d'atomes, charges partielles et masses atomiques extraits du champ de force CLAYFF [35] pour la MMT.	94
3.2	Types d'atomes, charges partielles et masses atomiques extraits du champ de force CHARMM [41] pour le modifiant organique et le polymère.	95
3.3	Effet de la capacité d'échange cationique sur les propriétés physiques et la distance basale d_{001} de la montmorillonite modifiée OMMT pour chaque valeur de la CEC.	103
3.4	Energies d'interactions moléculaires (en kcal/mol) entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B-6.	110
3.5	Energies d'interactions moléculaires (en kcal/mol) entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B-10.	110
3.6	Structure intercalée : effet de la longueur des chaînes du PA6 (du nombre de monomères) sur le module de compressibilité, la distance basale et la densité.	111
3.7	Constantes élastiques (en GPa) de la structure intercalée PA6/C30B-6, calculées sur quatre temps de simulation dans la période de production.	112
A.1	Table de multiplication des « vecteurs » de la base canonique \mathcal{B}	139

D.1 Formules de conversion des constantes élastiques pour des matériaux isotropes homogènes. 167

Liste des symboles et acronymes

Les symboles et acronymes utilisés de manière récurrente dans ce manuscrit sont présentés dans les tableaux ci-dessous. Ceux qui n'y figurent pas sont toutefois définis dans le texte. Rappelons tout d'abord les formules tensorielles suivantes :

$$(\underline{a} \cdot \underline{b})_{ij} = a_{ik} b_{kj}$$

$$(\underline{\mathbb{A}} : \underline{a})_{ij} = A_{ijkl} a_{kl}$$

$$\text{Tr}(\underline{\mathbb{A}} : \underline{a}) = (\underline{\mathbb{A}} : \underline{a})_{ii} = A_{iikl} a_{kl}$$

Acronyme	Signification
CEC	Capacité d'Echange Cationique (en meq/100g ou meq\g)
CLP	Conditions aux Limites Périodiques
DFT	Density Function Theory
DM	Dynamique Moléculaire
DMA	Dynamics Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
MC	Monte Carlo
MET	Microscopie Electronique en Transmission
MHE	Milieu Homogène Equivalent
MMC	Mécanique des Milieux Continus
MMT	Montmorillonite
PFD	Principe Fondamental de la Dynamique
T-O-T	Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre
VRH	Voigt-Reuss-Hill
VER	Volume Elémentaire Représentatif

Symbole	Signification
\underline{a}	Tenseur d'ordre 1 (vecteur)
$\underline{\underline{a}}$	Tenseur d'ordre 2 (matrice)
$\underline{\underline{\underline{A}}}$	Tenseur d'ordre 4
$\underline{\underline{A}}_{\underline{x}}$	Tenseur de localisation des déformations en un point $P(\underline{x})$ du VER
$\underline{\underline{B}}_{\underline{x}}$	Tenseur de concentration des contraintes en un point $P(\underline{x})$ du VER
$\underline{\underline{\underline{I}}}$	Tenseur identité d'ordre 4
$\underline{\underline{\hat{S}}}$	Tenseur d'Eshelby
$\underline{\underline{S}}$	Tenseur des souplesses effectif
$\underline{\underline{C}}$	Tenseur d'élasticité effectif
$\underline{\underline{S}}_x$	Tenseur des souplesses local en un point $P(\underline{x})$ du VER
$\underline{\underline{C}}_x$	Tenseur d'élasticité local en un point $P(\underline{x})$ du VER
\underline{r}_i	Vecteur position de l'atome i
r_{ij}	Distance interatomique entre les atomes i et j
\underline{r}_{ij}	Vecteur associé à la distance interatomique r_{ij}
\underline{v}_i	Vitesse de l'atome i
$\underline{\gamma}_i$	Accélération de l'atome i
$\underline{\eta}_i$	Dérivée d'ordre 3 du vecteur position \underline{r}_i
$\underline{\xi}_i$	Dérivée d'ordre 4 du vecteur position \underline{r}_i
$\underline{\chi}_i$	Dérivée d'ordre 5 du vecteur position \underline{r}_i
d_{001}	Distance basale moyenne
μ_r	Module de cisaillement de la phase r
κ_r	Module de compressibilité de la phase r
μ'_r	Partie réelle du module de cisaillement complexe de la phase r
κ'_r	Partie réelle du module de compressibilité complexe de la phase r
μ''_r	Partie imaginaire du module de cisaillement complexe de la phase r
κ''_r	Partie imaginaire du module de compressibilité complexe de la phase r
κ_T	Module de compressibilité isotherme
E	Module d'Young effectif
E_i	Module d'Young de l'interphase
ν_i	Coefficient de Poisson de l'interphase
E_{pot}	Energie potentielle
E_{inter}	Potentiel intermoléculaire
E_{intra}	Potentiel intramoléculaire
$E_{liaison}$	Potentiel d'élongation
E_{angle}	Potentiel de flexion
$E_{torsion}$	Potentiel d'angle dièdre
$E_{inversion}$	Potentiel d'angle inversion
E_{vdW}	Potentiel de van der Walls
$E_{coulomb}$	Potentiel de Coulomb
N_a	Nombre moyen de feuillets
f_r	Fraction volumique de la phase r

Symbole	Signification
β_T	Coefficient de compressibilité isotherme
α_D	Coefficient de dilatation thermique
α	Facteur de forme d'une sphéroïde oblate ou prolate
f_a	Fraction volumique d'argile
f_p	Fraction volumique d'une particule
w_a	Fraction massique d'argile
w_p	Fraction massique d'une particule
x	Fraction d'atomes substitués dans la couche octaédrique
y	Fraction d'atomes substitués dans les couches tétraédriques
ρ_a	Densité d'une particule d'argile
ρ_{am}	Densité de la phase amorphe
ρ_c	Densité des phases cristallines
ρ_p	Densité d'une particule
ρ_{pol}	Densité de la matrice polymère
d_0	Taille limite critique des hétérogènes
$\underline{\underline{\epsilon}}^0$	Déformation homogène au contour du VER
$\underline{\underline{\sigma}}^0$	Contrainte homogène au contour du VER
$(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3)$	Base cartésienne orthonormée
$\underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x})$	Tenseur des déformations en un point $P(\underline{x})$ du VER
$\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x})$	Tenseur des contraintes en un point $P(\underline{x})$ du VER
\underline{t}^d	Vecteur contrainte appliqué au contour du VER
\underline{u}^d	Vecteur déplacement appliqué au contour du VER
χ_c	Taux de cristallinité massique total
f_c	Taux de cristallinité volumique total
T_g	Température de transition vitreuse
k_B	Constante de Boltzmann, 1.381×10^{-23} J/K
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide, 8.85419×10^{-12} F/m
δ_{ij}	Symbole de Kronecker
∇	Opérateur Nabla

Introduction

Le développement de nouveaux matériaux, légers, recyclables et performants amène le monde de la recherche, tant académique qu'industrielle, à porter une grande considération aux nanomatériaux ; ceci dans la quête de maîtriser l'innovation technologique par l'infiniment petit. Les nanocomposites à matrice polymère ont pris une place importante dans ce vaste domaine de la recherche qui est la nanotechnologie, reconnue comme étant l'un des domaines de recherche et d'innovation technologiques les plus prometteurs du 21^{ème} siècle. Ces nanomatériaux offrent une large gamme d'applications industrielles prometteuses à cause de leurs remarquables améliorations de propriétés physiques et mécaniques, même à de très faibles taux de renforts, comparées à celles des microcomposites. Fornes et Paul [42] ont montré cette amélioration de propriétés mécaniques sur deux types de composites à matrice polyamide 6 (PA6), l'un, renforcé par des nanoparticules d'argile de type montmorillonite et l'autre, par des fibres de verres.

Depuis quelques décennies, l'élaboration, la mise en forme et la caractérisation précise des nanocomposites à matrice polymère sont des défis que cherche à relever l'expérimentateur. La modélisation de leur comportement mécanique n'est pas une tâche facile, d'autant plus que l'on est confronté à des échelles de modélisation plus petites et à des phénomènes physiques nouveaux. Cependant, la compréhension de ces phénomènes physiques, responsables des améliorations de propriétés, est importante pour une meilleure modélisation du comportement mécanique effectif de ces nanocomposites, et pour contrôler ainsi leur conception pour des applications industrielles bien définies. Depuis les travaux de Usuki *et al.* [147] et de Kojima *et al.* [77] du centre de recherche de Toyota au Japon (Toyota Central Research Laboratories), l'incorporation de nanoparticules d'argile dans les matrices polymères a pris un grand essor. Par leur grande disponibilité dans la nature et leur faible coût de production, les nanoparticules d'argile sont devenues les meilleurs candidats pour le renforcement des matériaux polymères.

L'objectif de cette thèse est la compréhension et la mise au point d'outils prédictifs du comportement mécanique effectif des nanocomposites polymère/argile, en intégrant toutes les informations relatives à leur microstructure et les phénomènes physiques mis en jeu. Par deux types d'approches issues de deux échelles distinctes, à savoir la micromécanique des matériaux hétérogènes et la simulation de dynamique moléculaire, nous allons tenter d'apporter une contribution à l'étude de ces nanomatériaux.

Ce travail est organisé en cinq parties, dont trois chapitres principaux, de la manière suivante : un chapitre bibliographique, retraçant les différentes spécificités des nanocomposites polymère/argile et les travaux antérieurs entrepris dans le cadre de l'étude de leur comportement mécanique ; deux chapitres présentant nos contributions apportées à l'étude du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile. La quatrième partie présente les conclusions sur ce travail ainsi que quelques perspectives d'étude qui s'en dégagent. La dernière et cinquième partie est consacrée aux annexes, présentant, entre autres, les différents développements mathématiques des modèles micromécaniques proposés, nécessaires à la compréhension de ce mémoire.

Avant de commencer notre aventure dans la modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile, il nous paraît nécessaire d'aller à la découverte de ces nanomatériaux aussi bien sur le plan théorique qu'expérimental. Ainsi, le premier chapitre rappelle quelques généralités sur les nanocomposites polymères et présente une synthèse des différents travaux antérieurs. Une attention particulière est portée aux nanocomposites polymère/argile. L'argile utilisée dans cette étude est la montmorillonite (de la famille des phyllosilicates) en raison de sa capacité de gonflement et de sa surface spécifique très large. Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile et les caractéristiques structurales de la montmorillonite sont présentées. C'est dans cette partie que sont introduits les deux outils de la modélisation auxquels nous ferons appel dans les chapitres suivants. Le premier outil, dit micromécanique des matériaux hétérogènes, est issu de la mécanique des milieux continus, et le second, la simulation de dynamique moléculaire, est basé sur une approche moléculaire et discrète de la matière. Ce second outil permet de mieux comprendre et analyser la physique mise en jeu (par exemple les interactions moléculaires entre les différents constituants d'un matériau composite) dans les nanocomposites polymère/argile.

Le second chapitre aborde la modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile en utilisant les techniques d'homogénéisation micromécanique.

Dans la littérature, la modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile a fait l'objet de quelques études. Cependant, dans ces études, les modèles proposés

sont quelque peu limités à la prédiction des propriétés mécaniques effectives, en raison de la non prise en compte de toutes les interactions mises en jeu et/ou de la microstructure. Dans ce travail, un modèle micromécanique original, prenant en compte implicitement les interactions entre la matrice et les inclusions ainsi que celles entre les inclusions elles-mêmes, est proposé dans le cadre du comportement élastique en utilisant une approche d'homogénéisation auto-cohérente. Ce modèle intègre les caractéristiques structurales de la nanoparticule d'argile. L'interphase de matrice polymère autour des nanoparticules d'argile est rigoureusement prise en considération par l'introduction d'une particule effective, dite *composite sandwich*. Les morphologies exfoliée et intercalée ainsi que la morphologie mixte (structure partiellement exfoliée/intercalée) du nanocomposite polymère/argile sont prises en compte. Les prédictions du modèle proposé sont comparées à nos données expérimentales et à celles issues de la littérature. La pertinence du modèle proposé par rapport au modèle de Mori-Tanaka est aussi mise en évidence. Une autre version du modèle est construite pour prédire le comportement viscoélastique linéaire. L'évolution de la cristallinité des matrices polymères semi-cristallins est également intégrée dans la modélisation à la dernière partie de ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, un protocole de simulation de dynamique moléculaire est proposé pour étudier les nanocomposites polymère/argile. En fait, dans la littérature, peu sont les études qui ont été entreprises pour la compréhension et la modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile en utilisant la simulation de dynamique moléculaire. L'objectif de cette partie de notre travail consiste à comprendre la physique qui régit la structure moléculaire de ces nanocomposites, et à prédire leurs propriétés à cette échelle. Par cette méthode de simulation, les propriétés physiques et structurales de la montmorillonite et du nanocomposite polymère/argile (le polymère utilisé dans ce travail est le polyamide 6 (PA6)) sont déterminées. L'influence des paramètres moléculaires (capacité d'échange cationique de l'argile et la longueur des chaînes polymères) sur ces propriétés est évaluée. Les résultats trouvés sur la montmorillonite sont comparés aux données expérimentales issues de la littérature. Les propriétés thermodynamiques telles que les capacités spécifiques à volume constant et à pression constante sont déterminées pour la montmorillonite.

Les interactions moléculaires jouent un rôle clé dans le mécanisme de renforcement des nanocomposites. Dans cette étude, ces interactions sont calculées entre les différents constituants du nanocomposite PA6/argile en considérant le cas d'une structure intercalée.

Le tenseur d'élasticité du nanocomposite PA6/argile, dans le cas de la structure intercalée, est aussi déterminé en utilisant la méthode de fluctuation des déformations proposée par Parrinello et Rahman [108].

On clôturera l'essentiel de ce travail en résumant, à la quatrième partie, les différents

résultats importants mis en avant. Comme Pierre JOLIOT l'a souligné, je cite : « *Toute certitude est par essence contradictoire avec la philosophie de la recherche.* » ; ainsi, quelques perspectives d'étude sont proposées à la fin de cette partie pour l'approfondissement et l'élargissement de ce travail.

Nanocomposites à matrice polymère – matériaux d’avenir

Ce chapitre est une synthèse des travaux antérieurs menés dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère aussi bien sur le plan expérimental (élaboration, mise en forme, caractérisation) que sur celui de la modélisation du comportement mécanique. Une attention particulière sera portée aux nanocomposites à matrice polymère renforcée par des nanoparticules d’argile. Nous présenterons ensuite les deux types d’approches utilisées dans ce travail pour l’étude de ces nanocomposites. La première approche, dite micromécanique, est issue de la mécanique des milieux continus (MMC), et la seconde est basée sur la simulation de dynamique moléculaire (DM). Cette dernière permet une caractérisation plus fine de la matière à l’échelle de l’infiniment petit (électron, atome), et apporte une meilleure compréhension et analyse de la physique de la matière.

Dans la suite de ce manuscrit, la dénomination argile désignera argile de type montmorillonite (MMT), nanocomposites polymère/argile désigne nanocomposites à matrice polymère renforcée par des nanoparticules d’argile de type MMT.

1.1 Généralités

Les composites à matrice polymère sont caractérisés principalement par la forme et la taille des renforts, par l’état de dispersion de ceux-ci, ainsi que par la nature de la matrice polymère. La méthode d’élaboration des matériaux composites est un facteur clé dans le contrôle de leur

morphologie. La prédiction de leur comportement mécanique dépend de la connaissance de cette morphologie et des phénomènes physiques naissants. En effet, de nombreux paramètres sont mis en jeu dans le mécanisme de renforcement des composites tels que, la géométrie (la taille et la forme), la distribution et l'orientation des renforts, la structure moléculaire (le motif de répétition, les longueurs des chaînes, la densité, la masse molaire) et cristalline de la matrice polymère, l'hygrométrie et les interactions entre les constituants du matériau composite.

1.1.1 Les différents types de nanocomposites à matrice polymère

Les nanocomposites à matrice polymère peuvent être classés en trois grands groupes selon la forme des renforts. Ces derniers peuvent être de forme :

– **sphérique ou particulaire**

Ce sont des renforts de type 3D¹, – quasiment isodimensionnels et caractérisés par un diamètre de l'ordre de quelques dizaines, voire quelques centaines de nanomètres (de 5 à 250 nm).

Exemple : nanoparticule de silice, nanoparticule de fullerène.

– **fibreuse ou tubulaire**

Ce sont des renforts de type 2D, – caractérisés par un diamètre de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (de 1 à 50 nm), avec une longueur largement plus grande de l'ordre de quelques micromètres.

Exemple : nanotubes de carbone (famille des fullerènes), whiskers de cellulose.

– **lamellaire ou plaquettaire**

Ce sont des renforts de type 1D, – ils sont caractérisés par une forme plate d'épaisseur très fine de l'ordre du nanomètre (environ 1 nm pour les phyllosilicates). Les deux dimensions latérales vont de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

Exemple : la montmorillonite, la saponite et le talc (argiles naturelles du groupe des phyllosilicates), laponite (argile synthétique), le graphite.

Parmi la famille des polymères, les thermoplastiques sont les plus utilisés dans la synthèse des nanocomposites. On peut citer par exemple :

- les polyamides (PA6, PA6-6, PA12)
- le polyépoxyde
- le polypropylène (PP)
- le polyester (PET)
- le polyuréthane (PU)

1. nD désigne n dimensions

- le polycaprolactone (PCL)
- le polyéthylène (PE)
- le polyméthacrylate de méthyle (PMMA)
- le polyimide amorphe (PI)

1.1.2 Prédiction des propriétés mécaniques : approche micromécanique et simulation de dynamique moléculaire

Quelques travaux de recherche ont été menés pour comprendre et modéliser la relation structure-propriétés des nanocomposites à matrice polymère, aussi bien par l'approche micromécanique que par la simulation de dynamique moléculaire. Marcadon *et al.* [92] ont introduit l'effet de taille et de percolation (prise en compte de longueurs internes) dans la prédiction des modules élastiques effectifs des nanocomposites à renforts particuliers en utilisant un modèle auto-cohérent basé sur l'approche par motif morphologique représentatif ([15, 17]). Dans les travaux de Boutaleb *et al.* [20, 21], un modèle micromécanique basé sur les travaux de Ju et Chen [69, 70]) intégrant une interphase non-homogène a été proposé pour la prédiction des propriétés mécaniques (rigidité, limite élastique) de nanocomposites à matrice polymère et à renforts particuliers de silice. Par simulation de dynamique moléculaire, Brown *et al.* [24] ont tenté de prédire la structure et la dynamique des chaînes moléculaires dans un système de matrice polymère et de renforts de silice. Ils ont mis en évidence la réduction de mobilité des chaînes polymères à l'interface polymère/nanoparticules. Plus tard, ces mêmes auteurs [23] ont étudié l'effet de taille dans les nanocomposites modèles à matrice polymère et à renforts particuliers. Leur étude a montré que l'épaisseur de l'interphase, de l'ordre de 2 nm, est indépendante de la taille des renforts. Ils ont montré aussi que, pour une fraction volumique de renforts fixée, une diminution de la taille du renfort induit une augmentation de l'effet de l'interphase sur le comportement effectif du nanocomposite.

Un couplage micromécanique et dynamique moléculaire a été développé par Odegard *et al.* [106] pour modéliser les propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polyimide et à nanoparticules de silice avec différents traitements de surface (modification organophile des renforts inorganiques). Le modèle micromécanique utilisé est le modèle de Mori-Tanaka [12, 98] modifié en intégrant une interphase effective comme troisième phase. Les données d'entrée de ce modèle sont obtenues par la simulation de dynamique moléculaire.

Dans le cadre de la modélisation des nanocomposites à matrice polymère et à nanoparticules fibrillaires, nous pouvons citer par exemple, les travaux de Bradshaw *et al.* [22], Bouaziz *et al.* [18], Frankland *et al.* [44], Fisher *et al.* [40], Odegard *et al.* [107].

Les nanocomposites polymère/argile semblent être les matériaux les plus prometteurs dans la révolution technologique et dans le développement de nouveaux matériaux composites performants. La grande disponibilité et la réduction du coût de production de la phase renforçante (les nanoparticules d’argile) font de ce type de nanocomposite le meilleur candidat pour les applications industrielles futures. Ce sont les travaux de Usuki *et al.* [147] et de Kojima *et al.* [77] du centre de recherche de Toyota au Japon (Toyota Central Research Laboratories), qui ont révélé au monde de la recherche l’intérêt de l’incorporation de nanoparticules d’argile, du groupe des smectites (famille des phyllosilicates), dans les matrices polymères. La prédiction des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/argile suscite actuellement beaucoup de travaux de recherche. Des études très variées de modélisation par approche micromécanique [28–31, 39, 86, 87, 89, 93, 123, 160, 161, 170, 171] et de simulation de dynamique moléculaire [71, 72, 124–127, 129, 172–175] ont été menées sur ce type de nanocomposites.

Une synthèse exhaustive des études antérieures, réalisées depuis à peu près une dizaine d’années, sur l’élaboration et la caractérisation des nanocomposites polymère/argile est consultable dans les travaux de Giannelis [49], de Alexandre et Dubois [5] et de Pavlidou et Papaspyrides [110], pour ne citer que ceux-là.

Ces nanocomposites polymère/argile montrent une amélioration de propriétés très intéressante du point de vue des propriétés mécaniques et physico-chimiques [5, 18, 40, 44, 49, 77, 106, 107, 110, 147]. La stabilité thermique, la propriété de barrière au gaz et à l’eau ainsi que le retard au feu du polymère sont considérablement améliorés sans dégradation de sa propriété optique [110]. Cette amélioration de propriétés, observée même à de très faibles taux de renforts, pourrait être attribuée à la taille nanométrique (donc à la large surface spécifique d’interactions par unité de volume), au facteur de forme et à l’orientation des renforts. Cependant, elle n’est pas d’emblée acquise, car elle dépend fortement de la qualité de distribution et de délamination des nanoparticules, des interactions entre les nanoparticules et la matrice, de la nature de la matrice polymère et de la méthode d’élaboration employée.

Les nanocomposites polymère/argile feront l’objet de notre étude dans la suite de ce manuscrit.

1.1.3 Morphologies des nanocomposites polymère/argile

La morphologie des nanocomposites polymère/argile est liée à l’état de délamination et de dispersion des feuillets d’argile. Celui-ci dépend considérablement du traitement de surface c’est-à-dire du type de modifiant (surfactant) [101], de la matrice polymère et de la méthode d’élaboration utilisés. Ainsi, en utilisant la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction des rayons X (DRX), Akelah *et al.* [4], Bharadwaj *et al.* [14], Kornmann *et al.* [78],

ont mis en évidence la morphologie complexe des nanocomposites à matrice polymère. Kornmann *et al.* [78] ont montré que la structure exfoliée, d'après leur définition, peut ne pas être composée que de feuillets d'argile complètement délaminés et dispersés dans la matrice polymère ; mais d'une combinaison de feuillets individuels, de feuillets intercalés et d'agrégats ou piles de deux voire trois feuillets non intercalés. Cette structure morphologique sera dénommée, dans la suite de ce document, structure partiellement exfoliée/intercalée. Les travaux de Akelah *et al.* [4] et de Bharadwaj *et al.* [14] laissent aussi comprendre que la morphologie des nanocomposites polymère/argile ne peut être uniquement décrite qu'avec les deux structures intercalée et exfoliée. Dès lors, il ressort que les défis de la maîtrise de l'élaboration des nanocomposites polymère/argile et de la caractérisation correcte de leur morphologie restent à relever pour une bonne modélisation de leur comportement.

En général, selon Luo et Daniel [89], les nanocomposites polymère/argile peuvent être classés en quatre grandes structures types :

- **la structure exfoliée** : délamination complète et bonne dispersion des feuillets d'argile, d'épaisseur d'environ 1 nm (l'épaisseur réelle d'un feuillet du point de vue atomique est d'environ 0.656 nm, à laquelle on ajoute deux fois le rayon de van der Waals de l'atome d'oxygène $r_{vdW} \approx 0.152$ nm), dans la matrice polymère représentant la phase continue (figure 1.1.c).
- **la structure intercalée** : lorsque les chaînes polymères sont confinées dans l'espace interfoliaire c'est-à-dire entre les galeries des feuillets. Ce qui pourrait s'apparenter à un composite stratifié (figure 1.1.b).
- **la structure partiellement exfoliée/intercalée** : dans ce type de nanocomposites, la délamination complète des feuillets d'argile n'est pas atteinte, nous parlerons ici d'une morphologie mixte qui s'avère être le cas réel de morphologie de nanocomposites polymère/argile.
- **la structure non exfoliée** : l'agrégat de feuillets d'argile est à son état original, aucune pénétration des chaînes de polymère dans l'espace interfoliaire n'est observée : on peut parler dans ce cas de microcomposites (figure 1.1.a).

Une complète délamination et une bonne dispersion des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère, industriellement recherchées, favorisent une grande surface spécifique d'interactions, donc une bonne amélioration des propriétés. Nous allons maintenant décrire les différentes méthodes d'élaboration des nanocomposites polymère/argile que les expérimentateurs essaient de comprendre et de maîtriser.

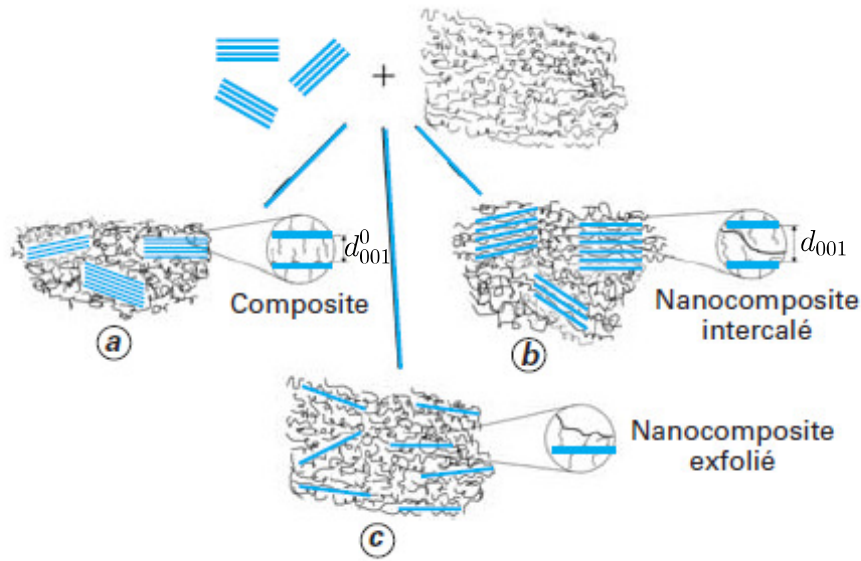


Figure 1.1 – Morphologies possibles de nanocomposites polymère/argile [50].

1.1.4 Elaboration des nanocomposites polymère/argile

En science des matériaux, nombreux sont les efforts qui ont été consacrés à la maîtrise de l’élaboration des nanocomposites polymère/argile. L’intercalation et l’exfoliation dépendent fondamentalement de la méthode d’élaboration, du type de modification organophile, ainsi que de la matrice polymère utilisés. Nous pouvons citer trois principales méthodes d’élaboration souvent utilisées dans la littérature [53, 77, 147] : la polymérisation *in situ*, le mélange en solution, l’intercalation (mélange) à l’état fondu.

1.1.4.1 Polymérisation *in situ*

Cette méthode d’élaboration a été utilisée la première fois pour des applications industrielles au Centre de Recherche de Toyota par Kojima *et al.* [77] et Usuki *et al.* [147]. Dans leurs travaux, le nanocomposite à matrice polyamide 6 est obtenu par polymérisation *in situ* du monomère ϵ -caprolactame. Le monomère est préalablement intercalé entre les feuillets de la montmorillonite organiquement modifiée par des cations alkylammoniums. Le ϵ -caprolactame sert de monomère dans la synthèse du polyamide 6. La polymérisation *in situ* (figure 1.2) se fait en trois étapes : l’argile est tout d’abord modifiée organiquement par des cations alkylammonium ou des aminoacides pour permettre l’intercalation du monomère dans l’espace interfoliaire, ensuite commence le gonflement de l’argile par le monomère et enfin, la polymérisation de ce dernier directement à l’intérieur des galeries formées par les feuillets d’argile. La polymérisation peut être amorcée par :

- chauffage
- irradiation
- diffusion d'un amorceur fixé sur l'argile par réaction d'échange cationique avant le gonflement de l'argile par le monomère.

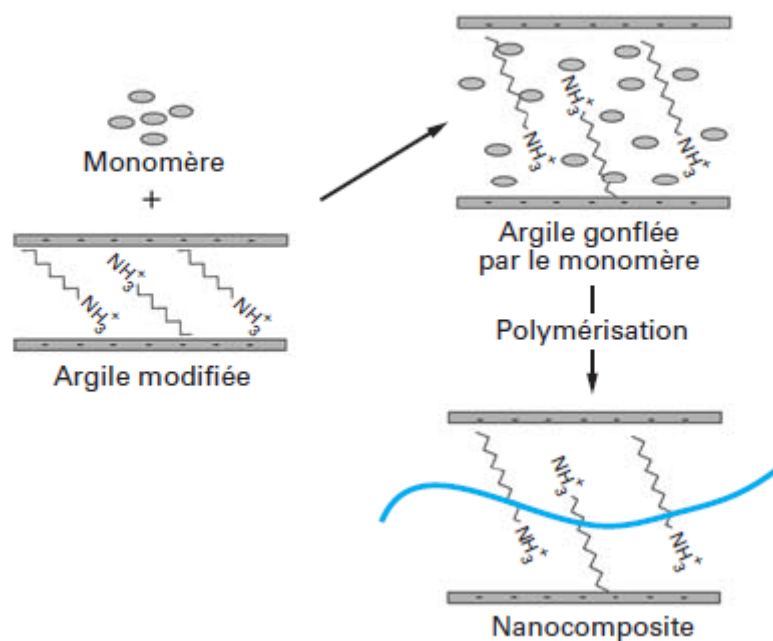


Figure 1.2 – Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par polymérisation *in situ* [50].

La maîtrise de la polymérisation du monomère à l'intérieur des galeries des feuillets d'argile n'est pas aisée. La polarité des molécules de monomère joue un rôle important dans la polymérisation *in situ* et permet une bonne exfoliation et une meilleure dispersion des feuillets d'argile.

1.1.4.2 Mélange en solution

Avec cette méthode, l'utilisation de solvants organiques polaires est nécessaire ; les solvants polaires comme le toluène ou le N,N-diméthylformamide peuvent être utilisés. Le principe d'élaboration par mélange en solution (figure 1.3) consiste à disperser les feuillets d'argile organiquement modifiés dans une solution contenant le polymère et un solvant polaire. L'argile modifiée est premièrement gonflée par la solution polymère/solvant, puis le nanocomposite est obtenu après élimination du solvant par évaporation, habituellement, sous vide. Le solvant permet le gonflement et l'adsorption des chaînes polymères sur les feuillets d'argile. Cette méthode a un avantage majeur, car elle offre la possibilité d'utiliser des matrices polymères ne possédant

pas ou peu de groupements polaires. Cependant, la dispersion est améliorée si le polymère possède des groupements polaires, comme c'est le cas des polyamides [77]. Les polymères apolaires tels que le polyéthylène ou le polypropylène nécessitent une fonctionnalisation polaire pour améliorer l'état de dispersion.

Cette méthode d'élaboration présente un inconvénient, celui de l'utilisation d'une quantité conséquente de solvants polaires, la rendant difficilement applicable dans l'industrie. Le mélange en solution a été utilisé, par exemple, pour l'élaboration de nanocomposites avec des matrices polymères variées telles que le polyéthylène haute-densité et le copolymère nitrile [67], le polyimide [167] et des cristaux liquides nématiques [74].

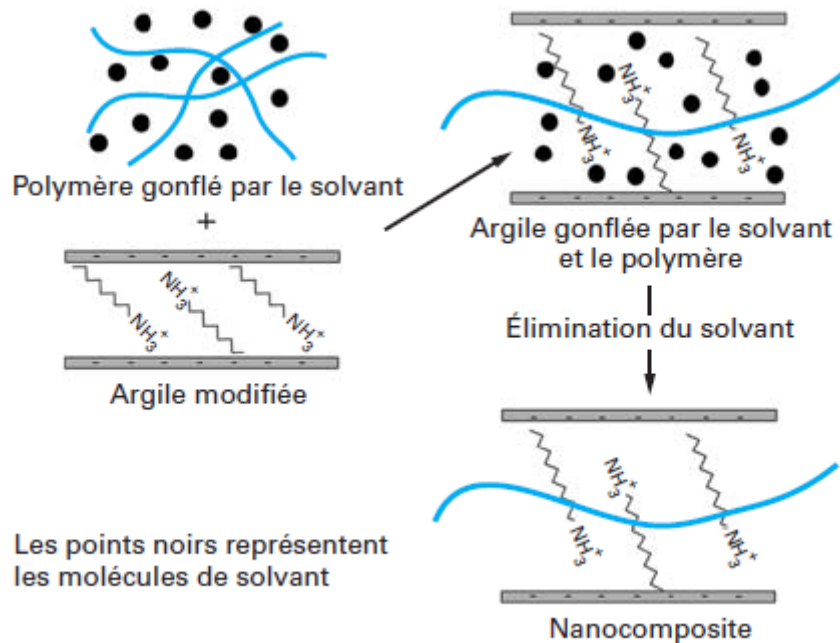


Figure 1.3 – Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange en solution [50].

1.1.4.3 Intercalation à l'état fondu

L'intercalation à l'état fondu a été initiée pour la première fois par Vaia *et al.* [148–150, 152]. Ils ont étudié la cinétique de l'intercalation à l'état fondu du polystyrène entre les feuillets de mica organiquement modifiés. Par la suite, ces mêmes auteurs ont examiné l'effet de l'organophilisation de l'argile, de la température de recuit, de la masse molaire du polymère et des interactions des constituants du nanocomposite sur l'intercalation à l'état fondu [148, 149]. Récemment Chow et Lok [32] ont utilisé l'intercalation à l'état fondu pour la préparation d'un nanocomposite à matrice polylactide et à renforts d'argile modifiée de type montmorillonite.

Le principe d'élaboration par l'intercalation à l'état fondu (figure 1.4) consiste à mélanger la matrice polymère fondue avec l'argile organiquement modifiée ou non. Le mélange est ensuite chauffé à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère pour former le nanocomposite. L'intercalation du polymère à l'état fondu peut aboutir à une structure intercalée ou exfoliée du nanocomposite polymère/argile. L'interaction de la matrice polymère avec les particules d'argile et la mobilité des chaînes polymères permettent une bonne pénétration de celles-ci dans l'espace interfoliaire. Cette méthode est devenue très attractive à cause de sa simplicité, de sa rentabilité et de son grand potentiel pour les applications industrielles. Son intérêt majeur est de s'affranchir des solvants et de permettre l'utilisation des techniques classiques d'élaboration des polymères.

1.1.5 Structure et modification de la montmorillonite

La montmorillonite est un minéral argileux du groupe des smectites, de la famille des phyllosilicates plus répandue à la surface du globe. La montmorillonite a été découverte pour la première fois en 1847 à Montmorillon dans le département de la Vienne (France) par Damour et Salvétat [36] au moins 50 ans avant la découverte de la bentonite [57, 76] aux Etats-Unis. La montmorillonite appartient au système cristallin monoclinique et est caractérisée par une structure en feuillets d'environ 1 nm d'épaisseur. Elle possède une capacité de gonflement en présence de molécules d'eau dans l'espace entre les feuillets. Cette structure cristalline a été identifiée et proposée pour la première fois par Hofmann *et al.* [62]. La montmorillonite, comme les autres minéraux argileux de la famille des phyllosilicates, a une grande surface spécifique d'échange, très réactive, comprise entre 700 et 800 m²/g.

1.1.5.1 Structure de la montmorillonite

Les argiles naturelles du groupe des smectites, comme la montmorillonite, la saponite et l'hectorite sont les plus utilisées pour l'élaboration de nanocomposites à matrice polymère [5, 77, 110, 118, 147]. Cependant, les minéraux argileux synthétiques du groupe des smectites comme la fluorhectorite, la laponite et la magadiite sont aussi souvent utilisés. Les smectites appartiennent à la famille des phyllosilicates de structure en couche de type T-O-T² ou 2 :1 (figure 1.5b). Un feuillet de montmorillonite est caractérisé par une structure sandwich T-O-T, c'est-à-dire qu'il y a deux couches tétraédriques (T) de silice (SiO₄) qui entourent une couche octaédrique (O) centrale d'alumine (Al₂O₃) ou de magnésie (MgO). La couche octaédrique et les couches tétraédriques ont en commun des atomes d'oxygène. Quelques dizaines de feuillets

2. T=Tétraedre, O=Octaedre

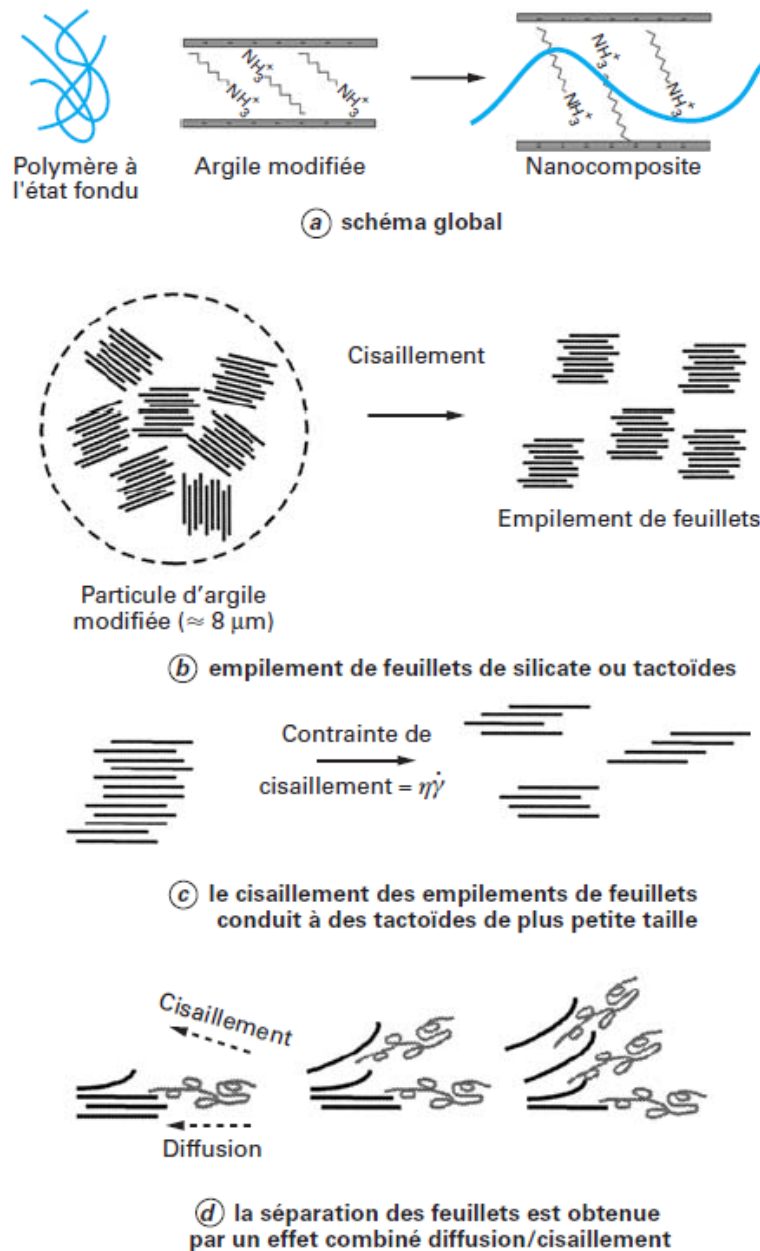


Figure 1.4 – Processus d'élaboration de nanocomposites polymère/argile par mélange à l'état fondu [50].

s'empilent et s'assemblent en château de cartes pour former une particule élémentaire d'environ 8 à 10 nm d'épaisseur (figure 1.5a).

L'espace interfoliaire contient des cations hydratés et des impuretés. Il varie en fonction de l'humidité du sous-sol d'où l'argile a été extraite. Des substitutions isomorphiques interviennent plus dans la couche octaédrique que dans les couches tétraédriques. En effet, par exemple, dans

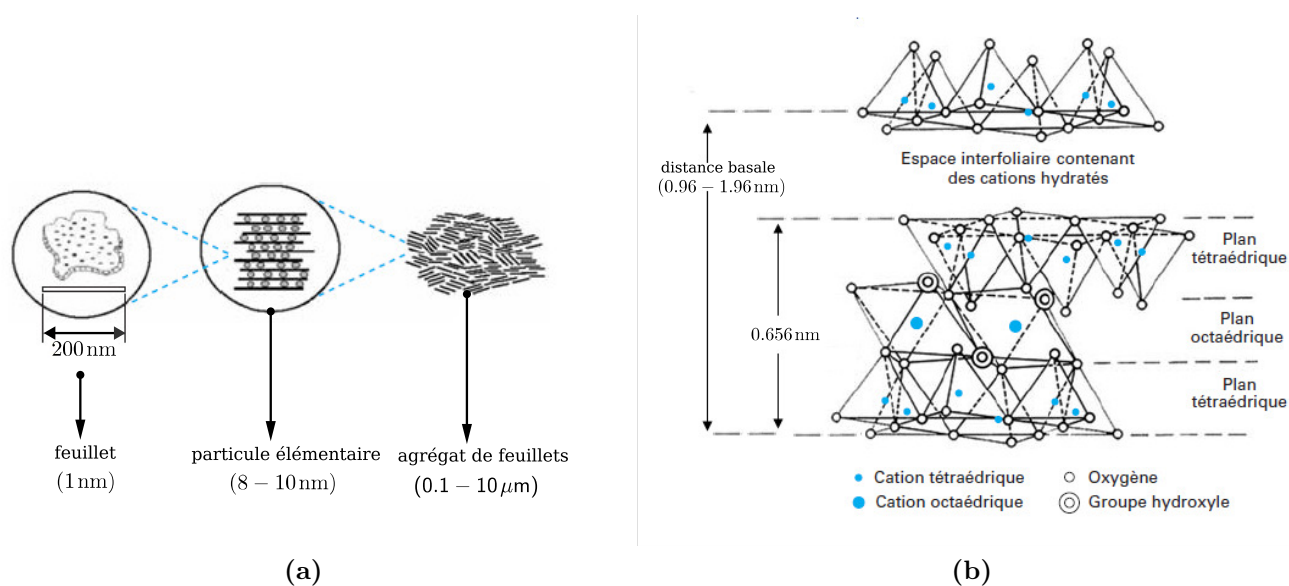


Figure 1.5 – La montmorillonite (a) microstructure de l’argile : du feuillet à l’agrégat de feuillets et (b) structure idéalisée de type T-O-T (2 :1) proposé par Hofmann *et al.* [62].

une maille élémentaire de la montmorillonite, deux cations octaédriques (Al^{3+}) sur trois sont remplacés par des cations de charge inférieure Mg^{2+} , Fe^{2+} ou de même charge Fe^{3+} ; et un cation tétraédrique (Si^{4+}) sur quatre voire sur huit, est remplacé, mais moins fréquemment, par un cation Al^{3+} . Ces substitutions isomorphiques conduisent à un déficit de charge. Les cations interfoliaires captés, naturellement, par l’argile permettent alors de conserver l’électroneutralité.

En général, la formule chimique d’une maille élémentaire de la montmorillonite hydratée est : $\text{M}_z\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y\text{O}_{20}(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$ où M est un cation monovalent ($z = x + y$) ou un cation bivalent ($z = (x + y)/2$), n est le nombre de molécules d’eau dans l’espace interfoliaire, x et y ($y \ll x$) représentent le degré de substitution des atomes Al et Si respectivement dans la couche octaédrique et dans les couches tétraédriques.

1.1.5.2 Modification de la montmorillonite : capacité d’échange cationique (CEC)

Hormis sa propriété de gonflement, la montmorillonite, tout comme les minéraux argiles du groupe des smectites, possède aussi une capacité d’adsorption et d’absorption d’espèces chimiques en solution, telles que les cations ou les molécules organiques sur sa surface externe ou interne. Cette propriété d’échange des cations compensateurs interfoliaires (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Li^+ , ...) avec des espèces chimiques organiques en solution permet, par une simple réaction d’échange cations/cations, d’effectuer la modification organophile de l’argile. Cette capacité est mesurée en nombre de charges fixées sur la surface du feuillet argileux et, plus précisément, en nombre de moles de charges ioniques pour 100 g d’argile séchée. L’unité est en milliéquivalent par 100 g

(meq/100g) ou milliéquivalent par gramme (meq/g). La capacité d’échange cationique (CEC) de la montmorillonite varie de 68 à 150 meq/100g. L’espèce chimique adsorbée (ou absorbée) sur la surface de l’argile est celle ayant une forte concentration dans la solution.

Une argile modifiée organiquement offre une bonne dispersion des feuillets argileux dans la matrice polymère. En effet, la nature hydrophyle de l’argile conduit à une incompatibilité avec la majorité des matrices polymères généralement organophiles. Ainsi, le but de la modification de l’argile est de la rendre organophile afin de permettre l’intercalation des chaînes polymères dans l’espace interfoliaire, favorisant l’exfoliation des feuillets d’argile. Les cations organiques jouent le rôle d’agents compatibilisants et sont souvent appelés surfactants ou modifiants organiques. Les surfactants les plus utilisés dans la modification des argiles sont les aminoacides (protonisés) (e.g. [71–73, 124–127, 129]), les cations alkylammoniums (e.g. [109, 172–175]) et les silanes ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), toxiques et extrêmement inflammables donc, moins utilisés.

1.1.6 Effet de taille et interaction matrice-inclusions : interphase

Une particularité des nanocomposites comparés aux microcomposites, est que la surface spécifique d’interaction, par unité de volume, des inclusions avec la matrice est plus importante. Ce qui pourrait expliquer l’augmentation remarquable des propriétés mécaniques et physico-chimiques des nanocomposites comparées à celles obtenues pour les microcomposites (cf. les travaux de Fornes et Paul [42] sur la matrice polyamide 6 renforcée par des nanoparticules de montmorillonite et par des fibres de verre de taille micronique). En effet, pour un même taux volumique de renforts, le nombre de particules par unité de volume est considérablement plus élevé quand la taille des particules est de l’ordre du nanomètre. Ceci entraîne une surface spécifique totale plus large et des interactions plus fortes. Cet effet de taille est d’autant plus prononcé dans le cas des nanoparticules d’argile à cause de leur grande surface spécifique totale 700-800 m²/g. Dans les nanocomposites, contrairement aux composites à renforts microniques, la proportion de matrice polymère perturbée par la présence des renforts est non négligeable. Elle devient plus importante quand la taille du renfort diminue.

Pour prendre en compte cet effet de taille dans la modélisation du comportement mécanique des nanocomposites, et introduire ainsi leur mécanisme de renforcement spécifique, l’hypothèse de l’existence d’une interphase de matrice polymère (plus molle ou plus rigide que la matrice) a été posée [77]. Citons par exemple les travaux de Odegard *et al.* [107], qui ont supposé que cette interphase a une épaisseur constante et des propriétés élastiques inférieures à celles de la matrice. Ou encore, les travaux Mesbah *et al.* [93] qui ont, quant à eux, considéré une interphase d’épaisseur variable et de propriétés mécaniques graduelles allant de celles des renforts à celles de la matrice. Cette interphase est définie comme étant le siège de fortes interactions

attractives (forte synergie) ou répulsives (faible synergie, décohésion à l'interface) entre les nanoparticules et les chaînes moléculaires. Elle est caractérisée, le plus souvent dans le cas d'interactions attractives, par une réduction de mobilité des chaînes moléculaires au voisinage des nanoparticules ; et donc, par une densité plus élevée que celle de la matrice elle-même. La nature de cette interphase, si elle est plus molle (faible synergie) ou plus rigide (forte synergie) que la matrice, joue un rôle majeur sur les propriétés effectives.

1.2 Les outils de modélisation du comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère

La modélisation du comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère suscite beaucoup de travaux utilisant pour la plupart deux types d'approches, l'homogénéisation micromécanique et la simulation de dynamique moléculaire. Nous allons terminer ce chapitre en présentant brièvement ces deux approches.

1.2.1 Homogénéisation micromécanique des matériaux hétérogènes

L'approche micromécanique est un outil précieux de la mécanique des milieux continus. Rigoureuse, elle diffère par son caractère déductif de l'approche phénoménologique plutôt inductive basée sur les données expérimentales. Elle permet une meilleure capacité prédictive et une plus grande latitude d'optimisation intégrant la physique, la microstructure et les propriétés relatives aux différentes phases constitutives du matériau étudié. Cet outil prédictif sert en aval à la conception des matériaux sur mesure, performants avec des propriétés optimales adaptées à des applications spécifiques. L'homogénéisation micromécanique des matériaux hétérogènes (microstructure naturelle) ou composites (microstructure contrôlée pour la combinaison synergique de propriétés des différentes phases) est conçue sur le concept de la séparation ou du changement d'échelles. Le passage de la microstructure du matériau composite aux propriétés effectives (passage du micro au macro), intégrant les phénomènes physiques mis en jeu, implique la prise en compte des propriétés mécaniques et morphologiques (la taille et la forme), la distribution et l'orientation des phases constitutives, ainsi que leurs interactions mutuelles à l'échelle des hétérogénéités.

1.2.1.1 Principe de l'homogénéisation micromécanique

Le principe est constitué de trois séries d'opérations : la représentation, la localisation et l'homogénéisation [16]. L'objectif est de remplacer le milieu hétérogène réel, décrit par un vo-

lume élémentaire représentatif (VER) par un milieu homogène équivalent (MHE) ou milieu effectif, ayant les mêmes caractéristiques géométriques et mécaniques que le VER. Le choix de celui-ci doit se baser sur des approches statistiques pour que le milieu fictif qui en dépend ait le même comportement effectif que le VER voisin, généralement de détails microstructuraux différents. Etant donné que les informations microstructurales relatives au VER ne sont pas totalement accessibles, les prédictions basées sur l’approche micromécanique seront plus ou moins exactes. Nous parlerons ainsi d’estimation ou d’approximation par des bornes d’encadrement du comportement effectif.

La représentation

C’est l’étape de la définition et de la description statistique du VER du matériau hétérogène considéré (voir la figure 1.6). Il convient de définir la taille caractéristique d des hétérogénéités prises en compte, dépendant des phénomènes physiques étudiés ; et celle l du VER considéré de telle sorte que la condition nécessaire $d \ll l$ soit vérifiée. Ceci dans le but d’affecter au VER (point macroscopique de la structure), un comportement mécanique homogène. Les dimensions caractéristiques du VER doit être suffisamment petites devant celles de la structure macroscopique étudiée (pièce mécanique, éprouvette, ...). Soit L une dimension caractéristique de la structure, la condition $l \ll L$ doit être satisfaite de telle manière que l’hypothèse de continuité du milieu soit vérifiée et que les méthodes de la mécanique des milieux continus soient applicables. On peut alors affecter le comportement global de la structure macroscopique au VER comme comportement homogène équivalent.

$$d_0 \ll d \ll l \ll L, \tag{1.1}$$

où d_0 est la taille limite critique des hétérogénéités à ne pas dépasser pour que l’hypothèse des milieux continus soit vérifiée.

La localisation

Cette étape consiste à déterminer les informations locales relatives aux sollicitations macroscopiques appliquées (contraintes, déformations, ...), reportées à un point macroscopique de la structure, à savoir le VER, dans des conditions que nous préciserons. Le VER du matériau hétérogène étant défini, les caractéristiques géométriques et mécaniques des phases constitutives étant précisées, il reste à localiser les champs de déformations $\underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x})$ ou de contraintes locales $\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x})$ en tout point P du VER de vecteur position \underline{x} . Soit λ , la longueur caractéristique de fluctuation des sollicitations, il faudrait que la taille caractéristique du VER vérifie la condition $l \ll \lambda$, ceci permet de considérer des conditions homogènes de sollicitations au contour du VER.

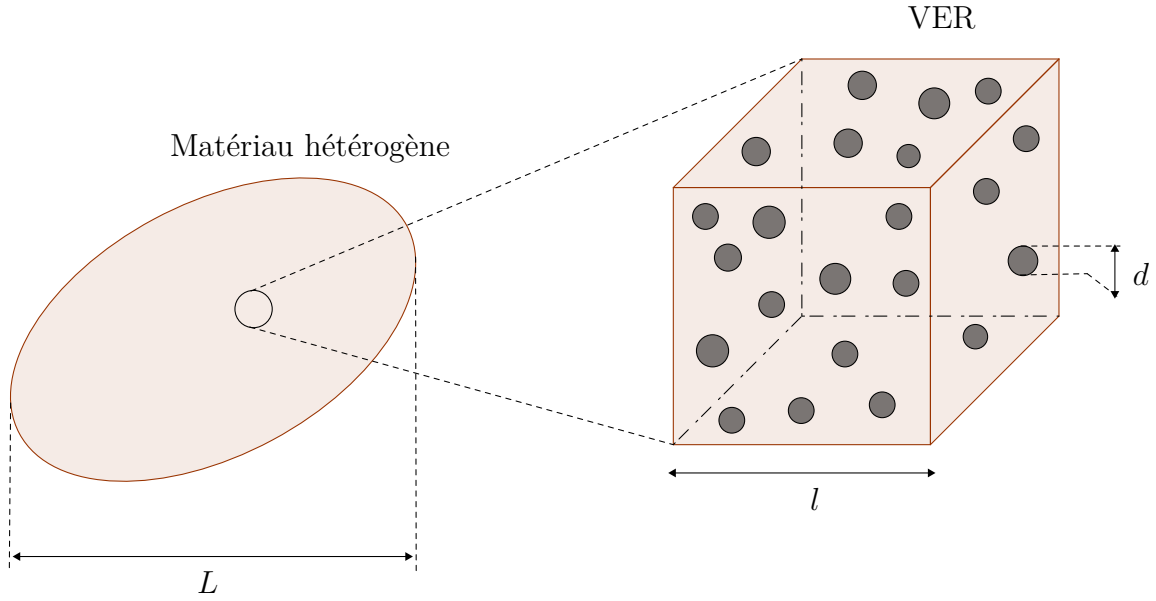


Figure 1.6 – VER de matériau hétérogène : les différentes longueurs caractéristiques de la microstructure au point macroscopique.

On distingue les conditions de déformations homogènes : $\underline{u}^d = \underline{\underline{\epsilon}}^0 \cdot \underline{x}$ et de contraintes homogènes : $\underline{t}^d = \underline{\underline{\sigma}}^0 \cdot \underline{n}$. Les vecteurs \underline{u}^d et \underline{t}^d représentent respectivement les vecteurs déplacement et contrainte appliqués au contour du VER de normale \underline{n} .

Connaissant les conditions macroscopiques, on peut définir ainsi deux grandeurs mathématiques : le tenseur de localisation des déformations $\mathbb{A}_{\underline{x}}$ ou le tenseur de concentration des contraintes $\mathbb{B}_{\underline{x}}$, selon que des conditions homogènes en déformations ou en contraintes soient appliquées au contour du VER. Ces grandeurs sont des tenseurs d'ordre 4 et relient, comme leur nom l'indique, les champs locaux aux champs macroscopiques de déformations ou de contraintes, de telle manière que la moyenne des grandeurs locales soit égale à la grandeur macroscopique imposée au contour du VER (voir Eqs. (1.3) et (1.5)).

$$\begin{aligned} \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) &= \mathbb{A}_{\underline{x}} : \underline{\underline{\epsilon}}^0, & \text{où} & \quad \langle \mathbb{A}_{\underline{x}} \rangle = \mathbb{I} \\ \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) &= \mathbb{B}_{\underline{x}} : \underline{\underline{\sigma}}^0, & \text{où} & \quad \langle \mathbb{B}_{\underline{x}} \rangle = \mathbb{I}. \end{aligned} \tag{1.2}$$

La notation $\langle \bullet \rangle$ désigne l'opération de moyennes d'ensemble et d'espace sur la grandeur \bullet en admettant l'hypothèse d'ergodicité (voir par exemple l'équation (1.3)).

L'homogénéisation

Les lois de comportement locales supposées connues, en l'occurrence la loi de Hooke géné-

ralisée en élasticité linéaire ($\underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) = \underline{\underline{C}}_x : \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x})$ – ou – $\underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) = \underline{\underline{S}}_x : \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x})$), on peut alors déterminer le comportement effectif en fonction des tenseurs $\underline{\underline{A}}_x$ ou $\underline{\underline{B}}_x$ via des opérations de moyennes.

- Conditions de déformations homogènes au contour

$$\langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) dV = \underline{\underline{\epsilon}}^0, \quad \text{et} \quad \langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) dV \quad (1.3)$$

Le comportement effectif est donné par :

$$\underline{\underline{\sigma}}^0 = \underline{\underline{C}} : \underline{\underline{\epsilon}}^0, \quad \text{avec} \quad \underline{\underline{C}} = \langle \underline{\underline{C}}_x : \underline{\underline{A}}_x \rangle, \quad (1.4)$$

où $\underline{\underline{C}}_x$ et $\underline{\underline{C}}$ sont des tenseurs d'ordre 4 représentant respectivement les tenseurs d'élasticité local et effectif.

- Conditions de contraintes homogènes au contour

$$\langle \underline{\underline{\sigma}} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\sigma}}(\underline{x}) dV = \underline{\underline{\sigma}}^0, \quad \text{et} \quad \langle \underline{\underline{\epsilon}} \rangle = \frac{1}{V} \int_V \underline{\underline{\epsilon}}(\underline{x}) dV \quad (1.5)$$

Le comportement effectif est donné par :

$$\underline{\underline{\epsilon}}^0 = \underline{\underline{S}} : \underline{\underline{\sigma}}^0, \quad \text{avec} \quad \underline{\underline{S}} = \langle \underline{\underline{S}}_x : \underline{\underline{B}}_x \rangle, \quad (1.6)$$

où $\underline{\underline{S}}_x$ et $\underline{\underline{S}}$ sont des tenseurs d'ordre 4 représentant respectivement les tenseurs des souplesses local et effectif.

Différents modèles micromécaniques ont été proposés pour la prédiction du comportement mécanique effectif des matériaux hétérogènes. Leur spécificité réside dans les hypothèses émises pour la prise en compte des interactions entre les différentes phases constitutives du matériau hétérogène.

1.2.1.2 Modèles d'estimation des propriétés effectives en homogénéisation micro-mécanique

Nous allons présenter brièvement les trois modèles micromécaniques les plus pertinents pour l'estimation des modules élastiques effectifs des matériaux hétérogènes.

Modèle de la double-inclusion

Le modèle de double-inclusion a été initialement proposé par Hori et Nemat-Nasser [64] pour un composite biphasé avec des inclusions identiques (forme et propriétés mécaniques identiques)

orientées aléatoirement dans la phase continue (matrice). Ce modèle a été reformulé plus tard dans le cas général de composites multiphasés par Aboutajeddine et Neale [1]. Le principe du modèle de double-inclusion est basé sur les résultats du problème d'inclusion d'Eshelby [37] et consiste à décomposer le VER du matériau hétérogène en sous-domaines identiques de constitutions identiques ou non, de telle sorte que chaque inclusion I de forme ellipsoïdale soit entourée d'une partie de matrice notée CI (Coated-Inclusion) pour former la double-inclusion notée DI de même forme que l'inclusion I , le tout noyé dans un milieu de référence (figure 1.7). La particularité de ce modèle est de permettre la prise en compte implicite des interactions entre la matrice et les inclusions, ainsi que celles entre les inclusions elles-mêmes, selon le processus de localisation utilisé et le milieu de référence choisi. Nous rappellerons quelques relations mathématiques importantes de ce modèle dans les lignes qui suivent. Pour plus de détails sur ce modèle, le lecteur peut se référer à l'ouvrage de Nemat-Nasser et Hori [103].

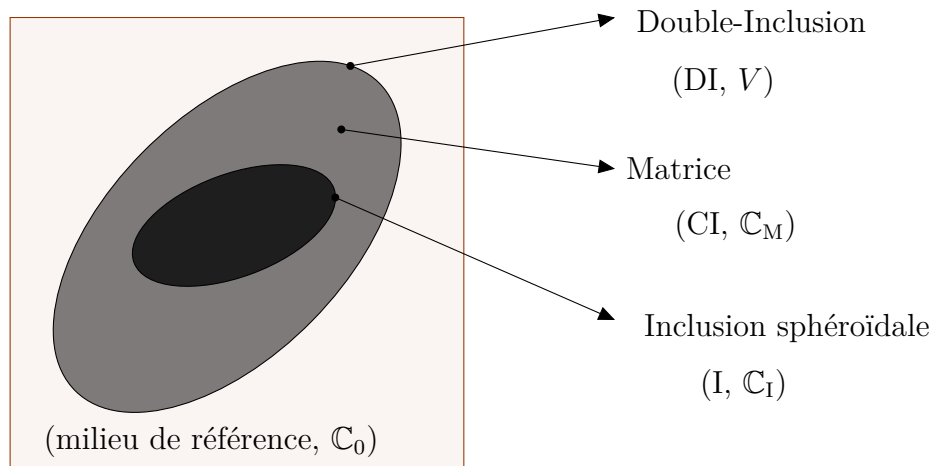


Figure 1.7 – Configuration du modèle de la double-inclusion [64, 103].

Soit un VER de composite à N inclusions I de forme ellipsoïdale noyées dans une matrice M isotrope de tenseur d'élasticité \mathbb{C}_M , on peut le décomposer en sous-domaines comme montrés à la figure 1.7. L'hypothèse d'interface parfaite est adoptée. Chaque inclusion est caractérisée par sa forme, son orientation et ses modules élastiques.

Si on change de vocabulaire pour parler de déformation ou de contrainte moyenne locale dans chaque phase, au lieu de sollicitations locales relatives à un point P du VER, alors on peut omettre le terme \underline{x} dans les relations de l'équation (1.2) et l'expression intégrale de moyenne devient une somme discrète sur les grandeurs relatives à chaque phase. Pour des conditions de

déformations homogènes au contour, nous pouvons écrire :

$$\langle \underline{\epsilon} \rangle = \left\{ \sum_{I=1}^N f_{DI} \underline{\epsilon}^{DI} \right\} = \underline{\epsilon}^0, \quad \text{et} \quad \langle \underline{\sigma} \rangle = \left\{ \sum_{I=1}^N f_{DI} \underline{\sigma}^{DI} \right\} \quad (1.7)$$

avec

$$\underline{\sigma}^{DI} = f_{I,DI} \underline{\sigma}^I + f_{CI,DI} \underline{\sigma}^{CI} \quad \text{et} \quad \underline{\epsilon}^{DI} = f_{I,DI} \underline{\epsilon}^I + f_{CI,DI} \underline{\epsilon}^{CI}, \quad (1.8)$$

où $\{\bullet\}$ est la moyenne de la grandeur \bullet sur toutes les orientations possibles des inclusions. La fraction volumique de l’inclusion I ($f_{I,DI}$) et celle de la partie de matrice CI ($f_{CI,DI}$) entourant l’inclusion par rapport à la double-inclusion DI sont données par :

$$f_{I,DI} = \frac{f_I}{f_{DI}}, \quad \text{et} \quad f_{CI,DI} = \frac{f_{CI}}{f_{DI}} \quad (1.9)$$

Le comportement effectif est donné par :

$$\langle \underline{\sigma} \rangle = \mathbb{C} : \langle \underline{\epsilon} \rangle, \quad \text{avec} \quad \mathbb{C} = \mathbb{C}_M + \sum_{I=1}^N f_I \{(\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_M) : \mathbb{A}_I\}, \quad (1.10)$$

où \mathbb{A}_I est le tenseur de localisation des déformations exprimé comme suit :

$$\mathbb{A}_I = \mathbb{A}_I^\infty : \{\mathbb{A}^\infty\} \quad (1.11)$$

avec

$$\begin{aligned} \mathbb{A}_I^\infty = & \left[(\mathbb{I} + \widehat{\mathbb{S}} : \mathbb{C}_0^{-1} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_0)) + (\widehat{\mathbb{S}}_{DI} - \widehat{\mathbb{S}}_I) : \mathbb{C}_0^{-1} : (\mathbb{C}_M - \mathbb{C}_0) : \right. \\ & \left. (\mathbb{I} + \mathbb{Z} : (\mathbb{C}_M - \mathbb{C}_0))^{-1} : (\mathbb{I} + \mathbb{Z} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_0)) \right]^{-1} \\ \text{et} & \quad (1.12) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathbb{A}^\infty = & \left[\sum_{I=1}^N \left(f_{DI} \mathbb{I} - \left((\widehat{\mathbb{S}}_{DI} - \widehat{\mathbb{S}}_I) : \mathbb{C}_0^{-1} : (f_I (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_0) + f_I (\mathbb{C}_M - \mathbb{C}_0) : \right. \right. \right. \\ & \left. \left. (\mathbb{I} + \mathbb{Z} : (\mathbb{C}_M - \mathbb{C}_0))^{-1} : (\mathbb{I} + \mathbb{Z} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_0)) \right) : \mathbb{A}_I^\infty \right) \right]^{-1}, \end{aligned}$$

où $\mathbb{Z} = \widehat{\mathbb{S}}_{DI} : \mathbb{C}_0^{-1} - \frac{1}{f_{CI,DI}} (\widehat{\mathbb{S}}_{DI} - \widehat{\mathbb{S}}_I) : \mathbb{C}_0^{-1}$, et $\widehat{\mathbb{S}}$ est le tenseur d’Eshelby fonction des propriétés mécaniques du milieu de référence et de la forme de l’inclusion I ou de la double-inclusion DI considérée.

Le modèle de la double-inclusion fournit une grande flexibilité et permet de construire d’autres modèles micromécaniques comme le modèle auto-cohérent [26, 59], le modèle de Mori-Tanaka [98, 138], le modèle d’inclusions diluées d’Eshelby [37], etc. Hu et Weng [65] ont étudié

la connexion entre le modèle de la double-inclusion et les modèles de Ponte Castaneda-Willis [112], de Mori-Tanaka [98, 138] et de Kuster-Toksoz [81]. La construction des ces modèles à partir du modèle de la double-inclusion s'appuie sur le choix de la forme et de l'orientation de la double-inclusion DI ainsi que du milieu de référence.

Modèle de Mori-Tanaka

Si le milieu de référence est égal à la matrice M ($\mathbb{C}_0 = \mathbb{C}_M$), et que la double-inclusion DI a la même forme et la même orientation que l'inclusion I, alors le modèle de la double-inclusion de Hori et Nemat-Nasser donne le modèle de Mori-Tanaka. En considérant l'orientation aléatoire des inclusions, le tenseur d'élasticité effectif \mathbb{C} devient :

$$\mathbb{C} = \mathbb{C}_M + \sum_{I=1}^N f_I \{(\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_M) : \mathbb{A}_I\} : \left[f_M \mathbb{I} + \sum_{I=1}^N f_I \{\mathbb{A}_I\} \right]^{-1} \quad (1.13)$$

avec

$$\mathbb{A}_I = \left[\mathbb{I} + \hat{\mathbb{S}}_I : \mathbb{C}_M^{-1} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_M) \right]^{-1} \quad (1.14)$$

Modèle auto-cohérent

Dans ce modèle, on suppose que le milieu de référence est égal au milieu homogène équivalent, c'est-à-dire au milieu effectif de tenseur d'élasticité \mathbb{C} tel que $\mathbb{C}_0 = \mathbb{C}$ (par conséquent, $\mathbb{A}^\infty = \mathbb{I}$). En considérant que l'inclusion I et la double inclusion DI ont la même forme et sont coaxiales, on aboutit au modèle auto-cohérent proposé initialement par Hill [59] ou par Budiansky [26]. Pour un composite à N inclusions orientées aléatoirement dans la matrice M, le tenseur d'élasticité effectif est donné par :

$$\mathbb{C} = \mathbb{C}_M + \sum_{I=1}^N f_I \{(\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_M) : \mathbb{A}_I\} \quad (1.15)$$

avec

$$\mathbb{A}_I = \left[\mathbb{I} + \hat{\mathbb{S}}_I : \mathbb{C}^{-1} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}) \right]^{-1} \quad (1.16)$$

Il existe aussi d'autres modèles qui sont plutôt dits d'approximation construits pour l'encadrement des modules effectifs. Ils sont basés sur des informations nécessaires mais pas suffisantes de la microstructure du matériau hétérogène. Nous pouvons citer notamment les bornes de Voigt [157], de Reuss [119] et les bornes supérieure et inférieure de Hashin-Shtrikman [55].

1.2.1.3 Bornes d’approximation des propriétés effectives en homogénéisation micromécanique

Borne de Voigt

Soit un VER de matériau hétérogène, Voigt [157] propose une approximation des modules effectifs par une loi de mélange des modules des différentes phases constitutives du VER. En considérant des conditions de déformations homogènes au contour du VER, cette approximation consiste à supposer que les déformations sont uniformes en tout point P (de vecteur position \underline{x}) du VER. Par conséquent, le tenseur de localisation des déformations $\mathbb{A}_{\underline{x}}$ est égal au tenseur identité \mathbb{I} d’ordre 4.

$$\mathbb{C}_V = \sum_{r=1}^N f_r \mathbb{C}_r \quad (1.17)$$

où \mathbb{C}_V est le tenseur d’élasticité effectif de Voigt, f_r et \mathbb{C}_r sont respectivement la fraction volumique et le tenseur d’élasticité de chaque phase r .

Borne de Reuss

Cette borne résulte d’une approximation duale à celle proposée par Voigt. Dans l’hypothèse de conditions de contraintes homogènes au contour du VER, l’approximation de Reuss [119] consiste à supposer que les contraintes sont uniformes en tout point P (de vecteur position \underline{x}) du VER. Dans ce cas, le tenseur de concentration des contraintes $\mathbb{B}_{\underline{x}}$ est égal au tenseur identité \mathbb{I} d’ordre 4.

$$\mathbb{S}_R = \sum_{r=1}^N f_r \mathbb{S}_r \quad \text{ou} \quad \mathbb{C}_R^{-1} = \sum_{r=1}^N f_r \mathbb{C}_r^{-1} \quad (1.18)$$

où \mathbb{S}_R est le tenseur des souplesses effectif de Reuss, f_r et \mathbb{S}_r sont respectivement la fraction volumique et le tenseur des souplesses de chaque phase r .

Ces bornes encadrent le tenseur d’élasticité effectif réel. La borne de Voigt est la borne supérieure et celle de Reuss, la borne inférieure.

$$\mathbb{C}_R \leq \mathbb{C} \leq \mathbb{C}_V \quad (1.19)$$

où \mathbb{C} est le tenseur d’élasticité effectif réel (ou approché).

Les bornes supérieure et inférieure de Hashin-Shtrikman

Ces bornes ont été proposées par Hashin et Shtrikman [55] en utilisant l’approche variationnelle du comportement élastique de composites multiphasés. Ces bornes sont plus serrées que

les bornes de Voigt et de Reuss. Pour un composite à deux phases, tel que la phase 2 est plus rigide que la phase 1, les bornes supérieure et inférieure de Hashin-Shtrikman pour les modules de compressibilité et de cisaillement sont données par :

$$\kappa_{\text{HS}}^{\text{sup}} = \kappa_2 + \frac{f_1}{\frac{1}{\kappa_1 - \kappa_2} + \frac{3f_2}{3\kappa_2 + 4\mu_2}} \quad \text{et} \quad \kappa_{\text{HS}}^{\text{inf}} = \kappa_1 + \frac{f_2}{\frac{1}{\kappa_2 - \kappa_1} + \frac{3f_1}{3\kappa_1 + 4\mu_1}} \quad (1.20)$$

$$\mu_{\text{HS}}^{\text{sup}} = \mu_2 + \frac{f_1}{\frac{1}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{6(\kappa_2 + 2\mu_2)f_2}{5\mu_2(3\kappa_2 + 4\mu_2)}} \quad \text{et} \quad \mu_{\text{HS}}^{\text{inf}} = \mu_1 + \frac{f_2}{\frac{1}{\mu_2 - \mu_1} + \frac{6(\kappa_1 + 2\mu_1)f_1}{5\mu_1(3\kappa_1 + 4\mu_1)}} \quad (1.21)$$

1.2.2 Simulation de dynamique moléculaire

La simulation moléculaire est une méthode de simulation numérique de la matière à l'échelle de l'infiniment petit. Elle est devenue, depuis quelques temps, très utilisée pour améliorer la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les nanocomposites à matrice polymère aussi bien du point de vue de l'arrangement atomique de la structure que celui de la prédiction des propriétés. Il existe deux grandes branches de simulation moléculaire : la méthode de simulation de Monte Carlo (MC) et la méthode de simulation de dynamique moléculaire (DM). La première s'appuie sur la mécanique statistique utilisant des techniques probabilistes. La deuxième est basée sur la mécanique moléculaire (newtonienne) ou quantique (hamiltonienne). La simulation de MC peut être appliquée à des systèmes moléculaires, on parlera de simulation de MC « classique » ou à des systèmes électroniques, c'est la simulation de MC quantique. La simulation de MC ne reproduit pas la dynamique réelle du système mais cherche à générer, par des procédés aléatoires, un état minimum stable de ce système. La simulation de DM est une technique de simulation numérique du mouvement d'un groupe d'atomes ou des constituants atomiques (électrons, protons), interagissant entre eux, au cours du temps. Cette méthode de simulation peut être scindée en deux selon la nature des potentiels d'interactions utilisés :

- la dynamique moléculaire *ab initio* : utilisant des potentiels d'interactions calculés à partir des premiers principes de la mécanique quantique. Ces potentiels sont dits subatomiques

car ils sont calculés à partir de la structure électronique pour chaque configuration atomique. L'équation du mouvement du système quantique est donnée par l'équation de Schrödinger fonction de l'opérateur hamiltonien.

Exemple : la théorie de la fonctionnelle de la densité (*pour*, Density Function Theory (DFT))

- la dynamique moléculaire classique : les forces d'interactions atomiques dérivent des potentiels modèles obtenus empiriquement. L'équation du mouvement est régie par le principe fondamental de la dynamique (PFD ou 2^{ème} loi de Newton) de la mécanique classique.

Nous allons détailler un peu plus la théorie de la dynamique moléculaire classique dans les sections qui suivent, car c'est à cette technique que nous ferons appel dans le troisième chapitre de cette thèse.

1.2.2.1 Energie potentielle : les champs de force

L'équation du mouvement d'un atome i d'un système moléculaire en simulation de dynamique moléculaire classique est donnée par :

$$\underline{F}_i = m_i \underline{\gamma}_i = m_i \frac{d^2 \underline{r}_i(t)}{dt^2} \quad (1.22)$$

où m_i , $\underline{\gamma}_i$ et \underline{r}_i représentent respectivement la masse, l'accélération et la position de l'atome i . Pour un système moléculaire à N atomes, \underline{F}_i est la force totale exercée sur un atome i par les autres atomes j . Elle est calculée comme étant la somme de toutes les forces \underline{f}_i entre l'atome i et ses plus proches voisins j dérivant des différents potentiels E_{type} :

$$\underline{f}_i = -\nabla E_{type} \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N \underline{f}_i = \underline{F}_i \quad (1.23)$$

où le symbole ∇ (opérateur Nabla) désigne le gradient du potentiel E_{type} et "type" correspond aux différents types de potentiels d'interactions décrits dans le deuxième membre de l'égalité dans les équations (1.25) et (1.26). Selon le principe des actions réciproques de Newton, la force \underline{f}_j exercée sur j par i est l'opposée de la force \underline{f}_i .

Les atomes du système sont assimilés à des masses ponctuelles interagissant entre elles. La structure et la physique du noyau atomique ainsi que les électrons qui gravitent autour sont négligés. Les conditions initiales (positions et éventuellement les vitesses des atomes du système), les conditions aux limites (périodiques ou non), le pas de temps (élément très important de la simulation), les contraintes du milieu extérieur (température, pression, forces externes, ...) et les potentiels d'interactions atomiques (ingrédients clés de la simulation de DM classique), sont

les données nécessaires pour la conduite d'une simulation de DM classique. La détermination de la trajectoire, au cours du temps, de chaque atome d'un système moléculaire régi par des potentiels d'interactions atomiques et par des conditions externes (pression, température, forces externes), permet de déterminer les propriétés de ce système.

La forme analytique de base de la fonction de l'énergie potentielle E_{pot} est composée de termes intramoléculaires intervenant entre des atomes liés par des liaisons covalentes (flexibles ou rigides) et des termes intermoléculaires représentant des interactions à distance entre atomes non-liés (non-covalents). Ces termes intermoléculaires regroupent dans la plupart des codes de calcul de DM, les interactions à distance entre atomes non-liés de molécules voisines et entre ceux d'une même molécule. L'énergie potentielle est une fonction des positions atomiques et du temps.

$$E_{pot} = E_{intra} + E_{inter} \quad (1.24)$$

avec

$$E_{intra} = \sum_{liaisons} E_{liaison} + \sum_{angles} E_{angle} + \sum_{torsions} E_{torsion} + \sum_{inversions} E_{inversion} \quad (1.25)$$

et

$$E_{inter} = \sum_{pairs} E_{coulomb} + \sum_{pairs} E_{vdW} \quad (1.26)$$

où *pairs* désigne les pairs d'atomes i et j dans la liaison intermoléculaire. Nous rappelons qu'en général, d'autres termes fonctionnels intermoléculaires peuvent être ajoutés à E_{inter} , à savoir les potentiels d'interactions à 1-corps, à 3-corps, à 4-corps et à N-corps (e.g. Tersoff [141]). Mais, dans notre étude de simulation de DM, nous n'allons considérer que les interactions intermoléculaires paires c'est-à-dire à 2-corps (Eq. (1.26)).

Un champ de force est l'ensemble des fonctions analytiques des potentiels d'interactions et des paramètres déterminés sur la base des propriétés physiques du matériau étudié.

Potentiel d'élongation $E_{liaison}$

Ce potentiel décrit explicitement un lien entre deux atomes proches voisins (figure 1.8) d'une même molécule, mettant en commun au moins un électron d'une de ses couches externes pour former une liaison covalente (double ou triple liaison covalente). La forme fonctionnelle quadratique est la plus simple et souvent utilisée pour caractériser la vibration autour de la position d'équilibre de deux atomes proches voisins liés. Ce potentiel est fonction de la distance

interatomique r_{ij} entre les atomes i et j .

$$E_{liaison}(r_{ij}) = \frac{1}{2}k_l(r_{ij} - r_0)^2, \quad r_{ij} = |\underline{r}_j - \underline{r}_i| \quad (1.27)$$

avec k_l la constante de force d'élongation et r_0 la distance d'équilibre de la liaison.

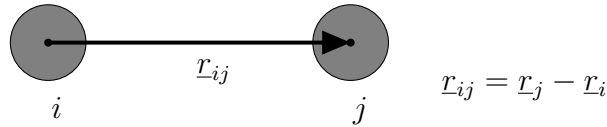


Figure 1.8 – Liaison covalente entre le doublet d'atomes $\{i, j\}$ et les vecteurs interatomiques associés.

Potentiel de flexion E_{angle}

Le potentiel de flexion (Eq. (1.28)) décrit la déformation d'angle de valence entre un triplet d'atomes $\{i, j, k\}$ (figure 1.9). La vibration autour de l'angle de valence d'équilibre est caractérisée par une fonction quadratique. Ce potentiel ne doit pas être confondu avec le potentiel à 3-corps entre atomes non-liés de molécules voisines.

$$E_{angle}(\theta_{jik}) = \frac{1}{2}k_a(\theta_{jik} - \theta_0)^2, \quad \theta_{jik} = \cos^{-1}\left\{\frac{\underline{r}_{ij} \cdot \underline{r}_{ik}}{r_{ij}r_{ik}}\right\} \quad (1.28)$$

avec k_a la constante de force de flexion et θ_0 la valeur d'équilibre de l'angle de valence.

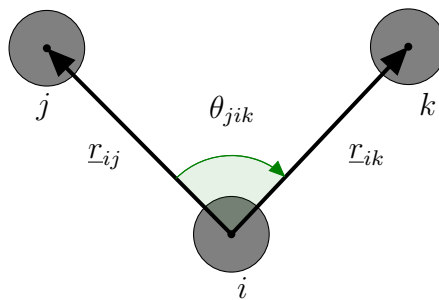


Figure 1.9 – Angle de valence entre le triplet d'atomes $\{i, j, k\}$ et les vecteurs interatomiques associés.

Potentiel d'angle dièdre $E_{torsion}$

La déformation d'angle de dièdre formé par quatre atomes consécutifs $\{i, j, k, l\}$ d'une même

molécule est décrite par le potentiel d'interactions de torsion (Eq. (1.29)). Il ne faut pas le confondre avec le potentiel à 4-corps entre atomes non-liés de molécules voisines. Un exemple de potentiel d'interactions de torsion, fonction de l'angle ϕ_{ijkl} formé par les plans atomiques $\{i, j, k\}$ et $\{j, k, l\}$ (figure 1.10), est donné par l'équation suivante :

$$E_{torsion}(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2}k_t [1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta)], \quad \phi_{ijkl} = \cos^{-1}\left\{\frac{(\underline{r}_{ij} \wedge \underline{r}_{jk}) \cdot (\underline{r}_{jk} \wedge \underline{r}_{kl})}{|\underline{r}_{ij} \wedge \underline{r}_{jk}| |\underline{r}_{jk} \wedge \underline{r}_{kl}|}\right\} \quad (1.29)$$

où k_t est la constante de force d'angle dièdre, δ est la valeur d'équilibre du dièdre et n est un

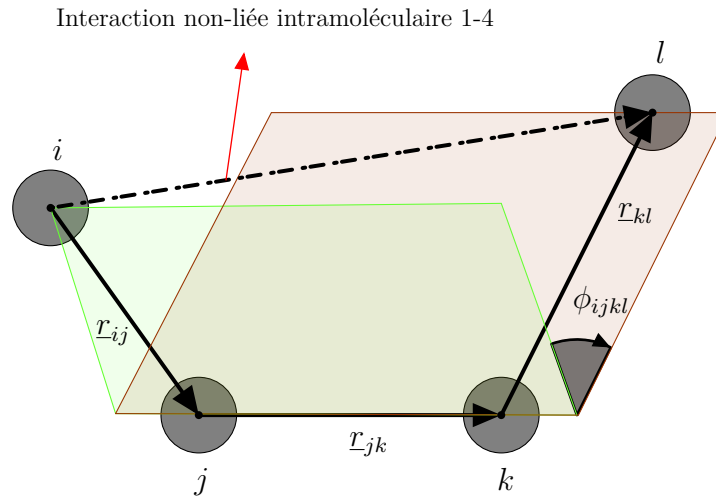


Figure 1.10 – Angle dièdre formé par les atomes $\{i, j, k, l\}$ d'une même molécule et les vecteurs associés.

entier naturel représentant la multiplicité de l'angle dièdre. Les paramètres k_t et δ sont fonctions de la valeur de n et dépendent du champ de force utilisé. Cette forme permet de prendre en compte les conformations *cis* et *trans* dans les molécules organiques et inorganiques.

Potentiel d'angle inversion $E_{inversion}$

Ce potentiel décrit l'interaction résultant de la vibration de trois atomes autour d'un quatrième atome central d'une même molécule. En effet, un atome hors plan, noté l , forme un angle ϕ_{ijkl} avec trois autres atomes coplanaires $\{i, j, k\}$. Une fonction quadratique (Eq. (1.30)) est souvent utilisée pour la représentation de ce potentiel.

$$E_{inversion}(\phi_{ijkl}) = \frac{1}{2}k_{inv} (\phi_{ijkl} - \phi_0)^2 \quad (1.30)$$

avec k_{inv} la constante de force d'angle inversion, ϕ_0 la valeur à l'équilibre de l'angle.

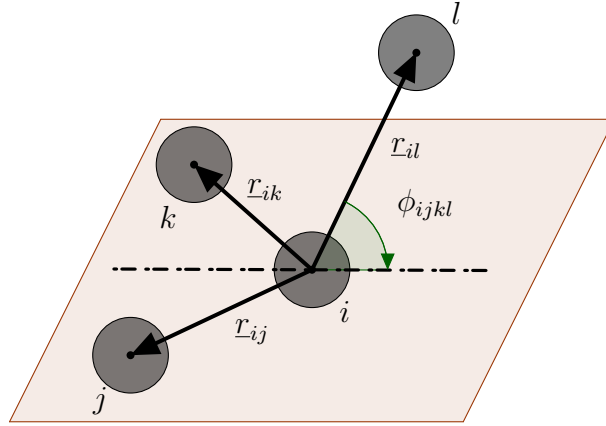


Figure 1.11 – Angle inversion formé par les atomes $\{i, j, k, l\}$ d'une même molécule et les vecteurs associés.

Les atomes non-liés i et l d'une même molécule dans la représentation d'angle dièdre (voir la figure 1.10) interagissent via une interaction de type non-lié, appelée *interaction 1-4*. Dans le cas du potentiel d'angle de valence, l'interaction entre l'atome j et k est représentée par un potentiel de type 1-3 appelé potentiel Urey-Bradley développé dans le champ de force CHARMM [41, 90].

Interactions de courte portée – potentiels de van der Walls E_{vdW}

Ce sont des interactions entre atomes non-liés intermoléculaires ou d'une même molécule. Seules les interactions intermoléculaires paires (2-corps) de type van der Walls seront utilisées dans notre simulation de DM. Le potentiel de van der Walls est de plusieurs types, mais deux sont les plus utilisés : le potentiel de Lennard-Jones [84] (Eq. (1.31)) et le potentiel 12-6 (Eq. (1.32)).

$$\begin{aligned}
 E_{vdW}(r_{ij})_{LJ} &= 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \\
 &= \epsilon \left[\left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R}{r_{ij}} \right)^6 \right],
 \end{aligned} \tag{1.31}$$

et

$$E_{vdW}(r_{ij})_{12-6} = \left(\frac{A}{r_{ij}^{12}} \right) - \left(\frac{B}{r_{ij}^6} \right), \tag{1.32}$$

avec

$$A = 4\epsilon\sigma^{12}, \quad B = 4\epsilon\sigma^6 \quad \text{et} \quad R = 2^{1/6}\sigma. \tag{1.33}$$

où ϵ (kcal/mol) est la profondeur du puits de potentiel, σ (Å) est la distance limite à laquelle le potentiel entre deux atomes i et j est nul, R (Å) est la distance à laquelle le potentiel est à son minimum (figure 1.12).

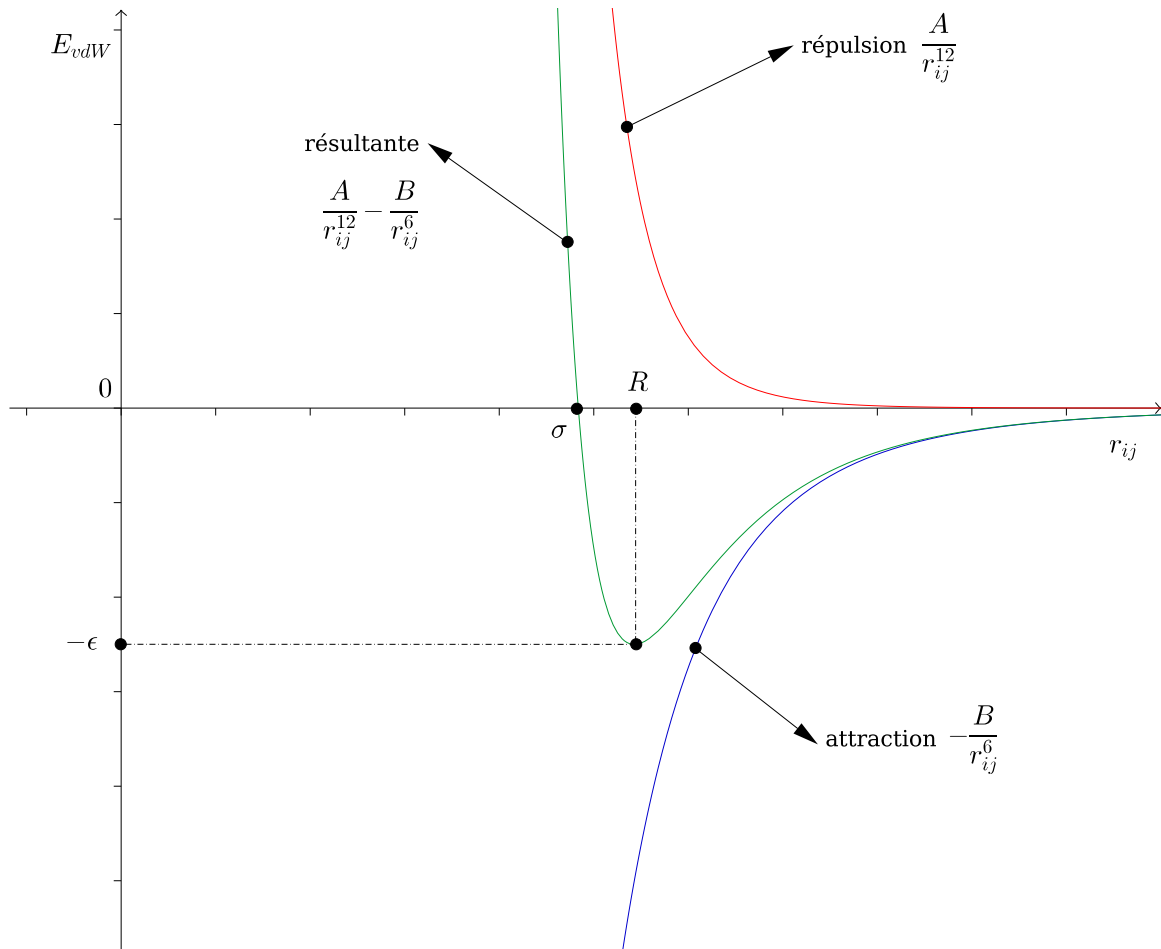


Figure 1.12 – Potentiel de van der Walls E_{vdW} en fonction de la distance r_{ij} pour la forme 12-6.

Interactions de longue portée – potentiel de Coulomb $E_{coulomb}$

Ces sont des interactions de type électrostatique entre deux atomes non-liés intermoléculaires ou d'une même molécule. Pour un système isolé (non périodique), la description des interactions électrostatiques entre deux atomes chargés est donnée par le potentiel de Coulomb comme suit :

$$E_{coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.34)$$

où ϵ_0 ³ est la permittivité diélectrique du vide, q_i et q_j sont respectivement les charges des atomes i et j .

Cependant, pour un système périodique ou pseudo-périodique, ce potentiel n’est pas propre pour prendre en compte les interactions électrostatiques ; la sommation d’Ewald est donc nécessaire pour corriger ce potentiel de base. La forme de la somme d’Ewald du potentiel électrostatique de Coulomb est donnée à la référence [6].

1.2.2.2 Ensembles thermodynamiques

Différentes conditions macroscopiques environnementales (contraintes imposées par le milieu extérieur sur le système) conduisent à un ensemble d’états microscopiques différents, appelés *états accessibles*, avec des caractéristiques statistiques particulières. En physique statistique, on introduit trois, voire quatre grands types d’ensembles thermodynamiques qui permettent de remonter aux propriétés macroscopiques d’un système, en moyennant sur ces états microscopiques accessibles affectés de probabilités. En DM classique, la simulation d’un système moléculaire nécessite une description statistique de celui-ci.

Ensemble microcanonique (NVE)

Cet ensemble s’applique bien aux systèmes isolés. C’est une description statistique fictive d’un système réel où le nombre de moles (N), le volume (V) et l’énergie (E) du système restent constants. Le système n’échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur. Selon le postulat fondamental de la physique statistique, tous les micro-états accessibles d’un système isolé à l’équilibre sont équiprobables. La quantité conservée est l’énergie interne notée Ξ_{NVE} .

$$\begin{aligned} \Xi_{NVE} &= E_{pot} + E_{cin} \\ \text{avec } E_{cin} &= \sum_i^N \frac{1}{2} m_i \underline{v}_i^2 \end{aligned} \quad (1.35)$$

D’après le théorème d’équipartition de l’énergie cinétique, la température instantanée du système est obtenue par l’équation suivante :

$$\sum_i^N \frac{1}{2} m_i \underline{v}_i^2 = \frac{3}{2} N k_B T \quad (1.36)$$

où E_{cin} est l’énergie cinétique du système à N atomes, \underline{v}_i vitesse de l’atome i et k_B ⁴ est la constante de Boltzmann.

3. $\epsilon_0 \approx 8.85419 \times 10^{-12} \text{F/m}$

4. $k_B \approx 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$

Ensemble canonique (NVT)

Le nombre de moles (N), le volume (V) et la température (T) du système sont conservés. Le système est en équilibre thermodynamique et échange de l'énergie avec un réservoir externe appelé thermostat. Le thermostat sert de bain thermique, assurant la stabilisation de la température moyenne interne du système autour de la température requise (externe) T_{ext} . La modification de l'équation initiale de mouvement de Newton est donc nécessaire pour prendre en compte la friction du système due au thermostat. Ainsi, différents thermostats sont utilisés pour contrôler la température du système, nous pouvons citer notamment les thermostats d'Andersen [7], de Berendson [13], de Langevin [3, 66] et de Nosé-Hoover [63, 104, 105]. Le thermostat de Langevin suit l'équation du mouvement de Langevin [83] au lieu de celle de Newton. Le thermostat de Nosé-Hoover est celui qui génère avec plus de précision les trajectoires des atomes du système moléculaire dans l'ensemble canonique (NVT). L'énergie interne du système fluctue, la quantité conservée au cours du temps est l'énergie libre de Helmholtz, ou plus simplement, la somme de l'énergie interne (microcanonique) et de l'énergie apportée par le thermostat.

$$\Xi_{NVT} = E_{pot} + E_{cin} - T \times S \quad (1.37)$$

où S est l'entropie du système.

Ensemble grand-canonique (μ VT)

Le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont maintenus constants au cours de la simulation. Le grand-canonique s'applique aux systèmes en équilibre thermodynamique avec un réservoir externe se comportant comme un thermostat mais qui, à part échanger de l'énergie avec le système (ensemble canonique), échange aussi des particules. Le potentiel chimique μ est introduit pour prendre en compte la fluctuation du nombre de moles dans le système.

Ensemble isobare-isotherme (NPT)

Le nombre de moles N , la pression P et la température T sont conservés. C'est un ensemble thermodynamique qui représente les conditions expérimentales réelles du laboratoire. L'ensemble canonique est couplé avec un deuxième réservoir appelé barostat qui maintient une pression externe requise P_{ext} . Le volume V du système varie de façon isotrope en fonction de la pression imposée. Il existe une autre variante de cet ensemble, c'est l'ensemble $N\bar{\sigma}T$ (voir la référence [114]) qui modifie les dimensions de la boîte de simulation d'une manière anisotrope (les dimensions et la forme de la boîte changent) à contrainte $\underline{\sigma}_{ext}$ imposée. Les barostats

tels que celui d'Andersen, de Berendsen, de Langevin et de Nosé-Hoover sont souvent utilisés. L'énergie interne du système varie, la quantité conservée est l'énergie libre de Gibbs.

$$\Xi_{NPT} = E_{pot} + E_{cin} - T \times S + P \times V \quad (1.38)$$

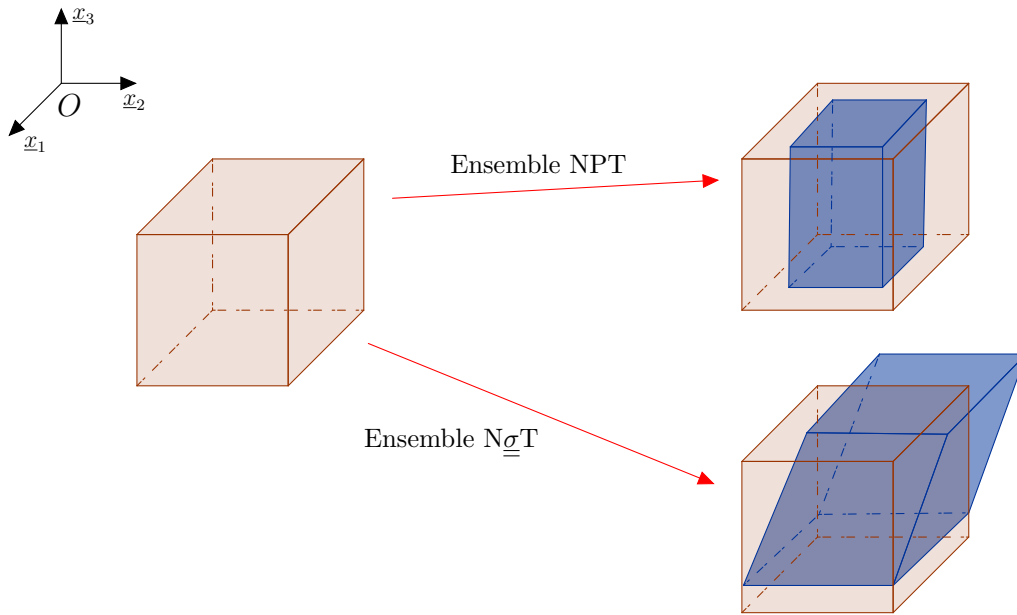


Figure 1.13 – Déformation d'une boîte de simulation dans les ensembles NPT et $N_{\underline{\sigma}}T$.

La figure 1.13 montre la déformation isotrope (ensemble NPT) et anisotrope (ensemble $N_{\underline{\sigma}}T$) d'une boîte de simulation. La pression isostatique et le tenseur des contraintes de Cauchy, du point de vue de la mécanique, dans un système moléculaire sont calculés par le biais du théorème du Viriel proposé par Clausius [33] (cf. l'annexe C.1).

1.2.2.3 Conditions aux limites périodiques

En simulation de DM classique, la taille du système est limitée par le nombre d'atomes que l'ordinateur peut simuler puis stocker, ainsi que par la rapidité (le temps de calcul) de l'algorithme d'intégration. Il s'impose alors le choix d'une boîte de simulation appelée cellule de base ou unitaire, dans laquelle le nombre d'atomes à simuler est réduit. Ainsi, pour satisfaire la taille globale du système, les conditions aux limites périodiques (CLP) aux bords "fictifs" de la boîte

sont nécessaires. La boîte de simulation est construite par pavage parfait tridimensionnel ou bidimensionnel du système moléculaire. Les autres pavés tridimensionnels ou bidimensionnels, de même taille que la cellule de base, sont appelés *images* et se répètent à l'infini.

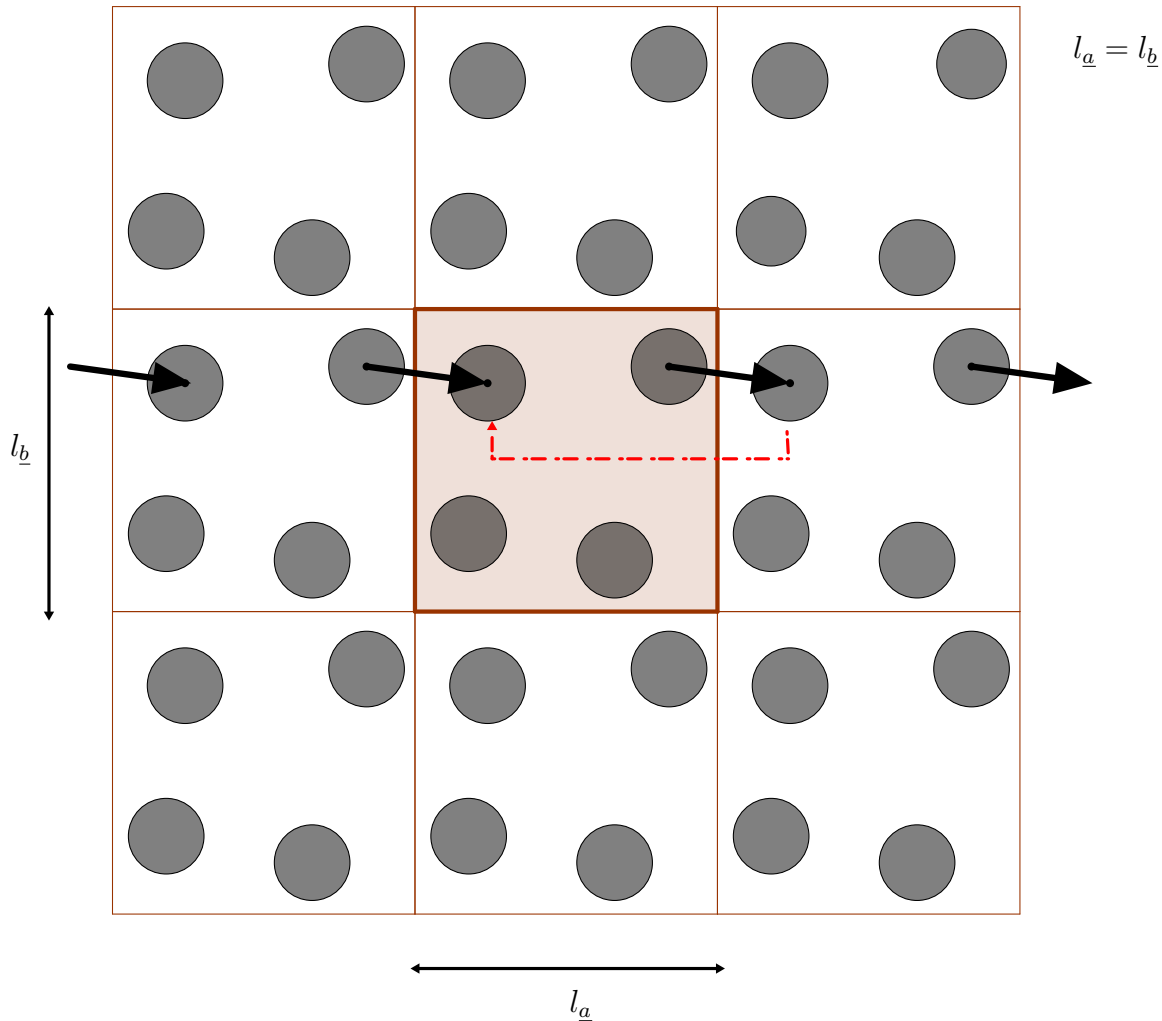


Figure 1.14 – Vue 2D des conditions aux limites périodiques (CLP) : mouvement des atomes dans une boîte de simulation cubique dupliquée dans les trois directions de l'espace.

Le principe du mouvement des atomes par les CLP dans la boîte de simulation est simple. Lorsqu'un atome présent dans la boîte passe au travers d'une des faces, son image la plus proche (atome identique par périodicité) réapparaît dans la boîte par la face opposée avec la même quantité de mouvement (figure 1.14). Les interactions sont calculées entre atomes présents dans la cellule de base et les plus proches images de ceux ayant quittés la boîte. Cependant, pour économiser le temps de calcul, on définit un rayon de coupure (*cutoff radius*)

tel que $r_{cut} \leq \frac{1}{2} \min\{l_a, l_b, l_c\}$ (où l_a , l_b et l_c sont les longueurs caractéristiques de la boîte de simulation) au sein duquel les interactions sont calculées entre les atomes et leurs plus proches voisins (images) présents dans ce rayon. Le rayon de coupure autour de chaque atome forme la liste de ces plus proches voisins (e.g. la liste de Verlet [153, 154]). Les méthodes de sommation d’Ewald du potentiel électrostatique sont utilisées conjointement avec les conditions aux limites périodiques dans les trois directions (3D) ou dans les deux directions (2D) de l’espace.

1.2.2.4 Algorithmes d’intégration de l’équation du mouvement

La résolution analytique de l’équation différentielle du mouvement (Eq. (1.22)) pour un système à N entités atomiques étant fastidieuse, l’intégration numérique par discrétisation en pas de temps est dès lors nécessaire. Les algorithmes d’intégration numériques sont des approximations par la méthode des différences finies (résultant du développement en série de Taylor) de l’équation du mouvement de Newton. Un algorithme d’intégration est choisi sur la base de :

- la rapidité d’exécution et la mémoire de stockage utilisée
- la réversibilité en temps (relativement et suffisamment grand pour le système étudié)
- la stabilité et la simplicité
- la conservation de l’énergie du système avec une erreur relative, entre deux pas de temps consécutifs, comprise entre 10^{-7} et 10^{-5} voire quelquefois inférieure à 10^{-7}
- la conservation du volume de l’espace des phases (symplecticité).

En utilisant le développement en série de Taylor de la position \underline{r}_i de chaque atome i au voisinage de l’instant actuel t ($t - \Delta t$, $t + \Delta t$), Verlet [153, 154] propose une forme simple (Eq. (1.41)) de l’intégration numérique de l’équation du mouvement appelée algorithme de Verlet.

Développement en série de Taylor d’ordre 3

En $t + \Delta t$

$$\underline{r}_i(t + \Delta t) = \underline{r}_i(t) + \frac{\underline{v}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\gamma}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\underline{\eta}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.39)$$

En $t - \Delta t$

$$\underline{r}_i(t - \Delta t) = \underline{r}_i(t) - \frac{\underline{v}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\gamma}_i(t)}{2!} \Delta t^2 - \frac{\underline{\eta}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.40)$$

où $\underline{\eta}_i$ est la dérivée d’ordre 3 du vecteur position \underline{r}_i de l’atome i par rapport au temps.

Algorithme de Verlet

Par sommation des équations (1.39) et (1.40) et en tenant compte de l'équation (1.22), la nouvelle position de l'atome i à l'instant $t + \Delta t$ est évaluée à une précision de Δt^3 près.

$$\underline{r}_i(t + \Delta t) = 2\underline{r}_i(t) - \underline{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\underline{F}_i}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (1.41)$$

La vitesse \underline{v}_i n'intervient pas dans le calcul de la nouvelle position des atomes dans l'algorithme de Verlet. Elle est évaluée à l'instant t par la méthode des différences finies comme suit :

$$\underline{v}_i(t) = \frac{\underline{r}_i(t + \Delta t) - \underline{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.42)$$

où Δt est le pas de temps.

En simulation de DM, les propriétés dépendent des positions et des vitesses des atomes évaluées au même instant. Mais on remarque que l'algorithme de Verlet, même s'il est le premier à avoir été développé dans ce domaine, ne satisfait pas cette condition. Ainsi, d'autres versions de l'algorithme de Verlet plus précises et plus élaborées ont été proposées, citons par exemple : l'algorithme "Verlet Leapfrog" [61] ou « algorithme saute-mouton », l'algorithme "Verlet Vitesse" [136] et l'algorithme "prédicteur-correcteur" de Gear [48].

Algorithme "Verlet Leapfrog"

Le principe de construction est basé sur la différence finie centrée d'ordre 1 de l'accélération (c'est à dire en $t + \Delta t/2$ et en $t - \Delta t/2$). La vitesse à $t + \Delta t/2$ est donnée par :

$$\begin{aligned} \underline{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \underline{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \underline{\gamma}_i(t) \Delta t \\ &= \underline{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\underline{F}_i(t)}{m_i} \Delta t \end{aligned} \quad (1.43)$$

La nouvelle position de l'atome i est calculée avec la nouvelle vitesse (Eq. (1.43)).

$$\underline{r}_i(t + \Delta t) = \underline{r}_i(t) + \underline{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \Delta t \quad (1.44)$$

Cet algorithme a juste besoin de la position et de la force à l'instant t . Pour le calcul des propriétés, la vitesse à l'instant t doit être évaluée.

$$\underline{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\underline{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \underline{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (1.45)$$

Algorithme "Prédicteur-Correcteur" de Gear

L'algorithme de Gear [48] est basé sur un développement en série de Taylor d'ordre 5 pour diminuer l'erreur engendrée par l'algorithme de Verlet. Les paramètres position, vitesse et accélération prédits par le développement en série sont corrigés pour obtenir de nouveaux paramètres position, vitesse et accélération. Cet algorithme est non réversible, non symplectique et gourmand en mémoire. L'algorithme "Prédicteur-Correcteur" peut être résumé comme suit (la partie erreur $\mathcal{O}(\Delta t^5)$ est omise dans les équations) :

- Etape de la prédiction

Les positions, vitesses et accélérations de chaque atome i sont prédites à l'instant $t + \Delta t$ en utilisant les valeurs à l'instant t de ces paramètres.

$$\begin{aligned}
 \underline{r}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{r}_i(t) + \frac{\underline{v}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\gamma}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\underline{\eta}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{\underline{\xi}_i(t)}{4!} \Delta t^4 + \frac{\underline{\chi}_i(t)}{5!} \Delta t^5 \\
 \underline{v}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{v}_i(t) + \frac{\underline{\gamma}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\eta}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\underline{\xi}_i(t)}{3!} \Delta t^3 + \frac{\underline{\chi}_i(t)}{4!} \Delta t^4 \\
 \underline{\gamma}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{\gamma}_i(t) + \frac{\underline{\eta}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\xi}_i(t)}{2!} \Delta t^2 + \frac{\underline{\chi}_i(t)}{3!} \Delta t^3 \\
 \underline{\eta}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{\eta}_i(t) + \frac{\underline{\xi}_i(t)}{1!} \Delta t + \frac{\underline{\chi}_i(t)}{2!} \Delta t^2 \\
 \underline{\xi}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{\xi}_i(t) + \frac{\underline{\chi}_i(t)}{1!} \Delta t \\
 \underline{\chi}_i^p(t + \Delta t) &= \underline{\chi}_i(t)
 \end{aligned} \tag{1.49}$$

où $\underline{\xi}_i$ et $\underline{\chi}_i$ sont respectivement les dérivées d'ordre 4 et 5 du vecteur position \underline{r}_i de l'atome i par rapport au temps.

- Etape de l'évaluation de la force \underline{F}_i^c (ou $\underline{\gamma}_i^c$)

A cette étape, les positions prédites sont utilisées pour obtenir les nouvelles forces, et par conséquent, les nouvelles accélérations dites corrigées $\underline{\gamma}_i^c$ ⁵. Ces nouvelles accélérations peuvent être comparées à celles prédites $\underline{\gamma}_i^p$ ⁶ (Eq. (1.49)) pour évaluer l'erreur commise à l'étape de prédiction :

$$\Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) = \underline{\gamma}_i^c(t + \Delta t) - \underline{\gamma}_i^p(t + \Delta t) \tag{1.50}$$

- Etape de la correction

Les positions, vitesses et accélérations prédites sont corrigées en utilisant l'erreur définie ci-dessus (Eq. (1.50)) :

5. où c indique les paramètres corrigés

6. où p indique les paramètres prédits

$$\begin{aligned}
 \underline{r}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{r}_i^p(t + \Delta t) + c_0 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) \\
 \underline{v}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{v}_i^p(t + \Delta t) + c_1 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) \\
 \underline{\gamma}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{\gamma}_i^p(t + \Delta t) + c_2 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) \\
 \underline{\eta}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{\eta}_i^p(t + \Delta t) + c_3 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) \\
 \underline{\xi}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{\xi}_i^p(t + \Delta t) + c_4 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t) \\
 \underline{\chi}_i^c(t + \Delta t) &= \underline{\chi}_i^p(t + \Delta t) + c_5 \Delta \underline{\gamma}_i(t + \Delta t)
 \end{aligned} \tag{1.51}$$

où $c_0, c_1, c_2 = 1, c_3, c_4$ et c_5 sont des facteurs correctifs dont les valeurs sont proposées par Gear [48].

Tous ces algorithmes sont construits pour générer les trajectoires atomiques d’un système moléculaire dans l’ensemble microcanonique (NVE). Ils doivent être adaptés pour la prise en compte du couplage avec un thermostat (ensemble NVT) ou avec un barostat (ensemble NPT). Les étapes de la simulation de DM sont illustrées à la figure 1.15.

Approche micromécanique : interphase et effet de taille dans les nanocomposites polymère/argile

La nécessité de développer de nouveaux matériaux, combinant performance et légèreté, suscite beaucoup d'engouement pour les nanocomposites à matrice polymère, tant au niveau de la recherche académique qu'industrielle. Ces nanomatériaux offrent d'intéressantes améliorations de propriétés physiques et mécaniques, même à de très faibles taux de renforts, comparées à celles des microcomposites. Cependant, leur développement, qui dépend fondamentalement de la maîtrise de leur morphologie (structures hiérarchiques, orientation et dispersion des renforts, etc) et de la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu, nécessite une modélisation multi-échelle et des stratégies de simulations pour assurer un couplage sans faille entre les différentes échelles de longueurs et de temps.

Ainsi, nonobstant quelques études, utilisant l'approche d'homogénéisation micromécanique, menées pour la prédiction du comportement effectif des nanocomposites polymère/argile, l'applicabilité des modèles issus de cette approche à ces nanomatériaux est loin d'être complètement établie. Récemment, Luo et Daniel [89], Fornes et Paul [42], Sheng *et al.* [123], Wang et Pyrz [160, 161], Chivrac *et al.* [31] et Mesbah *et al.* [93] ont appliqué l'approche micromécanique aux nanocomposites polymère/argile. Les résultats de ces études démontrent que les modèles micromécaniques utilisés peuvent fournir une prédiction précise des propriétés élastiques effectives, à condition que la microstructure soit prise en compte. La véritable faiblesse de ces modélisations serait peut-être la non prise en considération des interactions entre les inclusions, de l'effet de taille (associé à la formation d'une interphase entre la matrice polymère et les nanoparticules d'argile), ou encore de l'hétérogénéité des matrices polymères semi-cristallins

utilisées dans l'élaboration des nanocomposites polymère/argile.

Nous proposons donc, dans ce chapitre, un modèle micromécanique original basé sur l'approche d'homogénéisation auto-cohérente et sur la configuration du modèle de la « double-inclusion » [64]. Il est construit, en premier lieu, pour la prédiction du comportement élastique des nanocomposites polymère/argile, mais ensuite sera étendu au comportement viscoélastique. Cette approche est utilisée pour prendre en compte aussi bien les interactions matrice-inclusions que celles entre les inclusions elles-mêmes. Les interactions entre les inclusions sont souvent négligées dans les modèles d'homogénéisation proposés dans la littérature pour l'estimation des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/argile. Toutefois, l'interaction active entre les nanoparticules d'argile peut jouer un rôle important dans le renforcement de ces nanocomposites. Contrairement aux modèles micromécaniques proposés dans la littérature, le modèle que nous allons présenter, dans ce chapitre, est une première dans l'étude des nanocomposites polymère/argile. Par ailleurs, nous avons largement facilité la manipulation de ce modèle en utilisant une représentation symbolique des tenseurs d'ordre 4 basée sur la décomposition canonique de Walpole [159] (cf. les annexes A.1 et A.2).

Ce modèle intègre les paramètres structuraux du feuillet d'argile (structure exfoliée), de la pile de feuillets d'argile (structure intercalée) et de la région contrainte (interphase). Le feuillet et la pile de feuillets sont modélisés comme des inclusions sphéroïdales oblates. La considération de l'interphase (plus rigide ou plus molle que la matrice polymère), d'épaisseur e , dans la modélisation permet d'étudier l'effet de taille.

Ce chapitre est scindé en cinq parties. Nous présenterons tout d'abord la formulation du modèle avec une étude paramétrique à l'appui. Par l'étude paramétrique, nous montrerons l'influence des paramètres structuraux, tels que le facteur de forme, le nombre de feuillets par pile intercalée, la distance basale et l'effet de taille, sur les modules élastiques effectifs des nanocomposites polymère/argile. La deuxième partie sera consacrée à la confrontation des données expérimentales avec les prédictions du modèle. La morphologie mixte "intercalée/exfoliée", le cas le plus courant obtenu après élaboration des nanocomposites polymère/argile, fera l'objet d'une extension du modèle. Ainsi, nous essaierons dans la troisième partie d'intégrer un facteur d'exfoliation dans le modèle pour tenir compte de cette morphologie. Ensuite, dans la quatrième partie, nous évaluerons par une étude viscoélastique (essais de DMA en balayage température), l'importance de la prise en compte de l'interphase dans la modélisation des nanocomposites polymère/argile. Enfin, la prise en compte de l'hétérogénéité de la matrice polymère semi-cristallin dans la modélisation sera abordée dans la dernière partie de ce chapitre. Durant tout ce chapitre, le modèle micromécanique proposé subira des modifications successives afin d'approcher le plus possible la réalité physique du matériau.

2.1 Formulation du modèle : prise en compte des interactions entre les inclusions

En homogénéisation des matériaux hétérogènes, différents modèles ont été proposés pour estimer (ou encadrer entre deux bornes) le tenseur d'élasticité effectif des matériaux composites. La spécificité de chaque modèle dépend de la construction du tenseur de localisation des déformations \mathbb{A} ou du tenseur de concentration des contraintes \mathbb{B} selon que les conditions homogènes au contour soient en déformation ou en contrainte. Le tenseur de localisation des déformations (ou de concentration des contraintes) est déterminé en évaluant les interactions entre les différents constituants du matériau composite.

La satisfaction de la condition de cohérence dans la localisation et la moyenne des déformations (ou contraintes) permettent la prise en compte des interactions matrice-inclusions et celles entre les inclusions elles-mêmes. L'approche auto-cohérente en homogénéisation micro-mécanique des matériaux hétérogènes a été initialement proposée par Hershey [56] ou Kröner [79, 80] ou encore Kneer [75] pour estimer les constantes élastiques effectives des polycristaux. Elle a été reformulée plus tard dans le cadre des composites à morphologie matrice/inclusions par Budiansky [26] ou Hill [59, 60].

Dans cette partie, nous allons présenter la formulation du modèle pour la prédiction des propriétés élastiques de composites renforcés par des sphéroïdes isotropes transverses de facteur de forme arbitraire noté α . Le modèle de la double-inclusion étant décrit au premier chapitre (voir le paragraphe [Modèle de la double-inclusion](#)); nous ne rappellerons ici que l'équation donnant le tenseur d'élasticité effectif d'un composite multiphasé où le milieu de référence est le milieu homogène équivalent c'est-à-dire le composite lui-même ($\mathbb{C}_0 = \mathbb{C}$).

$$\mathbb{C} = \mathbb{C}_M + \sum_{I=1}^N f_I (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}_M) : \mathbb{A}_I \quad (2.1)$$

où f_I est la fraction volumique de l'inclusion I ($I = 1, 2, \dots, N$). Si nous considérons le cas où chaque inclusion I et sa double-inclusion DI sont coaxiales et ont la même forme sphéroïdale, le tenseur de localisation des déformations \mathbb{A}_I est défini par l'expression suivante :

$$\mathbb{A}_I = \left[\mathbb{I} + \widehat{\mathbb{S}}_I : \mathbb{C}^{-1} : (\mathbb{C}_I - \mathbb{C}) \right]^{-1} \quad (2.2)$$

avec $\widehat{\mathbb{S}}_I$ le tenseur d'Eshelby [37] correspondant à l'inclusion sphéroïdale I . Pour plus de détails sur l'expression du tenseur d'Eshelby $\widehat{\mathbb{S}}$, le lecteur peut se référer à l'ouvrage de Nemat-Nasser et Hori [102, 103] ou de Mura [100]. Il est le tenseur identité d'ordre 4 défini par ses composantes

I_{ijkl} comme suit :

$$I_{ijkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \quad (2.3)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Pour revenir au cas d'un composite à 2-phases, nous considérons que toutes les inclusions dans la configuration multiphase ont la même forme et les mêmes propriétés élastiques. Nous réécrivons l'équation (2.1) en adoptant la notation indicielle suivante : les paramètres relatifs à la matrice sont notés avec un indice 1 et ceux relatifs à la phase inclusionnaire prennent l'indice 2. Cette notation sera adoptée dans toute la suite du document. Pour un composite à 2-phases avec des inclusions sphéroïdales isotropes transverses, dispersées et orientées aléatoirement dans la matrice, l'équation (2.1) devient :

$$\mathbb{C} = \mathbb{C}_1 + f_2 \{(\mathbb{C}_2 - \mathbb{C}_1) : \mathbb{A}_2\} \quad (2.4)$$

avec

$$\mathbb{A}_2 = [\mathbb{I} + \widehat{\mathbb{S}}_2 : \mathbb{C}^{-1} : (\mathbb{C}_2 - \mathbb{C})]^{-1} \quad (2.5)$$

Les accolades ($\{\}$) représentent la moyenne sur toutes les orientations possibles des inclusions

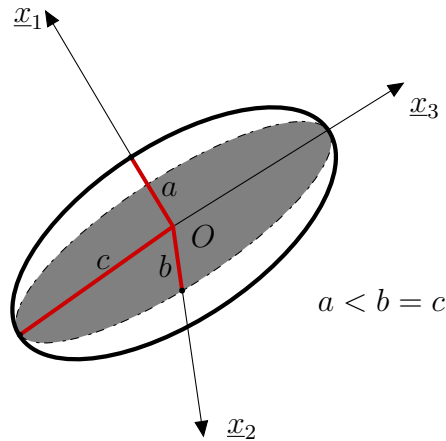


Figure 2.1 – Définition des demi-axes majeur $b (= c)$ et mineur a de la sphéroïde oblate $a < b$, \underline{x}_1 est l'axe de symétrie.

dans la matrice. La fraction volumique de l'inclusion est donnée par :

$$f_2 = \frac{4 \pi a b^2}{3 V} \quad (2.6)$$

où a et b ($= c$) représentent respectivement les demi-axes mineur et majeur de la sphéroïde (figure 2.1). V est le volume de la double-inclusion DI (figure 1.7).

La résolution tensorielle de l'équation implicite du modèle auto-cohérent (Eq. (2.4)) est itérative et complexe. Cependant, nous proposons une astuce de résolution permettant d'obtenir les modules effectifs par une simple résolution d'un système d'équations à 2 inconnues.

2.1.1 Astuce de résolution : décomposition canonique de Walpole

Pour faciliter les opérations tensorielles, nous adoptons la notation symbolique résultant de la décomposition canonique de Walpole [159] des tenseurs d'ordre 4. Les décompositions canoniques utilisées dans ce document sont détaillées dans les annexes A.1 et A.2. Le tenseur d'Eshelby $\widehat{\mathbb{S}}$ (noté ici sans indice mais fait référence à la phase 2) d'une inclusion sphéroïdale isotrope transverse par rapport au plan (Ox_2x_3) est décomposé comme suit :

$$\widehat{\mathbb{S}} = \left(\widehat{S}_{2222} + \widehat{S}_{2233}, \widehat{S}_{1111}, 2\widehat{S}_{2323}, 2\widehat{S}_{1212}, \widehat{S}_{1122}, \widehat{S}_{2211} \right) \quad (2.7)$$

Le tenseur d'élasticité \mathbb{C}_r d'une phase quelconque r ($r = 1$ ou 2) de symétrie isotrope transverse peut s'écrire symboliquement comme suit :

$$\mathbb{C}_r = (2k_r, n_r, 2m_r, 2p_r, l_r) \quad (2.8)$$

où les cinq paramètres k , n , m , p et l correspondent à la notation introduite par Hill [58] dans le cadre de la modélisation du comportement élastique d'un composite à fibres.

$$\begin{aligned} k_r &= \frac{1}{2} (C_{r2222} + C_{r2233}), & n_r &= C_{r1111}, \\ m_r &= \frac{1}{2} (C_{r2222} - C_{r2233}) = C_{r2323}, & p_r &= C_{r1212}, & l_r &= C_{r1122} = C_{r2211}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

Dans le cas d'isotropie, les paramètres k , n , m , p et l deviennent :

$$\begin{aligned} k_r &= \kappa_r + \frac{1}{3}\mu_r, & n_r &= \kappa_r + \frac{4}{3}\mu_r, \\ m_r &= p_r = \mu_r, & l_r &= \kappa_r - \frac{2}{3}\mu_r, \end{aligned} \quad (2.10)$$

où κ_r et μ_r représentent respectivement les modules de compressibilité et de cisaillement de la phase r .

L'orientation aléatoire des inclusions dispersées dans la phase continue (matrice) entraîne l'isotropie du composite qui en résulte. Ainsi, le tenseur d'élasticité effectif \mathbb{C} exprimé en fonction

des modules effectifs κ et μ prend la forme symbolique :

$$\mathbb{C} = 3\kappa\mathbb{J} + 2\mu\mathbb{K} \equiv (3\kappa, 2\mu) \quad (2.11)$$

où \mathbb{J} et \mathbb{K} sont des tenseurs d'ordre 4 donnés par :

$$J_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}, \quad K_{ijkl} = \frac{1}{2}\left(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk} - \frac{2}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}\right) \quad (2.12)$$

En considérant la matrice polymère isotrope et homogène dans un premier temps (dans un second temps, nous reviendrons sur la prise en compte de l'hétérogénéité de la matrice à la section 2.5), nous pouvons réécrire l'équation (2.4) comme suit :

$$(3\kappa, 2\mu) = (3\kappa_1, 2\mu_1) + f_2\{\mathbb{T}_2\} \quad (2.13)$$

avec

$$\mathbb{T}_2 = (\mathbb{C}_2 - \mathbb{C}_1) : \mathbb{A}_2 \quad \text{et} \quad \{\mathbb{T}_2\} = \phi_2\mathbb{J} + \psi_2\mathbb{K} \equiv (\phi_2, \psi_2) \quad (2.14)$$

où $\{\mathbb{T}\}$ est un tenseur d'ordre 4 isotrope représenté par deux coefficients ϕ_2 et ψ_2 .

Par la décomposition dans une base canonique, notée \mathcal{B} , du tenseur d'ordre 4 isotrope transverse \mathbb{T}_2 (voir l'annexe A.1), on peut écrire :

$$\mathbb{T}_2 = (T_{2222} + T_{2233}, T_{1111}, 2T_{2323}, 2T_{1212}, T_{1122}, T_{2211}) \equiv (T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6) \quad (2.15)$$

En tenant compte de l'équation (2.14) dans (2.13), nous obtenons un système d'équations à deux inconnues κ et μ effectifs.

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_1 + \frac{f_2}{3}\phi_2 \\ \mu &= \mu_1 + \frac{f_2}{2}\psi_2 \end{aligned} \quad (2.16)$$

avec

$$\phi_2 = \frac{1}{3}T_{iijj} = \frac{1}{3}(2T_1 + T_2 + 2T_5 + 2T_6) \quad (2.17)$$

$$\psi_2 = \frac{1}{5}\left(T_{ijij} - \frac{1}{3}T_{iijj}\right) = \frac{1}{5}(T_1 + T_2 + 2T_3 + 2T_4 - \phi_2)$$

Les fonctions ϕ_2 et ψ_2 sont détaillées dans l'annexe B.1.1. Elles sont exprimées en fonction

des composantes S_{ijkl} du tenseur d'Eshelby $\widehat{\mathbb{S}}$, des modules élastiques des deux phases (matrice et inclusions) et des modules effectifs eux-mêmes. Nous avons utilisé le progiciel **Mathematica** [164] pour la résolution du système d'équations.

Nous rappelons que notre formulation intègre le facteur de forme des inclusions, et est plus générale que celle proposée par Walpole [158]. En effet, la formulation de Walpole est un cas limite où le facteur de forme des inclusions $\frac{a}{b} \rightarrow 0$ ($a \ll b$). Dans notre cas, le facteur de forme d'un feuillet d'argile, modélisé comme une inclusion sphéroïde oblate ($a < b$), sera défini en fonction des paramètres structuraux tels que l'épaisseur du feuillet $t_a = 2a^1$ et son diamètre $d_a = 2b$.

2.1.2 Paramétrage du modèle

Préalablement évoqué dans le chapitre 1 (voir la section 1.1.3), les nanocomposites polymère/argile peuvent avoir plusieurs morphologies compte tenu de la structure des piles de feuillets argileux après élaboration. Nous abordons dans cette partie de nos travaux, le paramétrage du modèle formulé plus haut en considérant chacune des morphologies possibles. Ensuite, nous allons voir comment intégrer l'interphase comme une troisième phase dans le modèle (Eq. (2.16)). Une interphase plus molle ou plus rigide que la matrice polymère sera considérée. Bien que, la détermination des propriétés de cette interphase demeure le centre d'intérêt commun des expérimentateurs et des modélisateurs, nous les supposerons connues dans l'étude paramétrique.

2.1.2.1 Cas de la structure exfoliée

Dans le cas idéal d'exfoliation complète et de la distribution isotrope des feuillets d'argile dans la matrice polymère, la fraction volumique est donnée par l'expression suivante :

$$f_2 = \frac{1}{6} \frac{\pi d_a^2 t_a}{V} = f_a \quad (2.18)$$

Et le facteur de forme α est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{t_a}{d_a} \quad (2.19)$$

1. l'indice a fait référence à l'argile

2.1.2.2 Cas de la structure intercalée

Les modules effectifs des nanocomposites polymère/argile, possédant une morphologie intercalée, peuvent être prédits par l'équation (2.16) après une homogénéisation intermédiaire au niveau des piles de feuillets. En effet, chaque pile de feuillets intercalés est modélisée comme une *particule équivalente* (figure 2.2a) noyée dans la matrice polymère. La pile de feuillets est constituée d'une superposition hiérarchique de feuillets d'argile et d'une partie de matrice polymère confinée dans les galeries des feuillets. La particule équivalente est aussi modélisée comme une sphéroïde oblate isotrope transverse. Elle est introduite dans le modèle comme la phase 2 avec des paramètres structuraux tels que la distance basale moyenne d_{001} et le nombre moyen de feuillets N_a par particule équivalente. Les paramètres géométriques (le facteur de forme α_{eq} et l'épaisseur t_{eq}), le tenseur d'élasticité \mathbb{C}_2 et la fraction volumique f_2 de la particule équivalente sont donnés ci-dessous.

$$\alpha_{eq} = \frac{t_{eq}}{d_a}, \quad \text{avec} \quad t_{eq} = (N_a - 1) d_{001} + t_a \quad (2.20)$$

Le tenseur d'élasticité de la particule équivalente, décrite comme un composite stratifié, a été proposé par Walpole [158]. Il est exprimé symboliquement en fonction des cinq paramètres de Hill :

$$\mathbb{C}_2 = (2k_2, n_2, 2m_2, 2p_2, l_2, l_2) \quad (2.21)$$

avec

$$\begin{aligned} p_2 &= \left[\sum_{r=1}^2 f_r^* / p_r^* \right]^{-1}, & n_2 &= \left[\sum_{r=1}^2 f_r^* / n_r^* \right]^{-1}, \\ m_2 &= \sum_{r=1}^2 f_r^* m_r^*, & l_2 &= n_2 \sum_{r=1}^2 f_r^* l_r^* / n_r^*, \\ k_2 &= \sum_{r=1}^2 f_r^* k_r^* + l_2^2 / n_2 - \sum_{r=1}^2 f_r^* l_r^{*2} / n_r^*. \end{aligned} \quad (2.22)$$

où les lettres marquées avec l'astérisque (*) correspondent respectivement aux paramètres des deux phases dans la particule intercalée. Avec f_1^* la fraction volumique de la matrice confinée entre les galeries des feuillets et f_2^* celle des feuillets dans la particule équivalente.

$$f_2^* = \frac{N_a t_a}{t_{eq}} \quad \text{et} \quad f_1^* = 1 - f_2^* \quad (2.23)$$

La fraction volumique de la particule équivalente dans le composite est alors définie par :

$$f_2 = \frac{1}{6} \frac{\pi d_a^2 t_{eq}}{V} = \frac{f_a}{f_2^*} \quad (2.24)$$

2.1.2.3 Considération d'une troisième phase : l'interphase

La troisième phase est l'interphase de matrice polymère autour des inclusions. Le concept selon lequel la mobilité des chaînes polymères serait réduite au voisinage des nanoparticules d'argile a été proposé par Kojima *et al.* [77] sur un système de nanocomposite nylon-6/argile. Récemment, des études expérimentales [94, 95, 97] basées sur la cristallisation quasi-isotherme ont révélé l'existence de cette région contrainte autour des feuillets. Dans ce cas, le composite devient alors un système à 3-phases : la partie de la matrice polymère non-contrainte, l'interphase et la nanoparticule d'argile. Nous utiliserons la technique de la particule équivalente pour prendre en compte l'interphase dans le modèle, en lui associant arbitrairement une épaisseur e et des modules élastiques.

En considérant le cas de la structure exfoliée, chaque feuillet est entouré de l'interphase de matrice d'épaisseur e (de l'ordre de quelques nanomètres) pour former une structure en couche nommée *composite sandwich* (figure 2.2b). La fraction volumique et le facteur de forme du composite sandwich sont donnés par :

$$f_2 = \frac{1}{6} \frac{\pi d_a^2 (t_a + 2e)}{V} = f_a \left(1 + \frac{2e}{t_a} \right) \quad (2.25)$$

et

$$\alpha_{eq} = \frac{t_a + 2e}{d_a}. \quad (2.26)$$

Les modules élastiques du composite sandwich sont déterminés à partir de l'équation (2.22). Les fractions volumiques f_1^* d'interphase et f_2^* de feuillet dans le composite sandwich sont données par :

$$f_2^* = \frac{t_a}{t_a + 2e} \quad \text{et} \quad f_1^* = 1 - f_2^* \quad (2.27)$$

Dans le cas de la structure intercalée, si l'interphase est prise en compte, un *composite sandwich* peut toujours être défini. Il est constitué de la particule équivalente définie par la pile de feuillets et de la région contrainte d'épaisseur e .

2.1.3 Etude paramétrique et discussion

Dans cette section, l'influence de l'anisotropie des inclusions sphéroïdales oblates isotropes transverses sur les modules effectifs est étudiée. Une étude paramétrique est ensuite présentée afin d'examiner les effets des paramètres du modèle, que nous venons de définir, sur les modules effectifs des nanocomposites polymère/argile. Les effets du facteur de forme α , de la distance

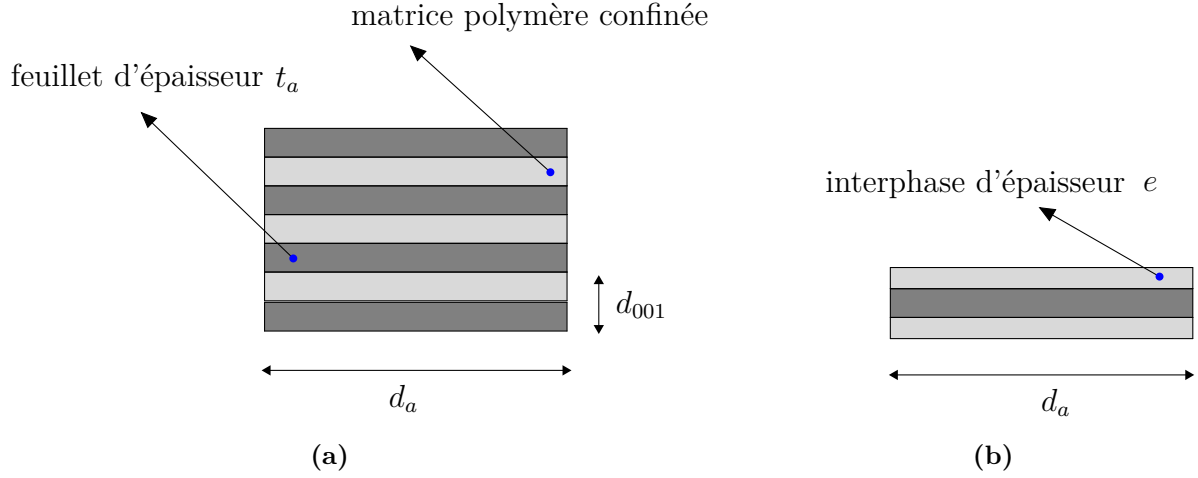


Figure 2.2 – Représentation schématique : (a) particule équivalente et (b) composite sandwich.

basale d_{001} , du nombre de feuillets N_a et de la taille des nanoparticules (prise en compte via l'interphase) sont étudiés en utilisant le modèle proposé (Eq. (2.16)). Dans toute cette partie, la matrice polymère étant supposée isotrope, nous prendrons le module d'Young $E_1 = E_{pol}^2 = 3$ GPa et le coefficient de Poisson $\nu_1 = \nu_{pol} = 0.4$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles des polymères thermoplastiques à l'état vitreux.

2.1.3.1 Effet de l'anisotropie

Le degré d'anisotropie est défini dans les travaux de Wang et Pyrz [160] en fonction des constantes élastiques de la muscovite. La muscovite est un minéral argileux du groupe des silicates (de la famille des phyllosilicates comme la montmorillonite). Nous allons reprendre cette définition dans notre étude, mais en utilisant le modèle proposé pour évaluer l'influence de l'anisotropie sur les modules effectifs. Le tenseur d'élasticité de la muscovite \mathbb{C}^m ³ [11] isotrope transverse dans le plan ($O\underline{x}_2 \underline{x}_3$) est défini par les cinq constantes élastiques suivantes :

$$\begin{aligned}
 C_{1111}^m &= 55 \text{ GPa}, & C_{2222}^m &= C_{3333}^m = 178 \text{ GPa}, \\
 C_{2211}^m &= C_{3311}^m = 14.5 \text{ GPa}, & C_{2233}^m &= C_{3322}^m = 42.4 \text{ GPa}, \\
 C_{1212}^m &= C_{3131}^m = 12.2 \text{ GPa}.
 \end{aligned}
 \tag{2.28}$$

On définit alors le degré d'anisotropie par le paramètre $\zeta = C_{1111}^m / C_{2222}^m$. Pour les calculs, les constantes élastiques $C_{2222}^m (= C_{3333}^m)$ et C_{2233}^m sont fixées, et les autres varient proportionnel-

2. *pol* désigne polymère

3. *m* fait référence à la muscovite

lement par rapport à leur valeur définie plus haut (Eq. (2.28)).

$$C_{1111}^m = \zeta C_{2222}^m = 178\zeta \text{ GPa}, \quad C_{1212}^m = 12.2\zeta \text{ GPa}, \quad C_{2211}^m = 14.5\zeta \text{ GPa} \quad (2.29)$$

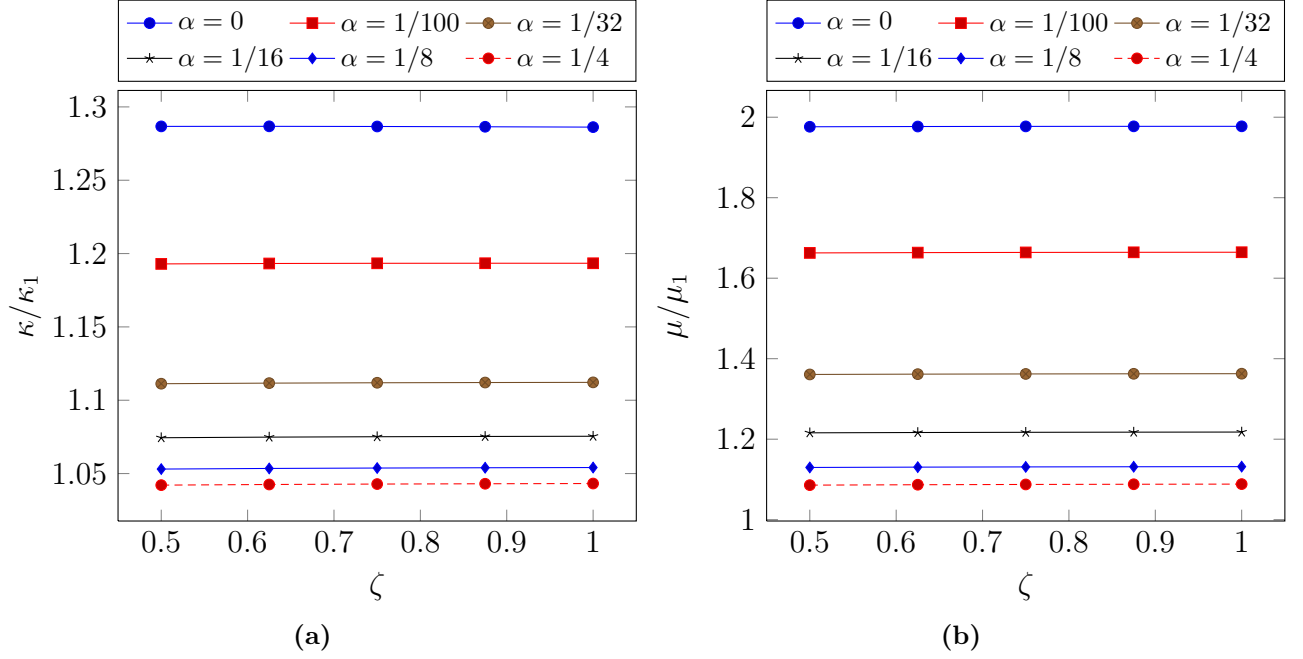


Figure 2.3 – Effet de l’anisotropie d’une inclusion sphéroïdale oblate, isotrope transverse de facteur de forme α , sur les modules effectifs normalisés : (a) module de compressibilité κ et (b) module de cisaillement μ avec les constantes élastiques $C_{2222}^m (= C_{3333}^m)$ et C_{2233}^m fixées.

Les figures 2.3a et 2.3b montrent les variations des modules κ et μ effectifs d’un composite, renforcé par des inclusions sphéroïdales oblates isotropes transverses, par rapport au degré d’anisotropie ζ pour chaque facteur de forme α fixé. Nous pouvons constater que le degré d’anisotropie a peu d’influence sur les modules effectifs quelle que soit la valeur du facteur de forme α . Les modules effectifs varient peu avec la variation des valeurs des constantes élastiques C_{1111}^m , C_{1212}^m et C_{2211}^m .

En outre, si nous faisons une étude inverse, en fixant C_{1111}^m , C_{1212}^m et C_{2211}^m et en adoptant le même paramètre d’anisotropie ζ (Eq. (2.30)), la figure 2.4 montre que les modules effectifs dépendent fortement de la variation des constantes élastiques $C_{2222}^m (= C_{3333}^m)$ et C_{2233}^m .

$$C_{2222}^m = C_{1111}^m/\zeta = 178/\zeta \text{ GPa}, \quad C_{2233}^m = 42.4/\zeta \text{ GPa} \quad (2.30)$$

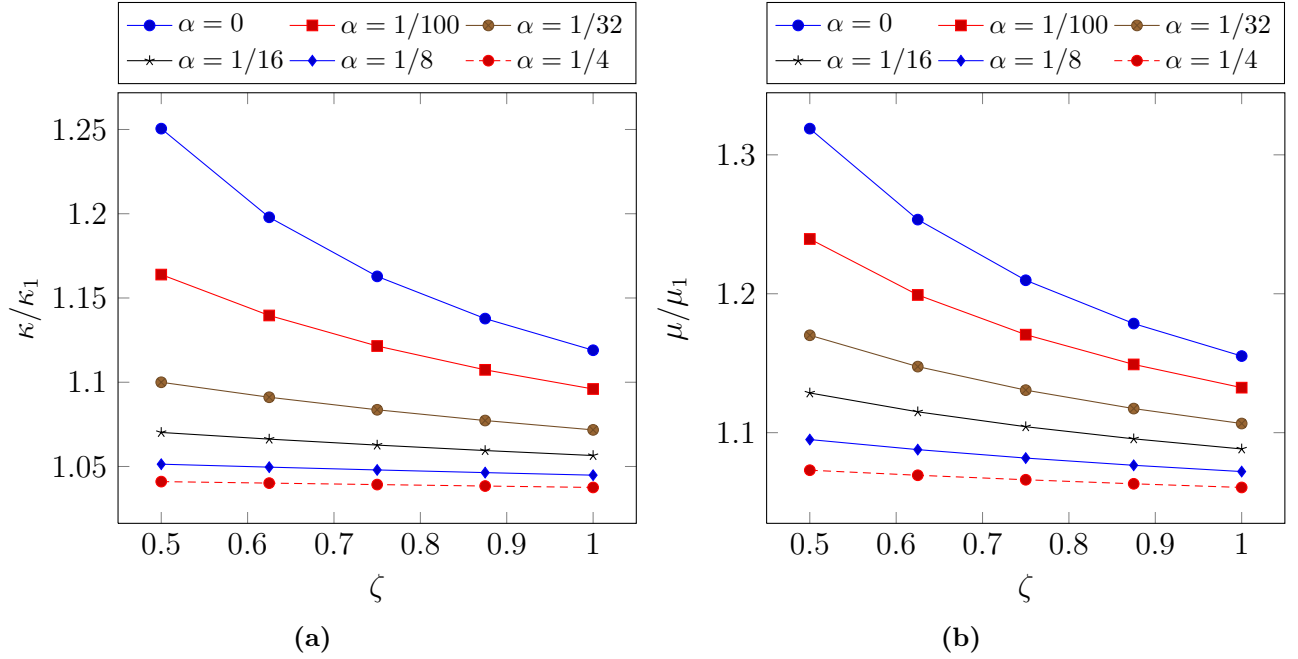


Figure 2.4 – Effet de l’anisotropie d’une inclusion sphéroïdale oblate, isotrope transverse de facteur de forme α , sur les modules effectifs normalisés : (a) module de compressibilité κ et (b) module de cisaillement μ avec les constantes élastiques C_{1111}^m , C_{1212}^m et C_{2211}^m fixées.

Nous pouvons conclure que les modules élastiques d’un composite renforcé par des inclusions sphéroïdales oblates isotropes transverses, ne sont sensibles qu’aux constantes élastiques dans le plan d’isotropie transverse. Dans le cas où les constantes élastiques C_{1111}^m , C_{1212}^m et C_{2211}^m sont fixées, avec le paramètre ζ donné, les figures 2.3 et 2.4 montre que l’effet de l’anisotropie sur les modules effectifs est plus important quand le facteur de forme $\alpha \rightarrow 0$.

Par ailleurs, compte tenu de ce qui précède, nous pouvons alors assimiler chaque nanoparticule d’argile à une sphéroïde oblate isotrope caractérisée par deux modules élastiques notés E_a et ν_a , avec E_a égal à la valeur de la constante élastique dans le plan d’isotropie transverse. Dans la littérature, le module d’Young assigné à un feuillet de montmorillonite varie entre 140 et 178 GPa. Dans notre étude paramétrique et dans toute la suite de ce chapitre, nous prendrons $E_2 = E_a = 170$ GPa et $\nu_2 = \nu_a = 0.23$.

2.1.3.2 Effet du facteur de forme α

Dans cette partie, l’interphase n’est pas prise en compte. Nous étudions l’évolution des modules effectifs (figure 2.5) du composite renforcé par des inclusions sphéroïdales oblates isotropes de facteur de forme α .

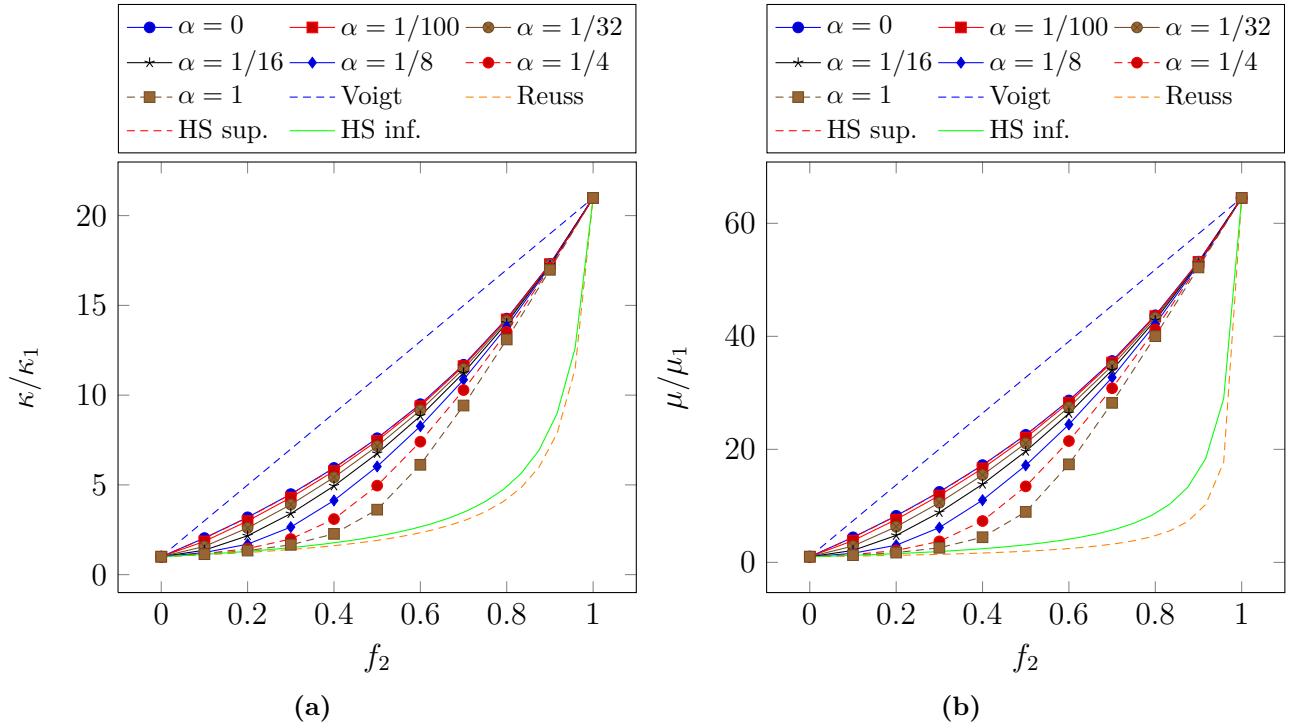


Figure 2.5 – Effet du facteur de forme α sur (a) le module de compressibilité κ et (b) le module de cisaillement μ d'un composite renforcé par des inclusions sphéroïdales oblates isotropes.

Les figures 2.5a et 2.5b montrent qu'à une fraction volumique d'inclusions f_2 donnée, plus le facteur de forme est petit, plus son effet sur les modules effectifs est important. Ainsi, l'effet du facteur de forme montre l'intérêt de l'incorporation des nanoparticules lamellaires ou tubulaires dans les matrices polymères au lieu des nanoparticules sphériques. Nous vérifions aussi que nos prédictions sont contenues dans les bornes supérieure (HS sup.) et inférieure (HS inf.) de Hashin-Shtrikman [55]. Nous remarquons également, à travers les figures 2.5a et 2.5b, que les modules effectifs κ et μ avec un facteur de forme α égal à zéro coïncident avec les bornes supérieures de Hashin-Shtrikman. Un résultat similaire a été trouvé par Wang et Pyrz [160, 161] en utilisant le modèle de Mori-Tanaka.

2.1.3.3 Effets du nombre moyen de feuillets N_a et de la distance basale d_{001}

L'influence des paramètres structuraux de la pile de feuillets sur les modules effectifs du nanocomposite polymère/argile est étudiée ici. Nous considérons une interphase homogène avec deux cas de figures : (1) interphase plus rigide et (2) interphase plus molle que la matrice polymère. Le coefficient de Poisson ν_i est pris égal à celui de la matrice polymère. Le module d'Young $E_i = 10 \times E_{pol}$ et $E_i = 0.1 \times E_{pol}$ respectivement dans les cas (1) et (2). Chaque

paramètre structural varie indépendamment en fixant les autres. Les propriétés élastiques de la partie du polymère confinée entre les galeries des feuillets, dans le cas de la structure intercalée, sont probablement différentes de celles de la matrice polymère elle-même. En effet, compte tenu des interactions entre les feuillets et les chaînes polymères dans les espaces interfoliaires, la structure du polymère confiné change et ses propriétés physiques aussi. Mais, ici, nous les supposons égales à celles de la matrice polymère par souci de simplicité.

Dans la littérature, le diamètre (ou la longueur) d'un feuillet de montmorillonite varie entre 100 et 500 nm et l'épaisseur est d'environ 1 nm. Nous prenons ici comme diamètre 200 nm et la fraction volumique d'un feuillet f_a est fixée arbitrairement à 0.02. La distance basale $d_{001} = 4$ nm et l'épaisseur de l'interphase e prend les valeurs 0 nm, 0.5 nm et 1 nm.

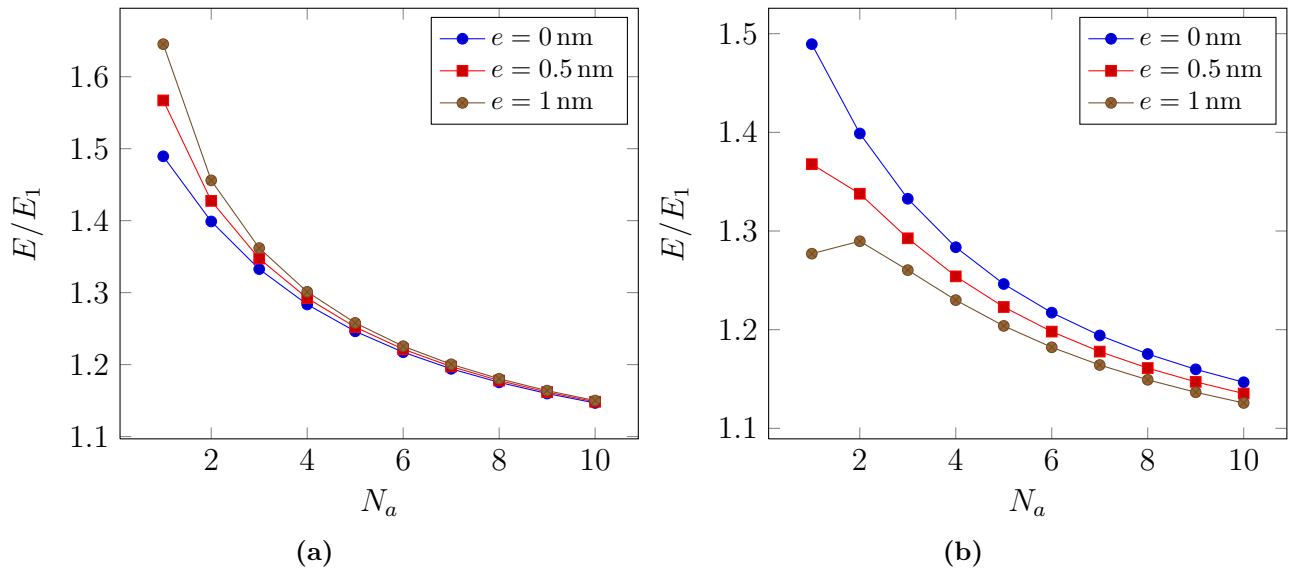


Figure 2.6 – Effet du nombre moyen de feuillets N_a (avec $d_{001} = 4$ nm) par particule intercalée et des propriétés de l'interphase (e et E_i) sur le module d'Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_{pol}$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_{pol}$.

Comme nous pouvons l'observer sur la figure 2.6, le nombre moyen de feuillets N_a par particule intercalée a un effet considérable sur le module d'Young effectif. Ce dernier décroît avec l'augmentation de N_a . Ceci confirme les observations expérimentales (voir par exemple Mesbah *et al.* [93]) montrant qu'un nanocomposite polymère/argile à structure exfoliée ($N = 1$) présente des propriétés mécaniques plus intéressantes que celui à structure intercalée ($N \geq 2$) avec le même taux d'argile. En outre, si l'interphase est plus rigide que la matrice polymère (figure 2.6a), à des valeurs petites de N_a (lire verticalement sur la courbe), plus l'épaisseur de l'interphase est grande plus le module d'Young effectif est élevé. L'effet contraire est observé dans le cas d'une interphase plus molle que la matrice polymère (figure 2.6b). La figure 2.7

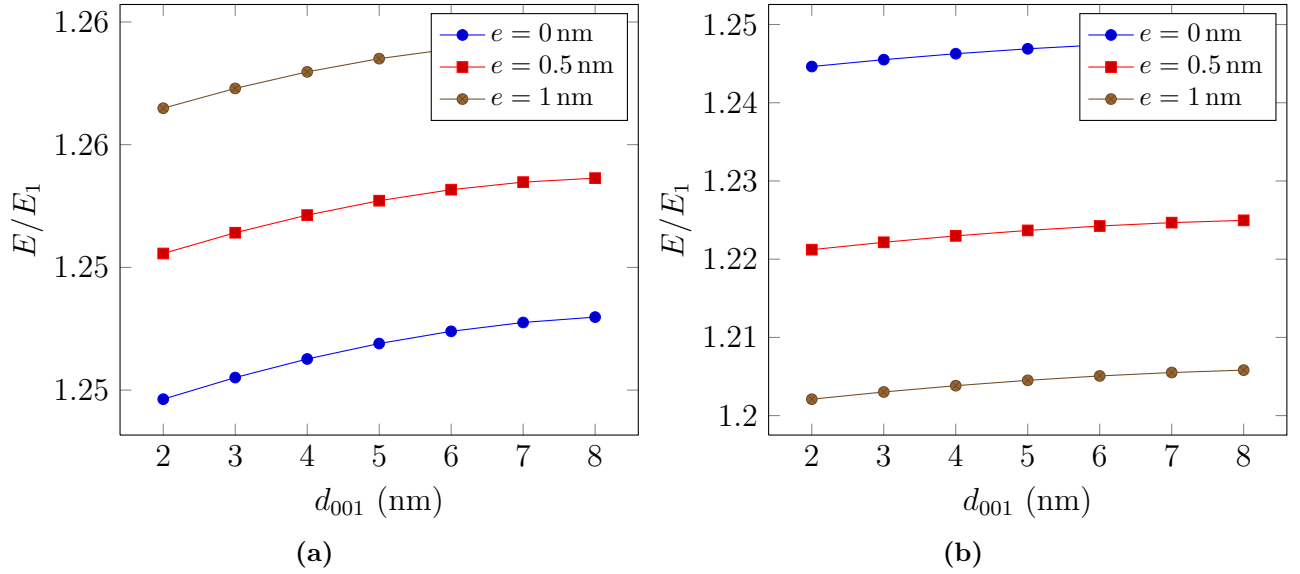


Figure 2.7 – Effet de la distance basale d_{001} (avec $N_a = 5$) et des propriétés de l'interphase (e et E_i) sur le module d'Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_{pol}$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_{pol}$.

montre l'augmentation du module d'Young avec la variation de la distance basale. Cet effet est cohérent avec la structure morphologique des nanocomposites polymère/argile : une distance basale réduite correspond à une structure intercalée, et quand cette distance augmente, la morphologie du nanocomposite polymère/argile tend vers une structure exfoliée qui présente une meilleure amélioration de propriétés. L'effet de d_{001} est plus marqué dans le cas (1) que dans le cas (2). L'effet de e est le même que celui observé sur les courbes de sensibilité avec N_a .

2.1.3.4 Effet de taille

L'effet de taille des particules est étudié en faisant varier le diamètre d_a de 200 à 1000 nm et en fixant le facteur de forme à $1/200$. Nous considérons un nanocomposite polymère/argile à structure exfoliée avec une fraction volumique d'argile $f_a = 0.02$. Chaque feuillet est entouré d'une interphase d'épaisseur e de mêmes propriétés élastiques que celles prises précédemment.

Pour une épaisseur d'interphase e donnée, l'effet de taille des particules sur le module d'Young effectif d'un nanocomposite polymère/argile exfolié peut être clairement observé à travers la figure 2.8. Quand l'interphase est plus rigide que la matrice polymère et $e \neq 0$ (figure 2.8a), nous pouvons voir que le module d'Young effectif diminue avec l'augmentation de la taille des particules d_a . L'effet de taille est moins prédominant vers les micromètres. Dans le cas d'une interphase plus molle que la matrice polymère (figure 2.8b), l'effet de taille des particules suit une allure inverse : la courbe du module d'Young effectif croît avec l'augmentation

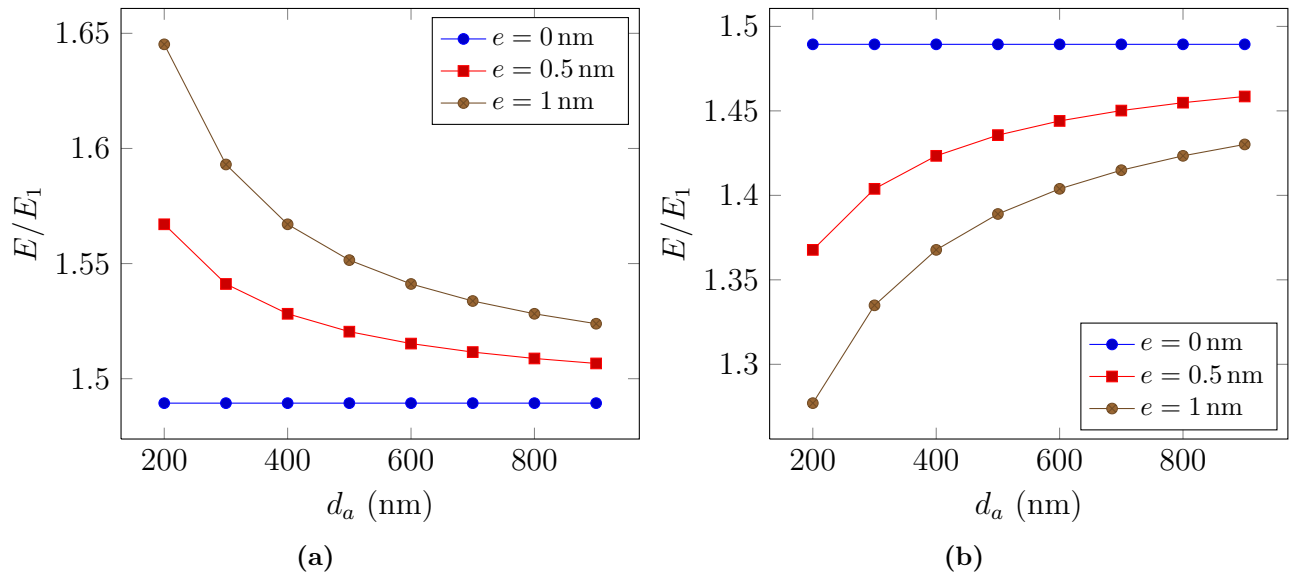


Figure 2.8 – Effet de taille et des propriétés de l’interphase (e et E_i) sur le module d’Young effectif : (a) $E_i = 10 \times E_1$ et (b) $E_i = 0.1 \times E_1$.

de d_a . L’effet de l’épaisseur est bien observé aux faibles tailles (de l’ordre du nanomètre), et diminue quand la taille de la particule augmente (vers les microns). Ainsi, dans le cas (1), avec un diamètre de feuillet d_a fixé (lecture verticale de la courbe), plus la valeur de l’épaisseur est grande plus le module d’Young effectif est élevé. Nous observons un effet inverse dans le cas (2). Cependant, nous pouvons conclure qu’un composite à renforts de taille nanométrique offre bien des propriétés mécaniques plus élevées que celui à renforts de taille micronique si l’interphase est plus rigide que la matrice polymère. Aucun effet de taille n’est observé si l’interphase n’est pas considérée ($e = 0$).

Après la présentation du modèle théorique, nous allons, dans la section suivante, tester sa validité sur des données expérimentales.

« *Le fondement de la théorie c’est la pratique.* »

Mao TSÉ-TOUNG

2.2 Applications

Des nanocomposites PA6/C20A à matrice polyamide 6 (PA6) ont été préparés en utilisant des nanoparticules d’argile modifiée de type MMT appelée Cloisite[®] 20A (C20A). Les Cloisites[®]

sont des argiles naturelles modifiées par des cations alkylammoniums (ou sels d'ammonium quaternaire) appelés surfactants ou modifiants organiques.

Argile modifiée	Surfactant	CEC (meq/100g)	d_{001} (Å)	Densité (g/cm ³)
Cloisite [®] 20A	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^{\oplus} - \text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	95	24.2	1.77
Cloisite [®] 30B	$\begin{array}{c} \text{HT} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{N}^{\oplus} - \text{T} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	90	18.5	1.98

T (Tallow)= $\sim 65\%$ C₁₈; $\sim 30\%$ C₁₆; $\sim 5\%$ C₁₄
HT=Hydrogenated Tallow

Tableau 2.1 – Caractéristiques de la MMT modifiée par deux types de surfactants [132, 133].

Le diméthyl, dihydrogénated tallow, quaternary ammonium (2M2HT) est utilisé comme surfactant pour l'obtention de la C20A. Une autre variante utilisée dans notre étude (dans nos simulations de DM) est la Cloisite[®] 30B (C30B) obtenue avec le surfactant méthyl, tallow bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (MT2EtOH). La formule chimique des surfactants, la capacité d'échange cationique (CEC), la distance basale d_{001} et la densité de la C20A et de la C30B sont présentées dans le tableau 2.1. Ce tableau est obtenu grâce aux résultats reportés par Southern Clay Products, Inc. (USA) pour la C20A [132] et la C30B [133].

Les propriétés (thermo)mécaniques du PA6 pur et des nanocomposites PA6/C20A ont été mesurées via des essais de traction uniaxiale et d'analyse thermomécanique dynamique (*pour*, Dynamic Mechanical Analysis (DMA)). Deux types de nanocomposites PA6/C20A, de conditions d'humidité différentes (qu'on désignera par PA6/C20A sec ou humide), ont été testés en traction uniaxiale. La cristallinité a été analysée par la calorimétrie différentielle à balayage (*pour*, Differential Scanning Calorimetry (DSC)) et leur morphologie est observée via la microscopie électronique en transmission (MET) (*pour*, Transmission Electron Microscopy (TEM)). Ces essais fournissent des informations importantes sur les propriétés et la microstructure du nanocomposite.

La capacité du modèle proposé à reproduire les propriétés élastiques effectives sera testée

et discutée en le comparant, d'une part à nos données expérimentales et d'autres part, à celles issues de la littérature. Nous montrerons par la suite que le modèle proposé basé sur l'approche auto-cohérente est plus efficace pour la prédiction des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/argile que le modèle de Mori-Tanaka largement utilisé dans la littérature.

L'effet du taux d'humidité sur les propriétés élastiques du nanocomposite PA6/C20A sera également étudié pour la même composition et la même morphologie.

Cette section est organisée en deux parties. Dans la première partie, nos résultats expérimentaux sur les nanocomposites PA6/C20A (sec et humide) seront présentés. Ensuite, la deuxième partie sera consacrée à une comparaison, étayée par une discussion, du modèle proposé avec nos résultats expérimentaux et avec ceux issus de la littérature sur différents nanocomposites polymère/argile.

2.2.1 Etude expérimentale

2.2.1.1 Matériaux

Le polyamide 6, (PA6) Akulon K122D fourni sous forme de granulés par DSM (the Netherlands), a été utilisé comme matrice polymère pour l'élaboration des nanocomposites PA6/C20A. L'argile de type montmorillonite (MMT) organiquement modifiée : la Cloisite[®] 20A (C20A) fournie par Southern Clay Products, Inc. (USA) a été utilisée comme nanoparticules. Les nanocomposites sont préparés par mélange de la poudre de C20A avec les granulés de PA6 dans une extrudeuse à double vis corotatives (Micro 15, DSM) avec une vitesse de rotation de 100 rpm à 240 °C pour 5 min sous atmosphère d'azote. Pour obtenir les nanocomposites PA6/C20A secs (notés PA6/C20A-S), les échantillons de PA6/C20A pour différents taux d'argile ont été séchés dans un four sous vide à 80 °C pendant au moins 48 h avant d'être testés. Les échantillons de nanocomposites PA6/C20A humides (notés PA6/C20A-H) ont été simplement laissés à l'air libre après élaboration.

2.2.1.2 Analyse thermogravimétrique (TGA)

Une analyse thermogravimétrique (*pour*, Thermo-Gravimetric Analysis (TGA)) a été menée pour déterminer les fractions massiques exactes (le surfactant étant éliminé) dans les échantillons testés après élaboration. Les échantillons ont été chauffés à 800 °C pour une durée d'une heure, en utilisant un analyseur thermogravimétrique PerkinElmer TGA-7. La quantité d'argile dans les nanocomposites PA6/C20A est donnée dans le tableau 2.2. Les densités du PA6 et des nanoparticules d'argile, notées ρ_{pol} et ρ_a , sont respectivement égales à 1.1 g/cm³ et à 2.3 g/cm³.

Fraction massique w_a (%)	Fraction volumique f_a (%)			
	$N_a = 1$	$N_a = 2$	$N_a = 3$	$N_a = 4$
0.2	0.1	0.2	0.3	0.3
1.0	0.5	1.2	1.4	1.5
2.5	1.2	3.0	3.6	3.9
5.0	2.5	6.0	7.2	7.8
7.5	3.7	9.0	10.8	11.7

Tableau 2.2 – Fractions volumiques f_a calculées, pour chaque valeur de N_a ($d_{001} = 4$ nm et $t_a = 1$ nm) à partir des fractions massiques w_a mesurées par TGA, en utilisant les équations (B.22), (B.23) et (B.24) fournies dans l'annexe B.2.1.

2.2.1.3 Propriétés élastiques : essais de traction uniaxiale

Pour déterminer les propriétés élastiques des nanocomposites PA6/C20A, des essais en traction uniaxiale ont été menés sur des échantillons de dimensions $75 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$. Une machine d'essais de traction Instron-5800 asservie en vitesse de déformation constante grâce à un extensomètre sans contact (avec une cellule de force de 10 kN) a été utilisée. Les essais ont été conduits à la température ambiante avec une vitesse de déformation constante de 0.001 s^{-1} .

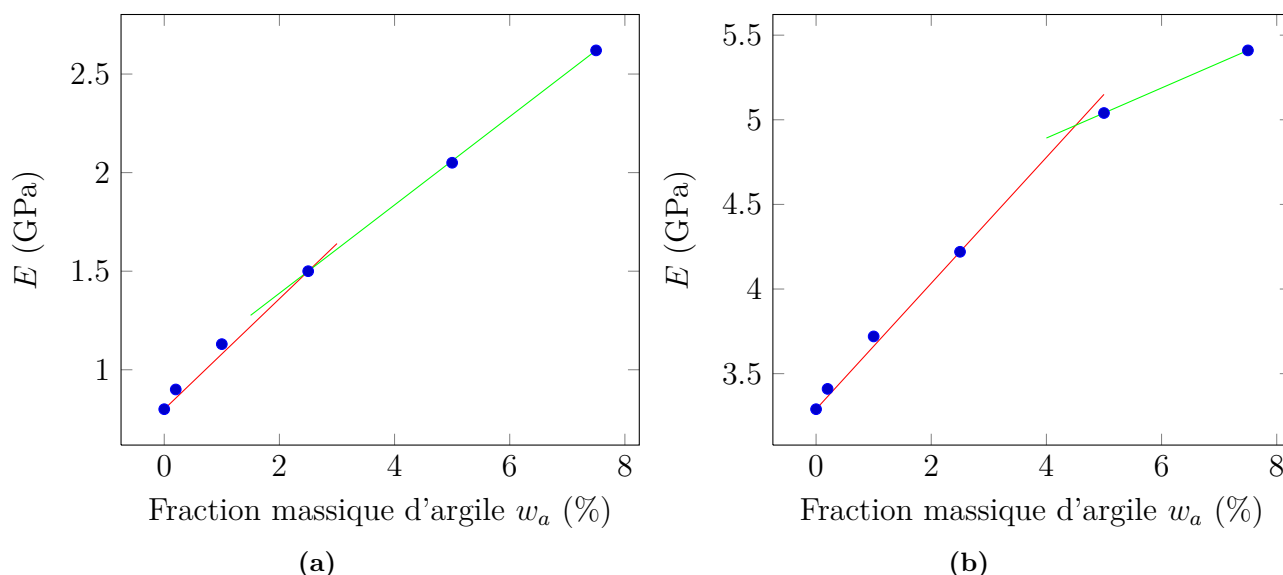


Figure 2.9 – Résultats des essais de traction, module d'Young effectif en fonction du taux d'argile : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs. Les droites en rouge et en vert délimitent les deux régions de morphologies (structure exfoliée et structure intercalée).

Pour chaque condition d'humidité et de composition, la valeur du module d'Young effectif est une moyenne des résultats de cinq essais. L'effet du taux d'argile sur le module d'Young effectif est présenté sur la figure 2.9. Le PA6 humide présente un module d'Young plus petit que celui du PA6 sec. Ce résultat connu, est expliqué par le fait que l'eau absorbée par la phase amorphe dans les polymères semi-cristallins joue un rôle de plastifiant. Pour chaque nanocomposite PA6/C20A, le module d'Young croît avec l'augmentation du taux d'argile. Toutefois, le degré de renforcement n'est pas le même pour les deux conditions d'humidité. L'augmentation en module est plus considérable pour le PA6/C20A-H. A 7.5% de taux d'argile, nous constatons une augmentation du module d'Young (par rapport à celui du PA6 pur) de 227% dans le cas humide comparée à 64.5% dans le cas sec. On peut observer aussi un seuil (figure 2.9) en fraction massique d'argile marquant la transition entre la structure exfoliée et la structure intercalée. Les droites affines définissent les deux régions exfoliée et intercalée. L'influence de l'humidité sur le seuil peut être clairement observée. La pente de la droite après ce seuil devient plus faible pour le PA6/C20A-S.

2.2.1.4 Analyse thermomécanique dynamique : essais de DMA

Avant les mesures de DMA, les granulés extrudés de nanocomposites PA6/C20A ont été moulés en plaque de 0.5 mm d'épaisseur à 250 °C sur une presse Darragon. Le moulage a été fait en trois étapes : premièrement, pendant une durée de 2 min pour 0 kN et à une température de 250 °C, ensuite pour une durée de 2 min pour 10 kN et à 250 °C et enfin un refroidissement à 180 °C pendant 15 min. Afin de mener une analyse thermomécanique dynamique, des échantillons PA6/C20A secs de dimensions 45 mm × 5 mm × 0.5 mm ont été testés en traction sur une machine de rhéologie ARES DMA de TA Instruments. Les modules de conservation E' et de dissipation E'' , et la transition vitreuse ont été déterminés sur une plage de température allant de -120 °C à 250 °C avec une vitesse de chauffage de 1 °C min⁻¹ sous air, une fréquence de vibration de 1 Hz, une déformation statique de 0.3% pour une amplitude constante de 0.2% en déformation.

La figure 2.10 présente l'évolution des modules d'Young effectif réel E' et imaginaire E'' en fonction de la température T des nanocomposites PA6/C20A secs. Les modules de conservation et de dissipation augmentent avec la fraction massique d'argile. La figure 2.10a montre que même à 0.2% de taux d'argile, le module de conservation est plus élevé que celui du PA6 pur. Cette augmentation du module est plus prononcée après la transition vitreuse. La température de transition vitreuse T_g peut être obtenue à partir de la courbe du module de dissipation ; elle est le plus souvent définie comme étant la température correspondant au pic de dissipation. La figure 2.10b présente un élargissement du pic du module de dissipation et ainsi une augmentation

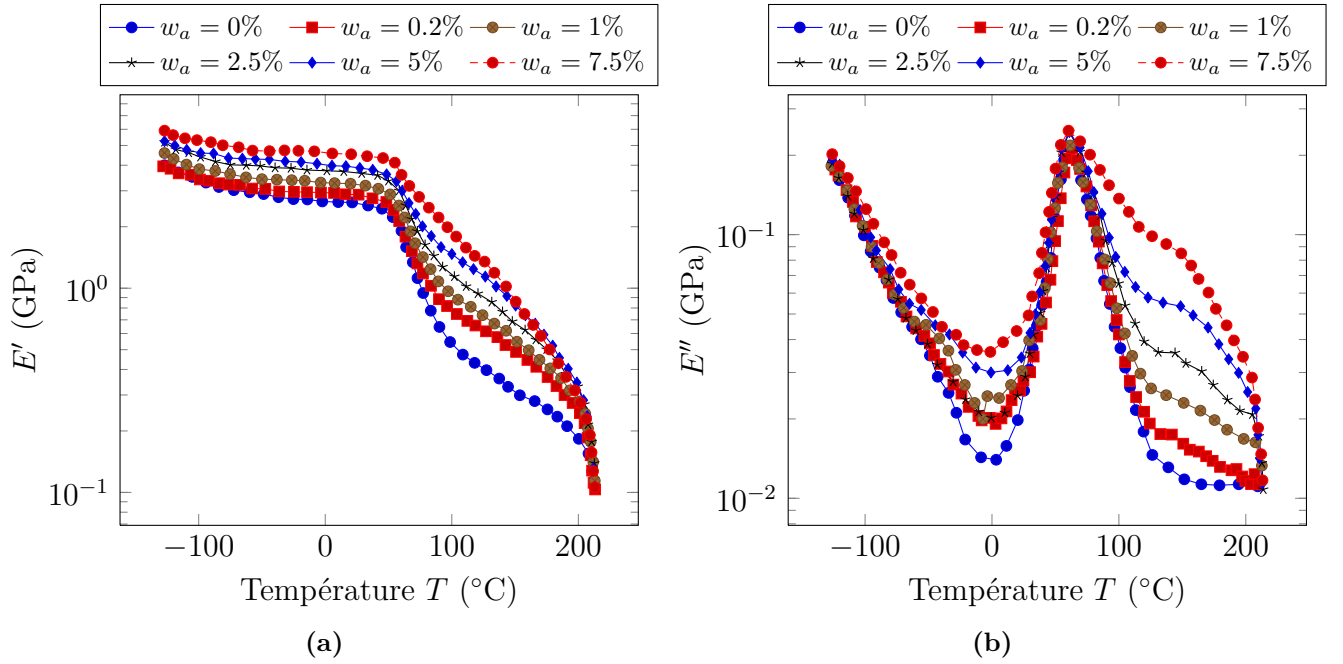


Figure 2.10 – Résultats des essais de DMA sur les nanocomposites PA6/C20A secs : (a) module de conservation E' et (b) module de dissipation E'' en fonction de la température T .

de l'énergie dissipée quand la quantité de nanoparticules d'argile augmente. Après la transition vitreuse, on observe clairement l'apparition d'un second pic autour de 150 °C.

La figure 2.11a montre le tracé de la température de transition vitreuse en fonction du taux d'argile. On peut voir que l'augmentation du taux d'argile n'a pas d'effet significatif sur la T_g . Un résultat similaire a été trouvé par Vlasveld *et al.* [155, 156]. Ce résultat est quelque peu inattendu, étant donné que la forte interaction entre la matrice polymère et les nanoparticules devrait conduire à une augmentation de la T_g . Ainsi, nous pouvons dire que l'ajout de nanoparticules dans les matrices polymères pourrait avoir deux types d'effets sur le pic de dissipation : soit son déplacement vers les températures élevées ou soit son élargissement.

2.2.1.5 Calorimétrie différentielle à balayage : la cristallinité

Le taux de cristallinité est déterminé par DSC avec le dispositif PerkinElmer DSC-7. Environ 5 mg de matériau ont été chauffés à une vitesse de 10 °C/min entre 23 °C et 280 °C. La quantité de phases cristallines est calculée en utilisant l'enthalpie de fusion ΔH_f^0 du cristal parfait prise égale à 230 J/g [27].

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - w_a) \Delta H_f^0} \quad (2.31)$$

où χ_c ⁴ est le taux de cristallinité massique total et ΔH_f l'enthalpie de fusion apparente. La valeur de χ_c est corrigée en soustrayant la contribution des nanoparticules d'argile.

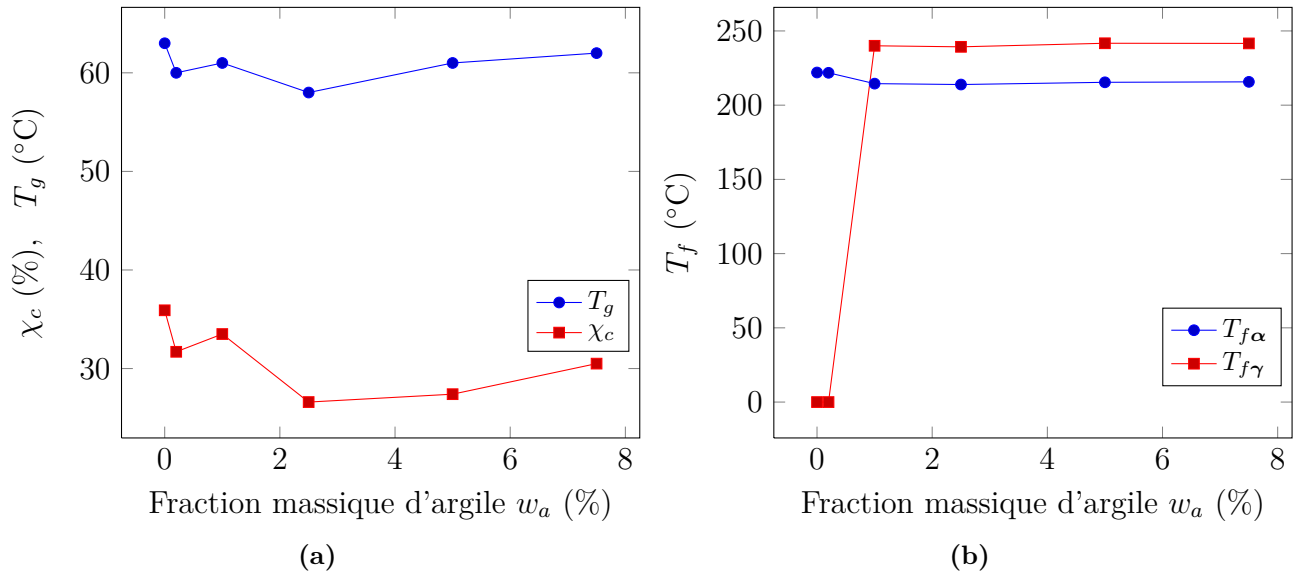


Figure 2.11 – Résultats de DSC : (a) la température de transition vitreuse T_g et la cristallinité χ_c , (b) la température de fusion des phases cristallines α et γ .

La figure 2.11a montre que la cristallinité diminue avec l'augmentation du taux d'argile. On peut alors dire que l'ajout de nanoparticules d'argile a une influence significative sur les propriétés et sur la structure moléculaire de la matrice PA6. La modification de la structure cristalline du PA6 peut être attribuée à la réduction de mobilité des chaînes polymères au voisinage des nanoparticules. La diminution de χ_c , donc l'augmentation de la quantité de phase amorphe localisée probablement dans les régions non contraintes (faible synergie entre la matrice et les nanoparticules d'argile), peut conduire à la stabilisation de la T_g .

La figure 2.11b montre les points de fusion des phases cristallines α ($T_{f\alpha}$) et γ ($T_{f\gamma}$) du PA6 dans les nanocomposites PA6/C20A secs en fonction du taux d'argile. Dans le PA6 pur, la température de fusion de la phase α est de 222°C. A partir de 1% de taux d'argile, cette température décroît et reste constante autour de 214°C. Au même taux d'argile, on observe l'apparition de la phase γ avec un point de fusion égal à environ 235°C (cette valeur reste constante quand le taux d'argile augmente).

4. c pour faire référence à cristal

2.2.1.6 Caractérisation morphologique

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour examiner la distribution des feuillets dans les nanocomposites PA6/C20A pour chaque taux d'argile. L'échantillon est coupé à basse température en utilisant un microtome équipé d'un couteau à diamant. La section très fine de l'échantillon d'une épaisseur d'environ 50 nm est observée avec un microscope FEI Technai opérant sous 200 kV.

La figure 2.12 présente les images obtenues par MET des nanocomposites PA6/C20A secs avec des taux d'argile de 1%, 2.5%, 5% et 7.5%. Pour des petites fractions, les feuillets d'argile sont presque individuellement dispersés dans la matrice PA6 (structure exfoliée). L'augmentation du taux d'argile conduit à une diminution du nombre de feuillets individuels et une structure partiellement exfoliée est alors observable. Une absence d'agrégats de feuillets est observée pour tous les nanocomposites PA6/C20A analysés. Nous pouvons aussi constater que les feuillets adoptent une orientation aléatoire.

2.2.2 Résultats et discussion

Nous allons présenter dans cette section, la confrontation du modèle proposé avec nos résultats expérimentaux et avec ceux issus de la littérature. La contribution de l'interphase dans la modélisation du comportement effectif sera discutée.

2.2.2.1 Comparaison du modèle proposé avec nos données expérimentales

Dans cette partie, nous supposons tout d'abord que les nanocomposites PA6/C20A (secs ou humides) possèdent tous une morphologie exfoliée aux différents taux d'argile. Les feuillets de 1 nm d'épaisseur sont dispersés individuellement et orientés aléatoirement dans la matrice PA6. Le diamètre moyen des feuillets est égal à 200 nm comme dans l'étude paramétrique. Les propriétés élastiques de la nanoparticule d'argile sont les mêmes que précédemment. Le coefficient de Poisson de la matrice PA6 ($\nu_{pol} = \nu_1$) est pris égal à 0.4.

Nous introduisons aussi le concept de la région contrainte [77] expliqué par la restriction de mobilité des chaînes au voisinage des nanoparticules d'argile. Cette partie de la matrice polymère dans laquelle la structure moléculaire est perturbée a été considérée comme un des facteurs clés dans le mécanisme de renforcement des nanocomposites [77, 94, 95]. La principale difficulté réside dans la connaissance des paramètres géométriques et mécaniques à affecter à cette troisième phase (interphase). L'épaisseur de cette interphase dépend de la nature des interactions interfaciales entre la matrice polymère et les nanoparticules d'argile, qui à son tour dépend de l'organophilisation de l'argile c'est-à-dire du modifiant organique utilisé. L'ajout de

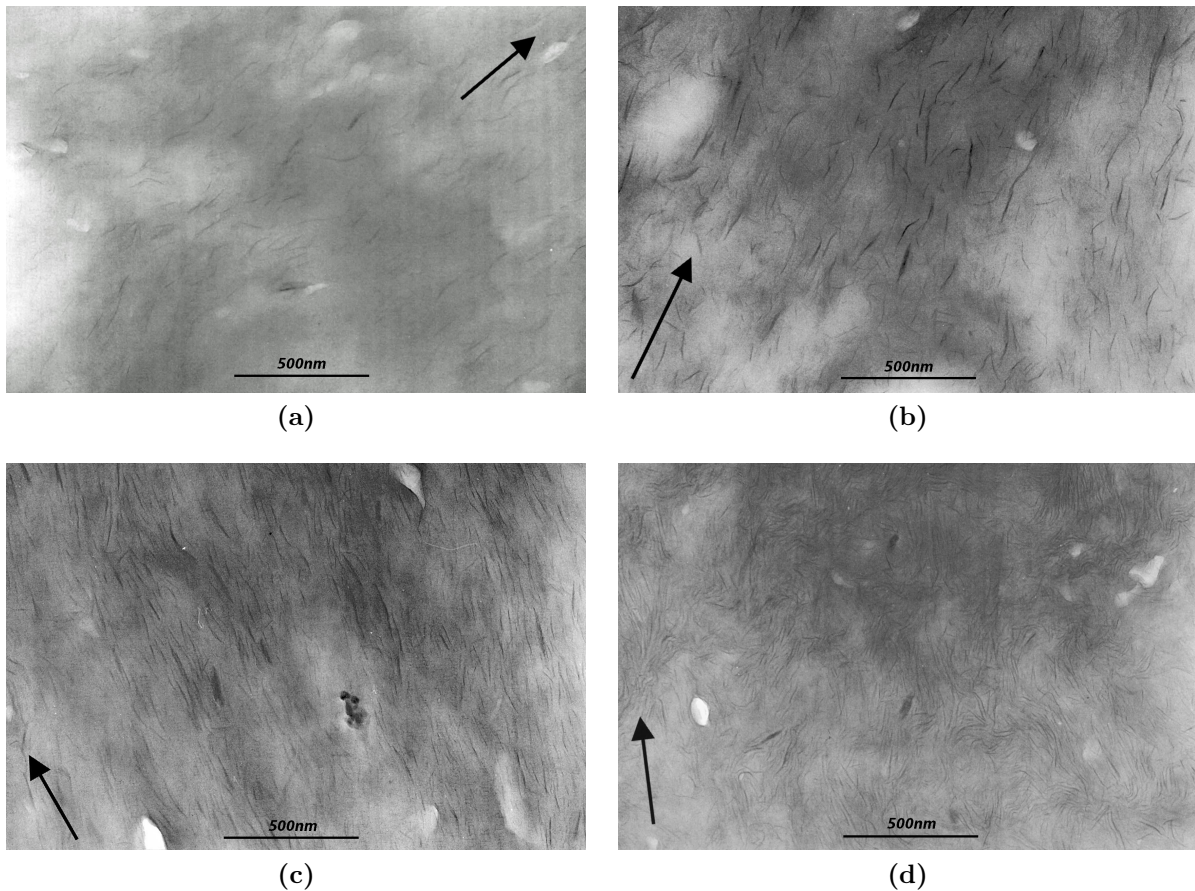


Figure 2.12 – Micrographies obtenues par MET des échantillons secs de nanocomposites PA6/C20A (a) 1%, (b) 2.5%, (c) 5% et (d) 7.5% de taux d'argile.

nanoparticules d'argile modifie la structure cristalline de la matrice PA6, et permet la formation de la phase γ à l'interface des nanoparticules. Tashiro et Tadokoro [139] ont calculé par la simulation de DM, le tenseur d'élasticité des phases cristallines α et γ . Le module d'Young de la phase γ calculé par Tashiro et Tadokoro, dans la direction des chaînes, est égal à 53.7 GPa. Li et Goddard [85] ont trouvé une valeur de 135 GPa pour ce module d'Young, toujours par la simulation de DM. Cependant, si nous considérons le fait que l'interphase n'est pas formée que de la phase cristalline γ , mais contient aussi une partie de phase amorphe immobilisée (cf. Miltner *et al.* [94, 95], qui ont trouvé que l'interphase est composée de la phase cristalline γ et d'une zone de chaînes moléculaires contraintes), alors les modules élastiques "effectifs" de l'interphase pourraient diminuer. Ainsi, pour simplifier les choses, quelques hypothèses sont nécessaires. Nous supposons que l'interphase est isotrope homogène et de module d'Young E_i plus élevé que celui de la matrice PA6 (nous prendrons par exemple $E_i = 10 \times E_{pol}$), le coefficient de Poisson ν_i est le même que celui de la matrice PA6.

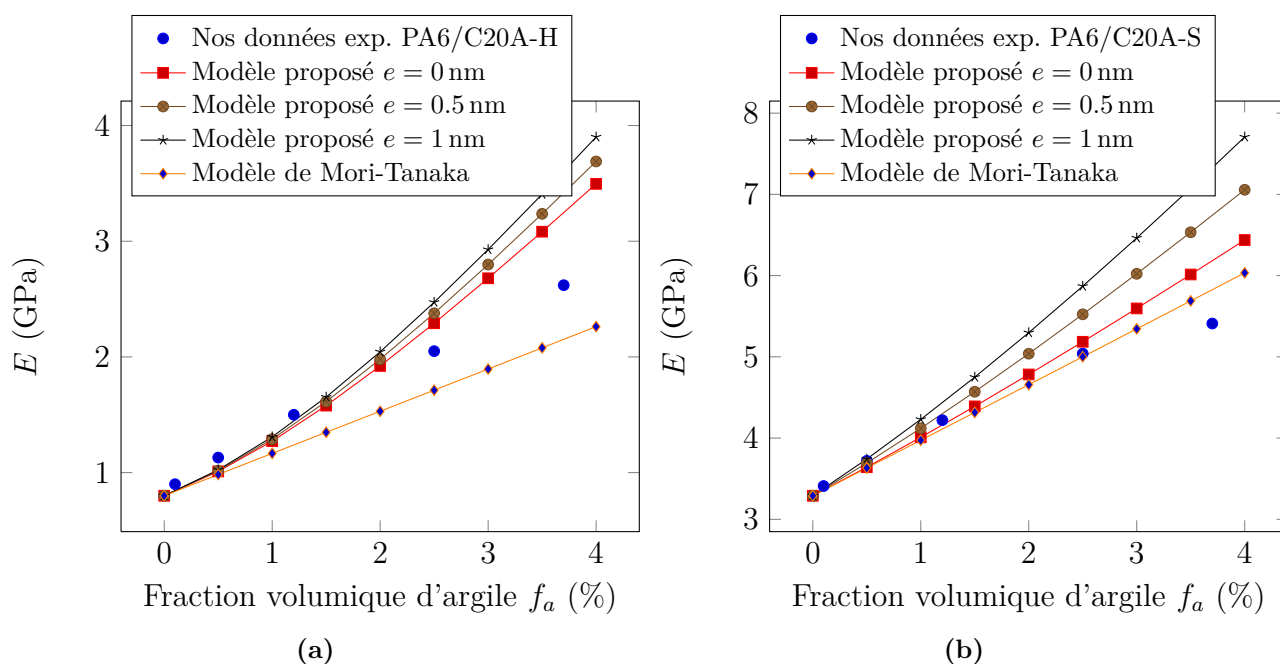


Figure 2.13 – Prédications du module d’Young effectif E par le modèle proposé avec la prise en compte de l’interphase ($E_i = 10 \times E_1$), comparées à nos données expérimentales : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs. Les prédictions du modèle de Mori-Tanaka utilisé par Wang et Pyrz [160, 161] sont aussi présentées.

La figure 2.13 présente les prédictions du modèle proposé, et celles du modèle de Mori-Tanaka [160, 161] comparées avec nos données expérimentales sur le nanocomposite PA6/C20A. A l’état sec (figure 2.13b), on peut observer que les prédictions du modèle de Mori-Tanaka sont relativement proches de celles du modèle proposé (sans interphase, $e = 0$). Cependant, à l’état humide (figure 2.13a), la différence entre les deux modèles est bien marquée. Tandis que les prédictions du modèle proposé reproduisent bien nos données expérimentales, les prédictions du modèle de Mori-Tanaka divergent rapidement. Malgré que l’interphase ne soit pas prise en compte ($e = 0$), le modèle proposé est capable de reproduire les résultats expérimentaux au moins jusqu’à 2.5% en fraction volumique dans les deux cas. Seul le dernier point expérimental est largement surestimé par le modèle proposé. Ce qui peut s’expliquer par le fait qu’à ce taux d’argile, l’hypothèse d’exfoliation complète des feuillets n’est plus vérifiée. La structure du nanocomposite PA6/C20A pourrait tendre progressivement vers une structure partiellement exfoliée/intercalée ou complètement intercalée.

L’effet de l’interphase est présenté sur la figure 2.13. Deux valeurs différentes de l’épaisseur de l’interphase sont arbitrairement choisies, à savoir 0.5 nm et 1 nm. On peut observer que les prédictions du modèle proposé, avec un facteur de forme moyen α égal à 1/200, reproduisent

bien les résultats expérimentaux quand la fraction volumique est inférieure à 1.2%. Au-delà de cette valeur, une surestimation du module d'Young expérimental est observée. Ceci peut être expliqué par l'existence des piles de feuillets non délaminées aux taux d'argile élevés, ayant pour conséquence une augmentation du facteur de forme. L'augmentation de l'épaisseur e n'a pas d'influence significative sur les prédictions. Les résultats obtenus avec notre formulation montrent que la réelle contribution de l'interphase à l'amélioration des propriétés élastiques effectives semble être difficile à évaluer. On peut conclure alors que les nanoparticules d'argile demeurent le paramètre de renforcement prédominant. La prise en compte des interactions matrice-inclusions et celles entre les inclusions elles-mêmes dans le modèle proposé, nous permet d'éviter l'introduction d'une quelconque propriété de l'interphase, choisie souvent arbitrairement pour corriger les sous-estimations des modèles. En effet, dans la littérature (e.g. [68, 93, 122]), la région contrainte est souvent introduite dans les modèles micromécaniques comme une troisième phase pour intégrer explicitement l'interaction entre la matrice et l'inclusion, et pour ainsi améliorer les prédictions de ces modèles.

Nous considérons maintenant une intercalation des feuillets aux taux d'argile élevés. Le comportement effectif dépend alors de la distance d_{001} et du nombre de feuillets N_a par particule intercalée. L'effet de N_a sur le module d'Young effectif est montré sur la figure 2.14.

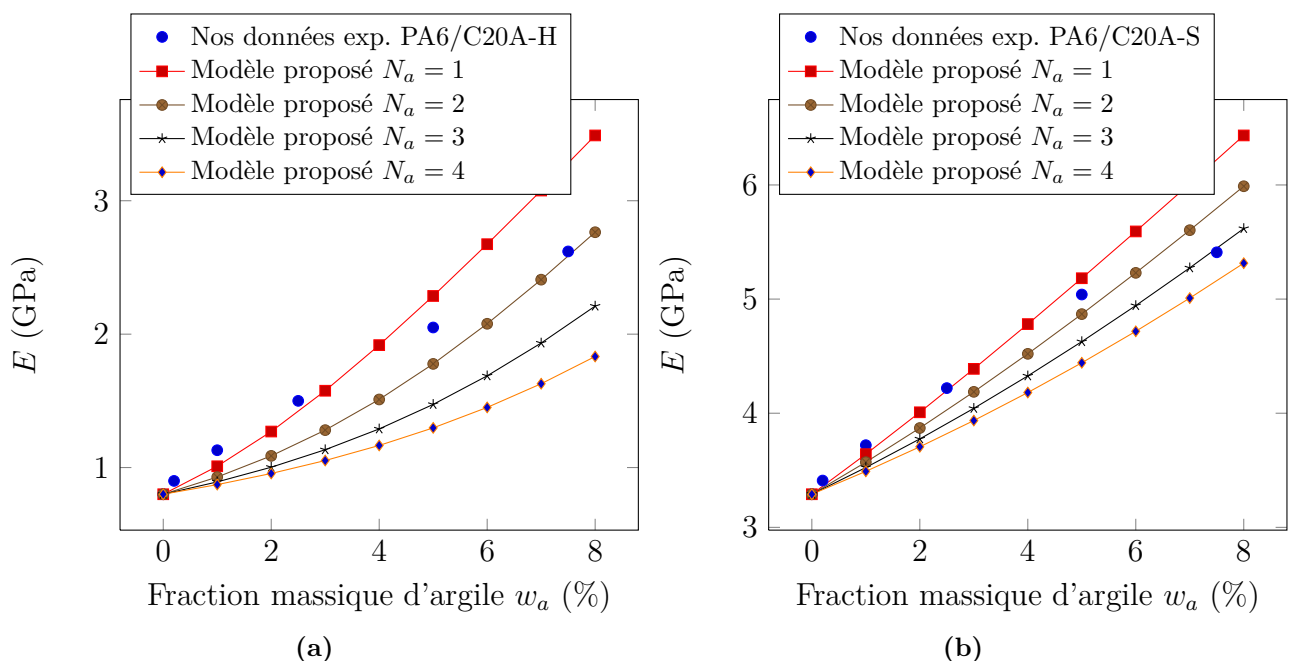


Figure 2.14 – Prédications du module d'Young effectif E par le modèle proposé pour différentes valeurs du nombre moyen de feuillets N_a avec $d_{001} = 4$ nm, comparées à nos données expérimentales : (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs.

Dans les deux cas d'humidité, nous prenons N_a de 1 à 4 c'est-à-dire d'une structure complètement exfoliée à une structure intercalée. Dans ces prédictions, on fait abstraction de l'interphase et on prend le facteur de forme $\alpha = 1/200$ pour un feuillet d'argile et une distance basale $d_{001} = 4$ nm. Les représentations graphiques sont faites en fonction de la fraction massique d'argile pour prendre en compte les paramètres structuraux de la particule intercalée. La relation entre la fraction massique et la fraction volumique est donnée dans l'annexe B.2.1. Les propriétés élastiques de la partie de matrice confinée entre les galeries des feuillets sont supposées égales à celles de la matrice PA6.

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2.14, et en accord avec la figure 2.13, les prédictions pour des faibles taux d'argile (hypothèse d'exfoliation complète) reproduisent bien les résultats expérimentaux. En augmentant le nombre moyen de feuillets N_a , le module d'Young diminue considérablement. Les prédictions du modèle proposé en considérant les piles de feuillets intercalées dans la modélisation sont bonnes, et semblent conforter l'idée selon laquelle la structure d'un nanocomposite polymère/argile tend vers une structure intercalée ou du moins partiellement exfoliée/intercalée quand le taux d'argile augmente.

2.2.2.2 Comparaison du modèle proposé avec les résultats expérimentaux issus de la littérature

Pour s'assurer de la robustesse du modèle proposé, nous allons comparer ses prédictions aux données expérimentales tirées de la littérature. Ces données sont obtenues sur des nanocomposites à matrices polymères variées, renforcées par des nanoparticules d'argile de type montmorillonite.

La figure 2.15 montre les prédictions du modèle proposé et du modèle de Mori-Tanaka (reformulé par Wang et Pyrz [160]) comparées aux données expérimentales de deux nanocomposites polyimide/argile obtenues par Tyan *et al.* [145, 146]. En se basant sur les courbes de diffraction de rayon X, Tyan *et al.* indiquent que les feuillets sont dispersés de façon homogène dans la matrice polyimide. Le coefficient de Poisson de 0.4 est attribué à la matrice polyimide. La différence entre ces deux nanocomposites est l'organophilisation de l'argile utilisée par ces auteurs.

Compte tenu de l'incertitude sur les valeurs du facteur de forme des feuillets des nanocomposites polymère/argile issues de la littérature, nous considérons pour les deux modèles analytiques deux valeurs moyennes de $1/200$ et $1/100$. Les prédictions du modèle de Mori-Tanaka sous-estiment les données expérimentales pour les deux facteurs de forme choisis. Wang et Pyrz [161] ont expliqué ce résultat par l'alignement des feuillets d'argile même s'ils sont dispersés de façon homogène dans la matrice polyimide. Cependant, il n'y a aucune indication réelle dans

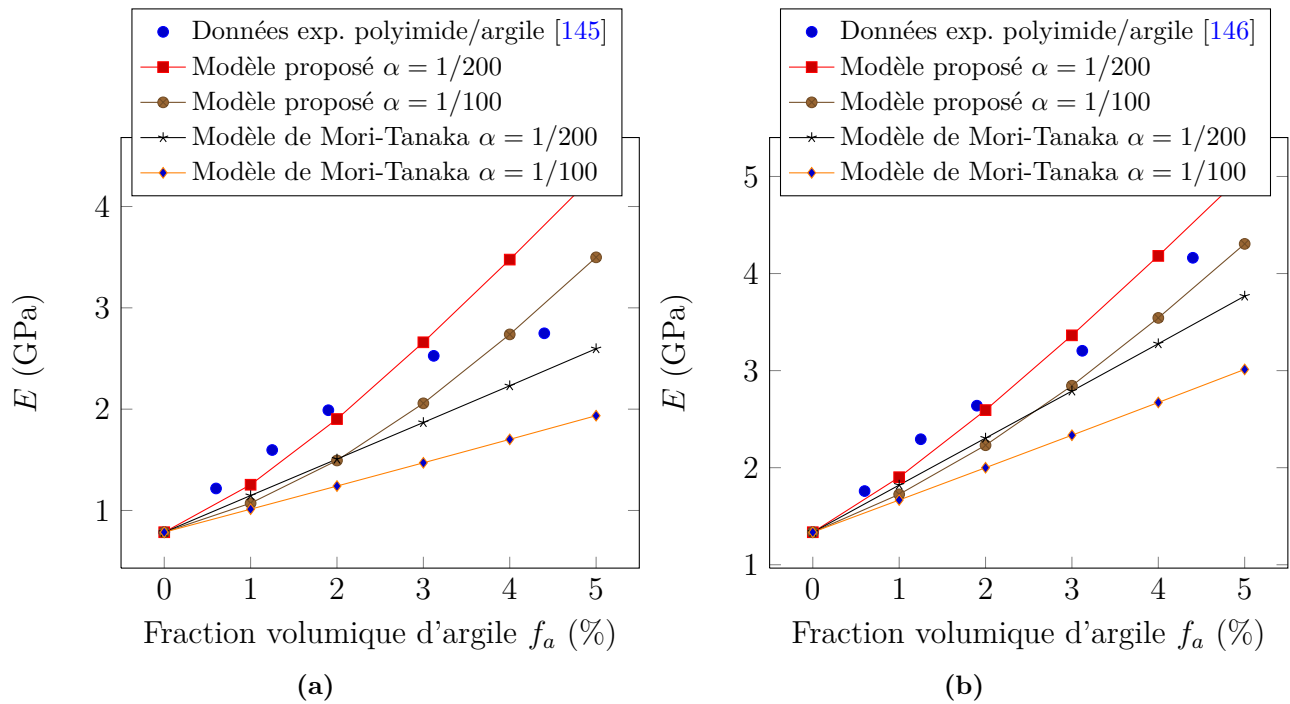


Figure 2.15 – Prédications du module d’Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka (reformulé par Wang et Pyrz [160]), comparées aux résultats expérimentaux obtenus par Tyan *et al.* [145, 146].

les travaux de Tyan *et al.* [145, 146] qui laisse croire à une quelconque orientation préférentielle des feuillets. Il est difficile d’avoir une orientation unidirectionnelle des feuillets d’argile. Il y aura probablement des feuillets qui ne seraient pas alignés, ce qui justifie, ici, l’hypothèse d’orientation aléatoire des feuillets, qui nous semble être plus judicieuse. Pendant que le modèle de Mori-Tanaka sous-estime les résultats expérimentaux, on peut clairement observer que les prédictions du modèle proposé avec le facteur de forme de 1/200 reproduisent mieux les données expérimentales. En conclusion, la prise en compte de l’interphase comme une troisième phase est nécessaire pour corriger la sous-estimation des prédictions du modèle de Mori-Tanaka contrairement au modèle proposé.

La figure 2.16a montre la comparaison entre les modèles et les données expérimentales des nanocomposites PA1012/argile étudiés par Wu *et al.* [165]. Le coefficient de Poisson de 0.4 est attribué à la matrice PA1012. Par des observations en MET, Wu *et al.* ont montré que les feuillets d’argile sont distribués de façon aléatoire et homogène dans la matrice PA1012. En prenant un facteur de forme 1/200, les prédictions du modèle de Mori-Tanaka [160, 161] reproduisent bien les données expérimentales. Néanmoins, les prédictions du modèle proposé sont aussi en meilleur accord avec l’expérimental, avec un facteur de forme des feuillets de 1/100. Le manque d’informations quantitatives sur le diamètre des feuillets dans les travaux de

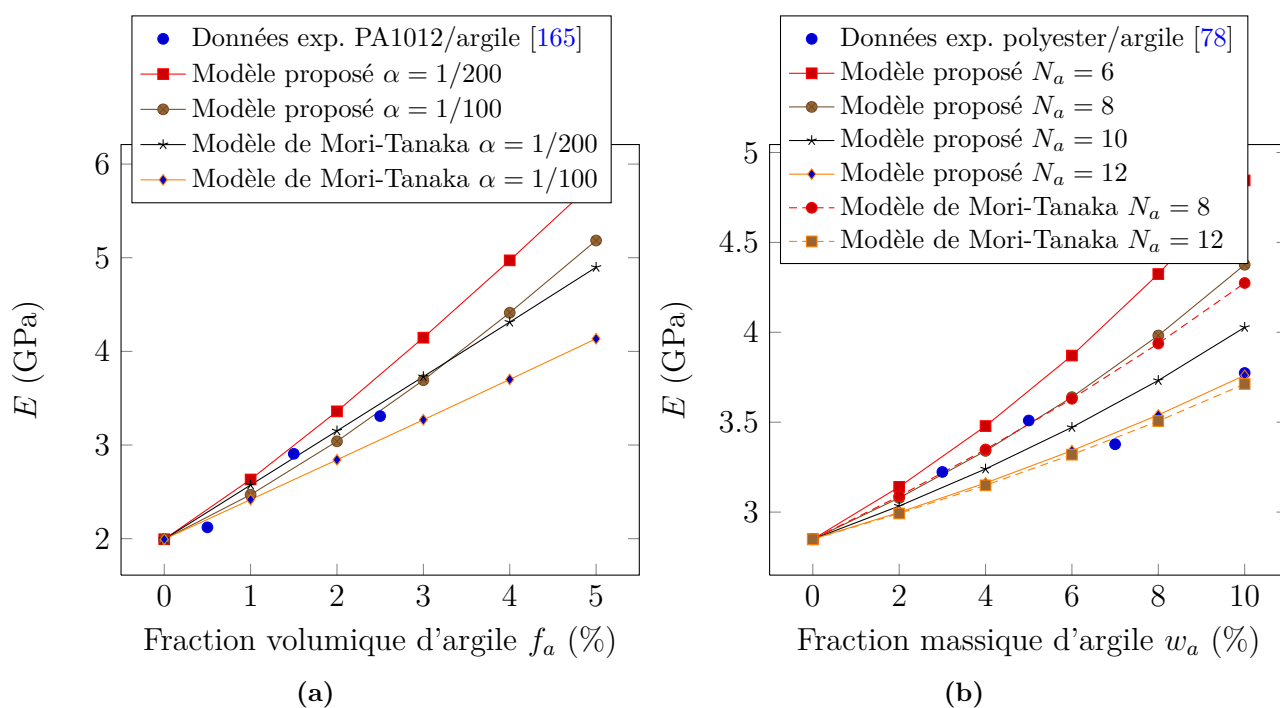


Figure 2.16 – Prédications du module d’Young effectif E par modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka (reformulé par Wang et Pyrz [160]), comparées aux résultats expérimentaux obtenus par (a) Wu *et al.* [165] et (b) Kornmann *et al.* [78].

Wu *et al.* [165], ne nous permet pas d’argumenter sur lequel des deux modèles est plus efficace pour la prédiction de ces données expérimentales. Cependant, bien que Wu *et al.* postulent que les nanocomposites PA1012/argile obtenus ont une structure morphologique complètement exfoliée, leurs micrographies obtenues par MET nous montrent plutôt qu’il existe aussi des piles de feuillets, qui peuvent conduire à une augmentation du facteur de forme moyen. Ainsi, la valeur de $1/100$ pour le facteur de forme nous semble être un choix raisonnable.

A travers les résultats des figures 2.15 et 2.16a nous avons montré, dans le cas d’une structure exfoliée, que le modèle proposé rend mieux compte des données expérimentales que le modèle de Mori-Tanaka [160, 161].

La figure 2.16b montre l’effet du nombre moyen de feuillets N_a sur le module d’Young effectif du nanocomposite polyester/argile. Ce nanocomposite caractérisé par Kornmann *et al.* [78] semble avoir une structure morphologique partiellement exfoliée/intercalée. Nous adoptons alors le concept de la particule équivalente caractérisée par une pile de N_a feuillets intercalés de distance basale $d_{001} = 9$ nm. Nous remarquons que le modèle proposé avec $N_a = 8$ et $N_a = 12$ fournissent des prédictions en bon accord avec les données expérimentales. Le modèle de Mori-Tanaka est aussi présenté sur la figure 2.16b avec les mêmes paramètres morphologiques. En

dépit du fait qu'il n'existe aucune information quantitative sur la morphologie, les deux modèles donnent des prédictions à peu près similaires dans ce cas particulier des données expérimentales de Kornmann *et al.* [78].

D'après les résultats des figures 2.14, 2.15 et 2.16, il nous paraît nécessaire de faire une étude de sensibilité afin d'évaluer l'influence de la délamination et de la dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère sur le module d'Young effectif.

2.3 Prise en compte de la coexistence des deux morphologies exfoliée et intercalée

Comme nous l'avons constaté précédemment dans la confrontation du modèle micromécanique proposé avec l'expérimental, les paramètres structuraux jouent un rôle important dans la prédiction des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/argile. En effet, l'effet renforçant est lié à la qualité de délamination et de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice polymère. L'état morphologique des feuillets d'argile que nous avons appelé exfoliation complète, est industriellement recherché parce qu'il offre une large surface spécifique d'interactions par unité de volume [77, 111], et par conséquent fournit une meilleure amélioration des propriétés effectives. Cependant, des résultats expérimentaux issus de la micrographie par MET (e.g. Chivrac *et al.* [31], Fornes *et al.* [43], Sheng *et al.* [123]) montrent que cette structure morphologique est difficile à obtenir. Les particules intercalées et exfoliées coexistent et sont dispersées dans la matrice polymère. Cette morphologie dite mixte, que nous avons désignée par structure partiellement exfoliée/intercalée, est souvent négligée dans les tentatives de modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile.

Nous rappelons que l'exfoliation partielle des feuillets peut être caractérisée par une combinaison de feuillets individuels complètement délamérés (épaisseur d'environ 1 nm), et des piles de feuillets non intercalés (environ 2 à 3 feuillets) incomplètement délamérés et non alignés [43, 123].

La prédominance d'une morphologie par rapport à l'autre, dépend essentiellement du type d'organophilisation, du taux d'argile, du type de matrice polymère (semi-cristallin ou non, masse molaire, etc.) et du processus d'élaboration utilisés. Utilisant le modèle de Mori-Tanaka, Luo et Daniel [89] et Chivrac *et al.* [31] ont indépendamment tenté de prédire les propriétés élastiques effectives des nanocomposites polymère/argile caractérisés par cette morphologie mixte. Ces auteurs ont introduit un facteur de pondération pour prendre en compte les deux morphologies dans leur modélisation. Par des approches de modélisations multi-échelles, telles

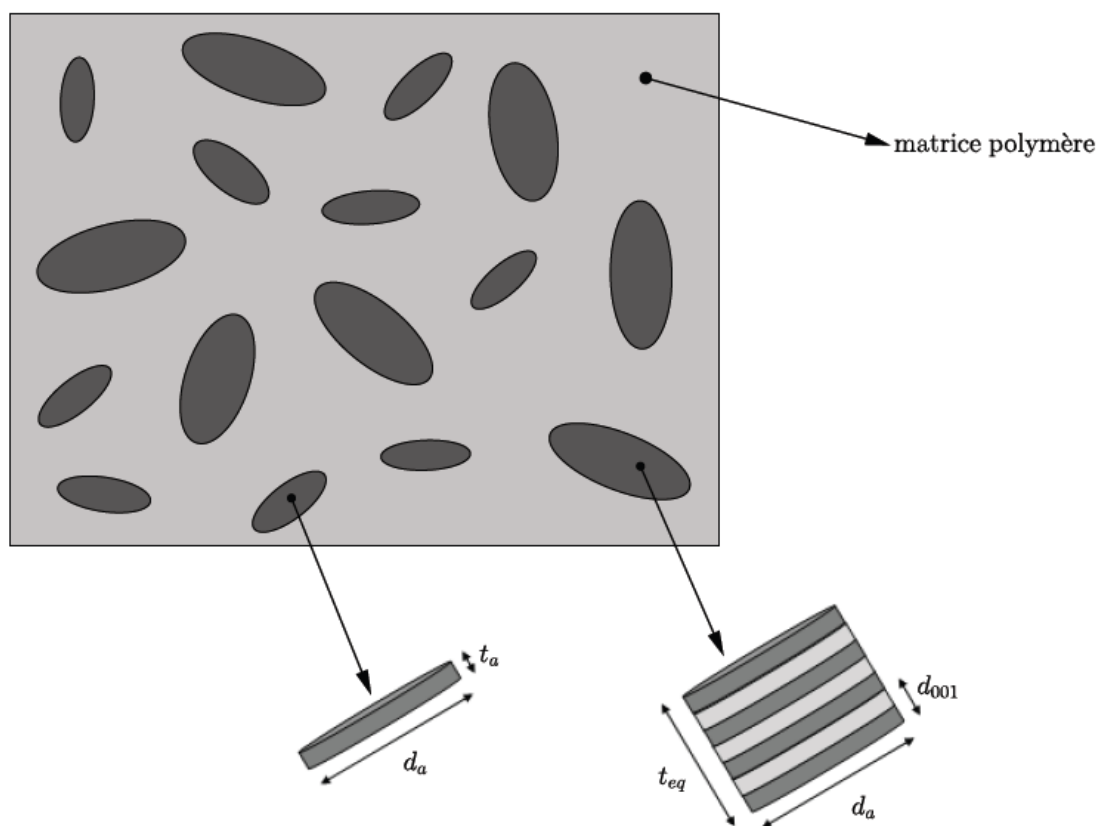


Figure 2.17 – Mixte morphologie : exemple de microstructure d’un VER de nanocomposites polymère/argile.

que les approches micromécaniques analytiques (les modèles de Halpin-Tsai [52] et de Mori-Tanaka[98, 138]) et de simulations par éléments finis, Sheng *et al.* [123] ont pris en compte cette morphologie hiérarchique des nanocomposites polymère/argile dans la prédiction des propriétés élastiques effectives. La figure 2.17 montre un VER d’un nanocomposite polymère/argile constitué de deux types de particules (exfoliée et intercalée) dispersées aléatoirement dans une matrice polymère. On peut décomposer ce VER selon la configuration du modèle de la double-inclusion de Hori et Nemat-Nasser [64] (voir la figure 2.18).

Dans cette partie de notre étude, nous allons introduire dans le modèle proposé un paramètre appelé degré d’exfoliation, noté δ , pour prendre en compte la partition entre particules exfoliées et particules intercalées. Les prédictions de notre modèle et celles du modèle de Mori-Tanaka sont comparées à nos données expérimentales et à celles de Tyan *et al.*⁵ [145, 146].

5. Tyan *et al.* [145, 146] ont utilisé un facteur de 1.6 : 1 ($\approx \frac{\rho_a}{\rho_{pol}}$) pour la conversion entre les fractions massiques et volumiques.

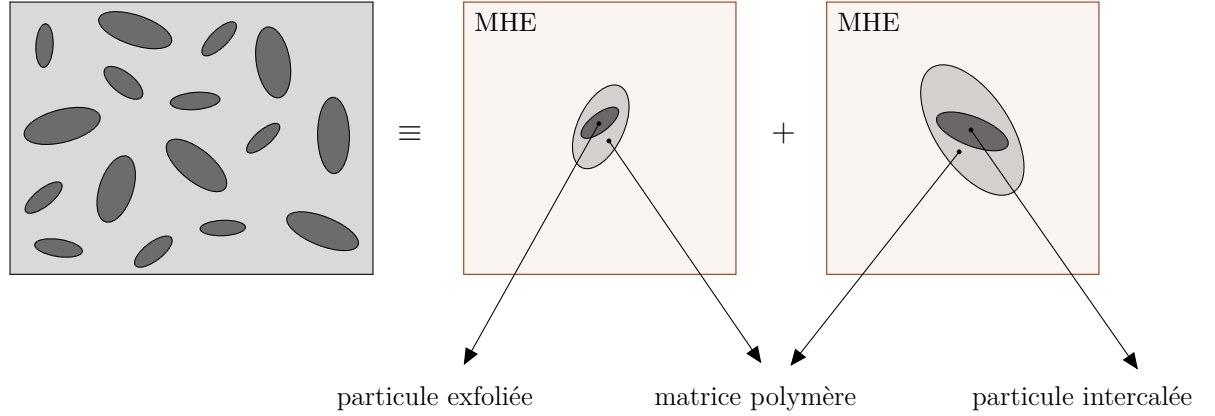


Figure 2.18 – Décomposition du VER en deux motifs représentatifs selon la configuration du modèle de la double-inclusion [64].

Nous considérons un facteur de forme moyen de $1/200$ relatif à la particule partiellement exfoliée (feuilletts individuels et piles de feuilletts non intercalés), et nous examinons la sensibilité du degré d'exfoliation sur les modules effectifs. Cette méthode permet de remonter, si possible, aux paramètres structuraux tels que le nombre moyen de feuilletts N_a par particule intercalée et la distance basale d_{001} à un facteur de forme α connu.

2.3.1 Formulation du modèle : morphologie mixte

L'équation du modèle est donnée par :

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_1 + \sum_{r=2}^3 \frac{f_r}{3} \phi_r \\ \mu &= \mu_1 + \sum_{r=2}^3 \frac{f_r}{2} \psi_r \end{aligned} \tag{2.32}$$

où f_2 et f_3 sont respectivement, les fractions volumiques de la particule exfoliée et de la particule intercalée exprimées en fonction du degré d'exfoliation δ .

$$f_2 = \delta \frac{\rho_{pol}}{\rho_a} w_a = \delta f_a \quad \text{et} \quad f_3 = (1 - \delta) \frac{\rho_{pol}}{\rho_a f_a^*} w_a \tag{2.33}$$

où f_a^* est la fraction volumique de feuilletts dans la particule intercalée (même expression que f_2^* définie plus haut dans le cas d'une complète intercalation).

2.3.2 Applications

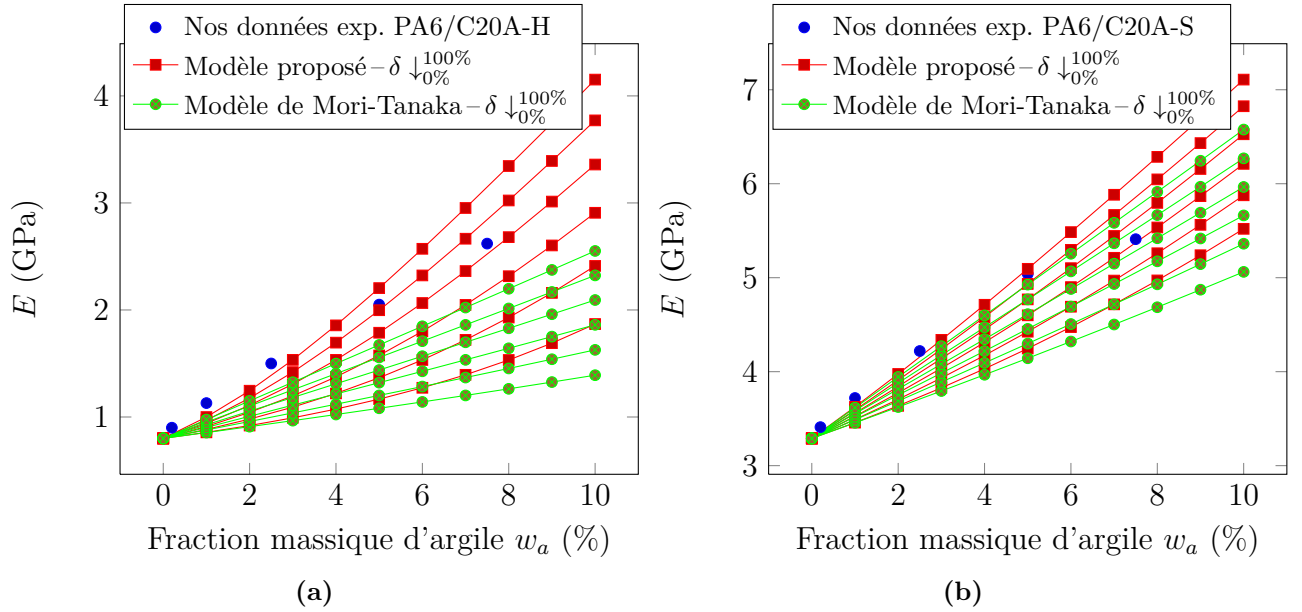


Figure 2.19 – Prédictions du module d’Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d’exfoliation δ (lire 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% de bas en haut), comparées à nos données expérimentales [9] (a) nanocomposites PA6/C20A humides et (b) nanocomposites PA6/C20A secs.

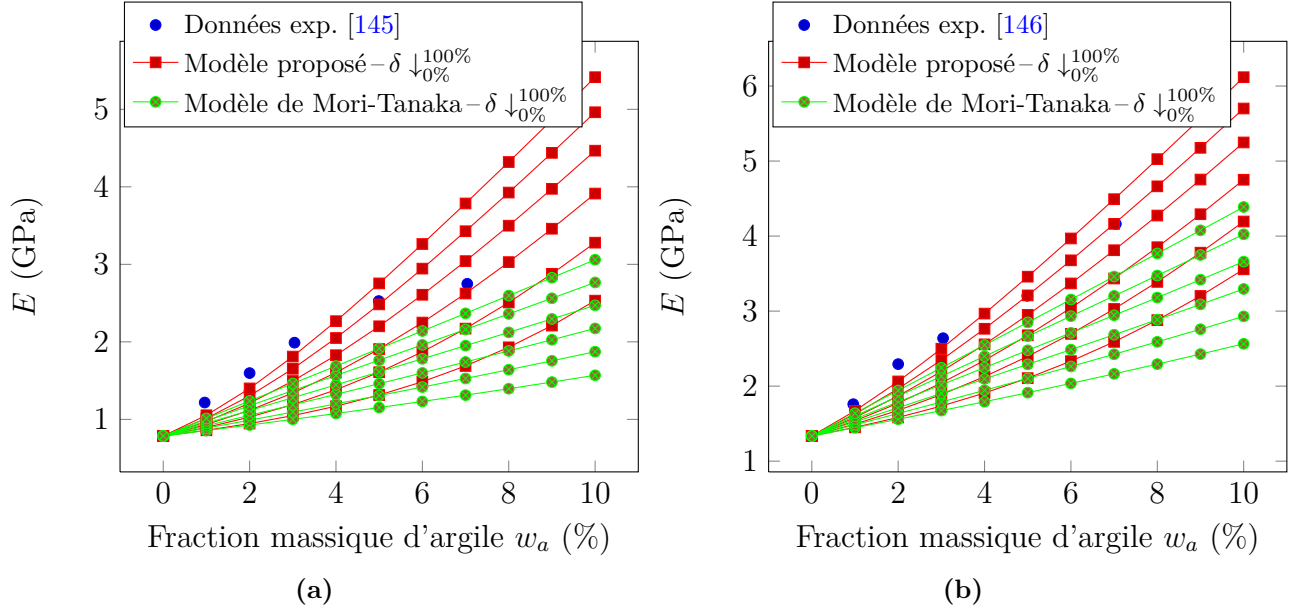


Figure 2.20 – Prédictions du module d’Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d’exfoliation δ (lire 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% de bas en haut), comparées aux données expérimentales de Tyan *et al.* (a) nanocomposites polyimide/argile [145] et (b) nanocomposites polyimide/argile [146].

Nous prenons $N_a = 5$ par particule intercalée et la valeur de $d_{001} = 4$ nm. Le paramètre δ varie de 0% (structure complètement intercalée) à 100% (structure complètement exfoliée).

D'après les résultats des figures 2.19 et 2.20, nous remarquons que le modèle proposé (même dans le cas où l'on considère une exfoliation partielle) rend mieux compte des résultats expérimentaux que le modèle de Mori-Tanaka utilisé par Wang et Pyrz [160, 161]. Nous pouvons conclure que le modèle proposé est plus rigoureux et plus adéquat que le modèle de Mori-Tanaka, même sans la prise en compte de l'interphase, pour la prédiction des propriétés élastiques des nanocomposites polymère/argile.

Nous allons maintenant évaluer la capacité du modèle proposé à prédire le comportement viscoélastique (essais de DMA en balayage température) des nanocomposites polymère/argile.

2.4 Comportement viscoélastique : lumière sur l'influence de l'interphase

Dans cette section, le modèle micromécanique présenté ci-dessus (section 2.1) est reformulé pour la prédiction des propriétés viscoélastiques des nanocomposites PA6/argile caractérisés par notre équipe [93] via une analyse thermomécanique dynamique (DMA) en torsion. Deux types de nanoparticules d'argile sont utilisés, la montmorillonite modifiée Cloisite[®] 30B (C30B), et non-modifiée Cloisite[®] Na⁺ (CNa⁺), avec 2% et 5% comme proportions dans la matrice polymère. Les nanocomposites PA6/C30B sont notés PACB2 et PACB5, et ceux PA6/CNa⁺ sont notés PACNa2 et PACNa5⁶. L'état de dispersion des feuillets d'argile dans la matrice PA6, caractérisé par MET, est obtenu sur des sections très fines des échantillons usinés à partir de plaques moulées par compression.

Les clichés obtenus par MET de la figure 2.21 confirment que les nanocomposites PA6/C30B sont exfoliés tandis que ceux élaborés avec de l'argile non-modifiée PA6/CNa⁺ sont intercalés. Dans le cas des nanocomposites PA6/C30B, la bonne dispersion des feuillets d'argile dans la matrice PA6 dépend de la modification organophile de l'argile. Les réponses viscoélastiques de la matrice PA6 et de ses nanocomposites sont obtenues via le paramétrage DMA suivant : Les échantillons sont soumis à une déformation sinusoïdale de fréquence 1 Hz pour une déformation statique de 0.3% avec une amplitude de 0.2%. Les modules de conservation et de dissipation présentés sur les figures 2.22 et 2.23 sont enregistrés sur une plage de températures allant de -40 °C à 120 °C. Le module de conservation augmente avec le taux d'argile. Toutefois, cette augmentation est plus prononcée pour les nanocomposites PA6/C30B que pour les nanocom-

6. Les chiffres dans la dénomination des nanocomposites correspondent aux taux d'argile

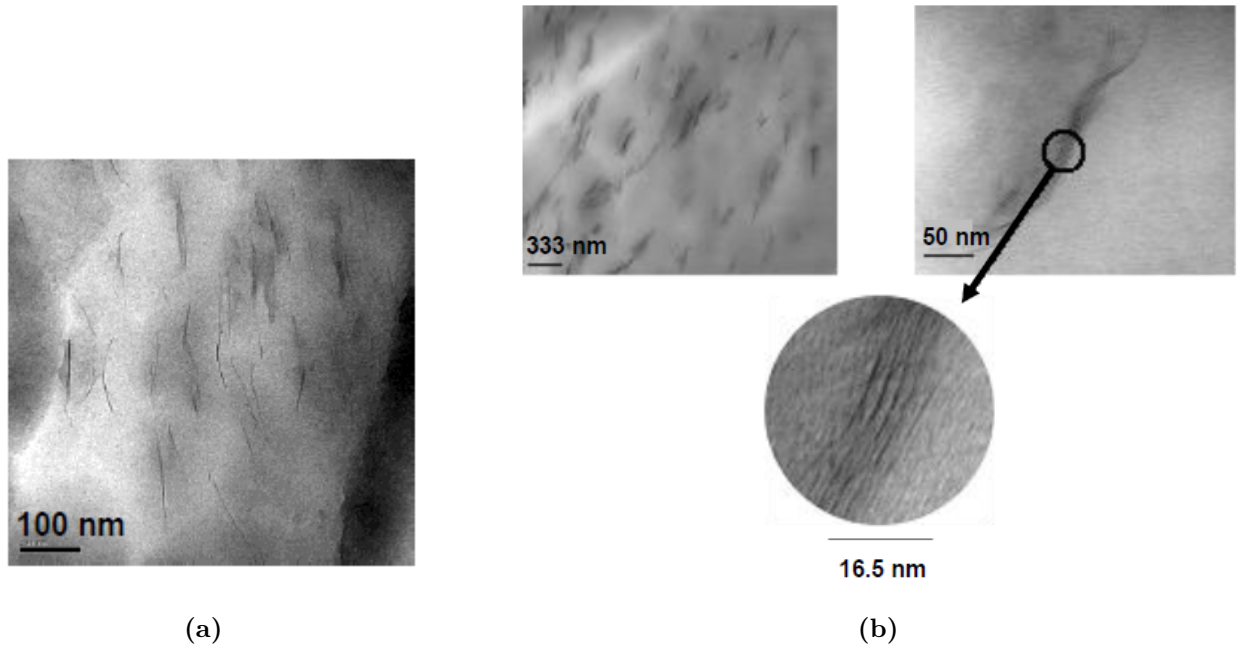


Figure 2.21 – Micrographies obtenues par MET du (a) nanocomposite PACB2 et du (b) nanocomposite PACNa2

posites PA6/CNa⁺. Ceci est une conséquence d'une bonne exfoliation des nanoparticules C30B dans la matrice PA6. Pour les nanocomposites PA6/CNa⁺, la présence des nanoparticules d'argile n'a pas d'influence significative sur le pic principal de dissipation, tandis qu'il est déplacé vers les températures élevées pour les nanocomposites PA6/C30B.

Le paramétrage du modèle proposé, défini précédemment (voir la section 2.1.2), est réutilisé ici. Les paramètres structuraux des nanocomposites déterminés par MET [93] sont résumés dans le tableau 2.3⁷.

Nanocomposites	d_a (nm)	d_{001} (nm)	N_a
PACB	150	—	1
PACNa	150	2.5	4

Tableau 2.3 – Paramètres structuraux déterminés par MET [93].

7. Les valeurs des paramètres structuraux regroupées dans ce tableau sont des valeurs moyennes.

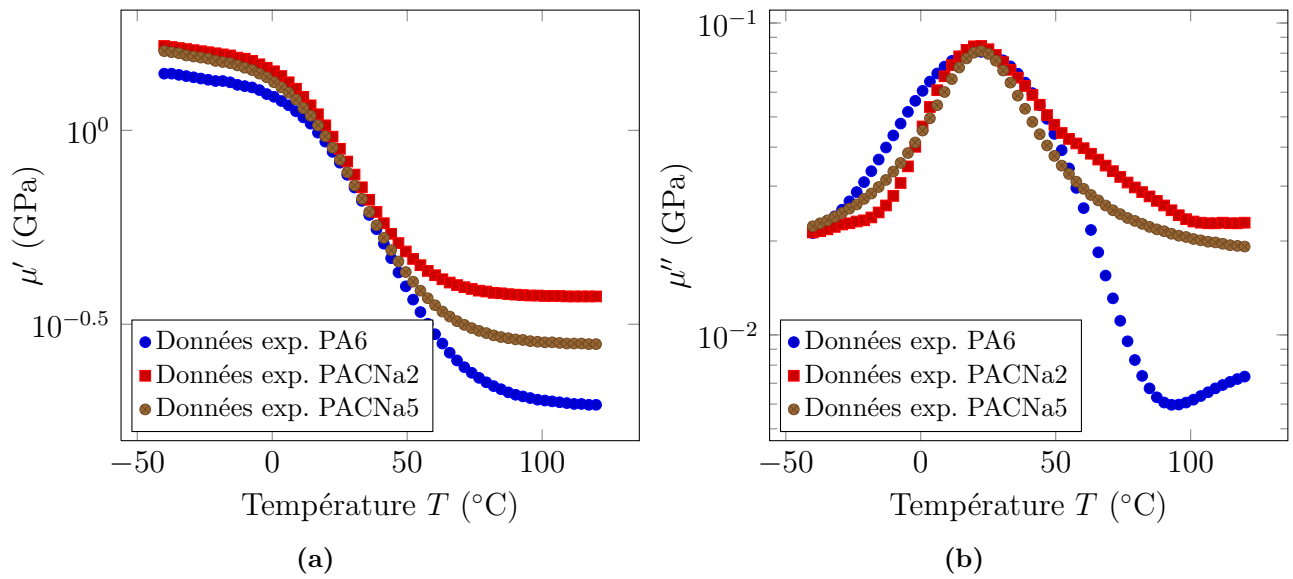


Figure 2.22 – Caractérisation des nanocomposites PA6/CNa⁺ par DMA en torsion. Données expérimentales issues de Mesbah *et al.* [93].

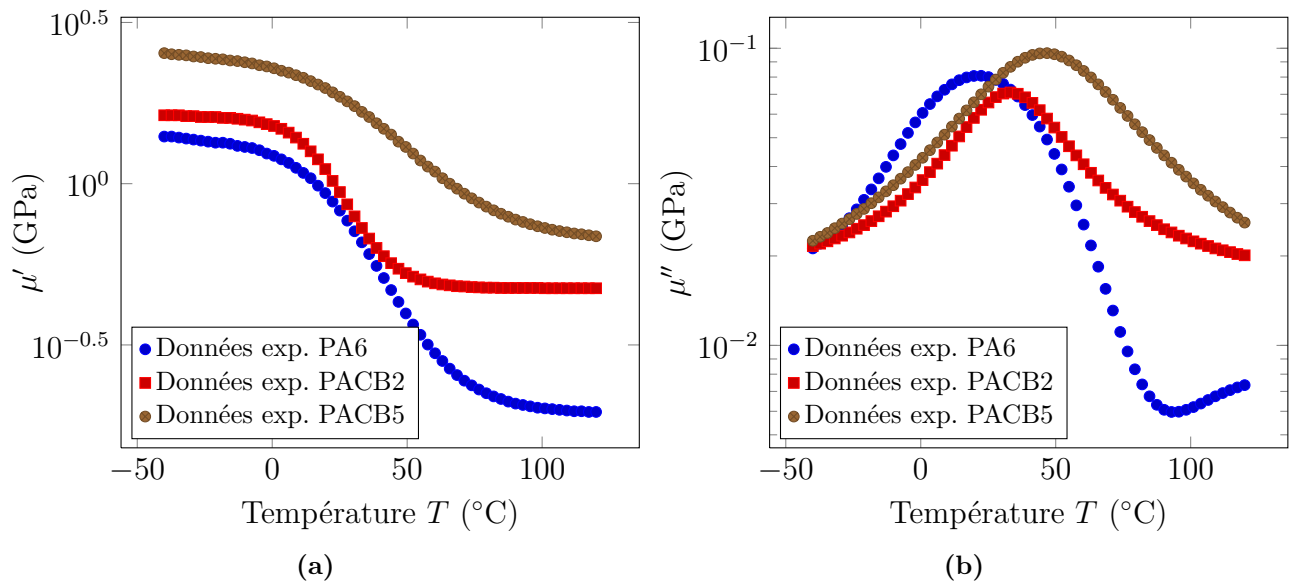


Figure 2.23 – Caractérisation des nanocomposites PA6/C30B par DMA en torsion. Données expérimentales issues de Mesbah *et al.* [93].

2.4.1 Formulation du modèle en viscoélasticité linéaire

Matadi Boubimba *et al.* [19] ont récemment proposé un modèle basé sur une loi de mélange incluant la dépendance en temps et en température pour décrire la réponse viscoélastique des

nanocomposites PMMA/C20A et PMMA/C30B.

Dans notre étude, la prédiction de la réponse viscoélastique effective est faite avec le modèle proposé en élasticité (voir la section 2.1) en intégrant le principe de correspondance de l'élasticité linéaire et de la viscoélasticité linéaire de Mandel [91]. Ce principe stipule que : la résolution d'un problème en viscoélasticité linéaire pour un matériau isotrope non-vieillissant peut se ramener à la résolution d'un problème en élasticité linéaire dans l'espace de Laplace-Carson. Il a été utilisé par Hashin [54], Weng [163] et Rougier [120] dans le cadre de l'étude du comportement élastoviscoplastique de matériaux hétérogènes.

L'équation du modèle viscoélastique est obtenue en remplaçant les modules élastiques réels par ceux complexes.

$$\begin{aligned}\bar{\kappa} &= \bar{\kappa}_1 + \frac{f_2}{3}\bar{\phi}_2 \\ \bar{\mu} &= \bar{\mu}_1 + \frac{f_2}{2}\bar{\psi}_2,\end{aligned}\tag{2.34}$$

où les termes notés ($\bar{\bullet}$) sont des grandeurs complexes, $\bar{\phi}_2$ et $\bar{\psi}_2$ sont fonctions des modules d'élasticité complexes. On remplacera dans les fonctions ϕ_r et ψ_r dans l'annexe B.1.1, les modules élastiques réels par ceux complexes. Les modules complexes de la matrice PA6 sont donnés par :

$$\bar{\kappa}_1 = \kappa'_1 + \imath\kappa''_1 \quad \text{et} \quad \bar{\mu}_1 = \mu'_1 + \imath\mu''_1\tag{2.35}$$

où κ'_1 et κ''_1 sont respectivement les parties réelle (module de conservation) et imaginaire (module de dissipation) du module compressibilité complexe $\bar{\kappa}$. Les parties réelle et imaginaire du module de cisaillement complexe $\bar{\mu}$ sont respectivement μ'_1 et μ''_1 . Le terme \imath tel que $\imath^2 = -1$ est l'unité imaginaire. Les nanoparticules d'argile sont supposées élastiques isotropes de module d'Young $E_2 = E_a$ et de coefficient de Poisson $\nu_2 = \nu_a$.

Pour confirmer la structure morphologique que donne le tableau 2.3, nous faisons une étude de sensibilité en faisant varier le degré d'exfoliation de 0% à 100%. Les résultats de cette étude sont illustrés sur la figure 2.24.

2.4.2 Applications aux nanocomposites PA6/C30B et PA6/CNa⁺

Les propriétés mécaniques de la partie de matrice confinée entre les galeries des feuillets sont supposées égales à celles de la matrice PA6. Le coefficient de Poisson du PA6 est supposé indépendant de la température. Les densités des nanoparticules d'argile et de la matrice PA6 sont les mêmes que précédemment (voir la section 2.2.1.2). Nous utilisons alors les données structurales définies dans le tableau 2.3, confirmées par la figure 2.24, pour la prédiction des

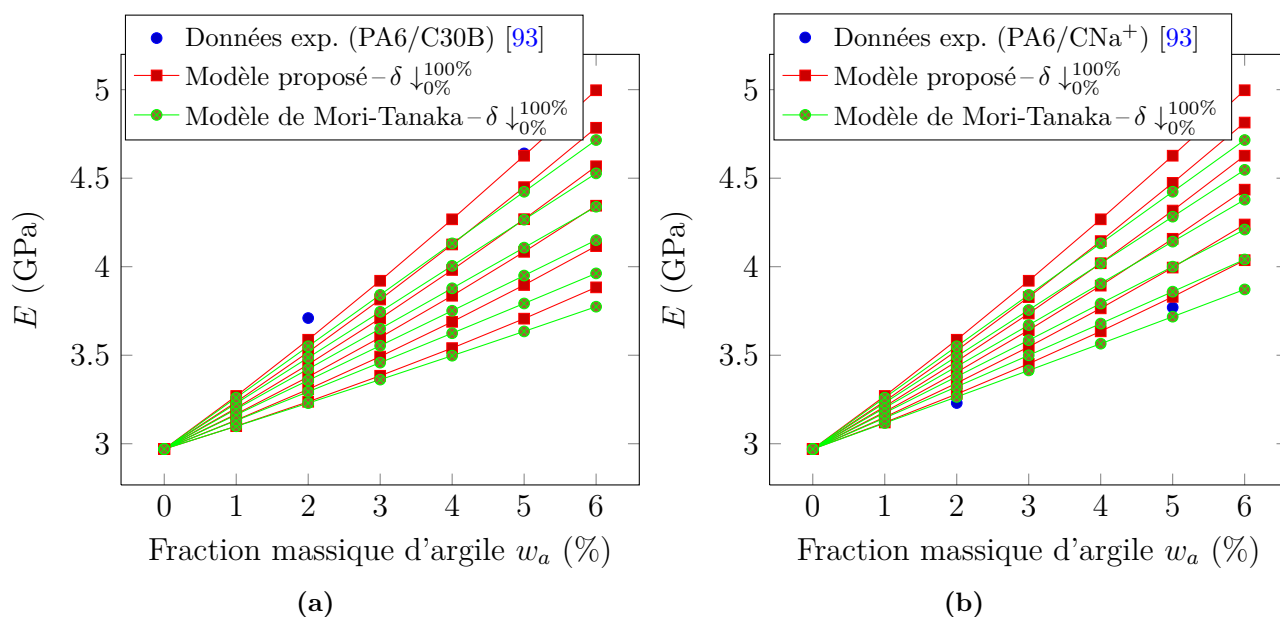


Figure 2.24 – Prédictions du module d’Young effectif E par le modèle proposé et par celui de Mori-Tanaka [160] pour chaque degré d’exfoliation δ (lire 0%, 20%, 40%, 60%, 80%, 100% de bas en haut), comparées aux données expérimentales de Mesbah *et al.* [93] (a) nanocomposites PA6/C30B et (b) nanocomposites PA6/CNa⁺.

données expérimentales en DMA.

Les figures 2.25, 2.26, 2.27 et 2.28 montrent les prédictions du modèle viscoélastique comparées aux données expérimentales des nanocomposites PA6/CNa⁺ et PA6/C30B. Pour les deux systèmes de nanocomposites, le modèle micromécanique en viscoélasticité fournit des prédictions raisonnablement comparables aux données expérimentales. Cependant, les prédictions sont meilleures pour les faibles taux d’argile. Pour le nanocomposite PACNa5, la légère surestimation de la prédiction peut être expliquée par les incertitudes sur les valeurs des paramètres structuraux. La sous-estimation de la prédiction dans le cas du nanocomposite PACB5 peut être attribuée à la non prise en compte de l’interphase (favorisée par la modification organophile de l’argile) dans la modélisation. Dans le cas où l’argile n’est pas modifiée (Cloisite[®] Na⁺), les prédictions sont en meilleur accord avec les données expérimentales.

Bien que les nanoparticules d’argile apparaissent comme le paramètre dominant dans l’amélioration des propriétés des nanocomposites polymère/argile, la partie de la matrice polymère immobilisée semble jouer un rôle supplémentaire dans le mécanisme de renforcement. Ceci est vrai pour les nanocomposites PACB2 et PACB5 dans la région caoutchoutique. Les résultats sur l’analyse et la prédiction des propriétés viscoélastiques des nanocomposites PA6/C30B, présentés dans cette section, mettent en évidence l’existence d’une interphase, dont la prise en compte pourrait corriger les prédictions théoriques en viscoélasticité. Cette phase de matrice

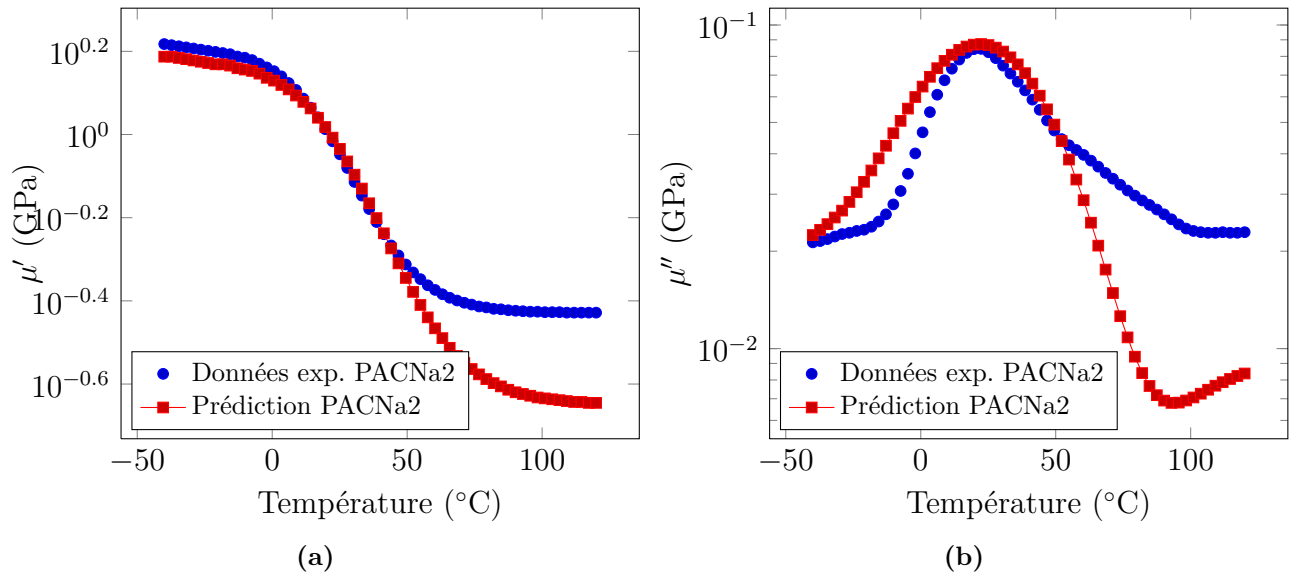


Figure 2.25 – Prédications du module de cisailment complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/CNa⁺ avec 2% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation.

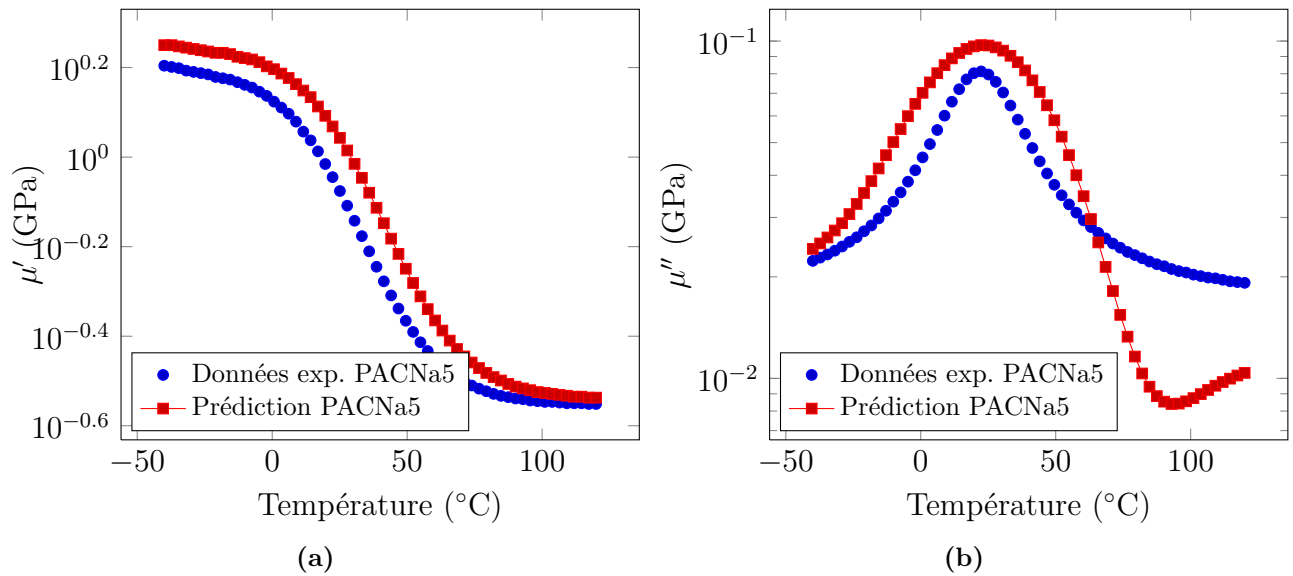


Figure 2.26 – Prédications du module de cisailment complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/CNa⁺ avec 5% de taux d'argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation.

contrainte a des propriétés viscoélastiques différentes de celles de la matrice polymère hors de la zone contrainte. La caractérisation de l'interphase demeure une question importante pour des

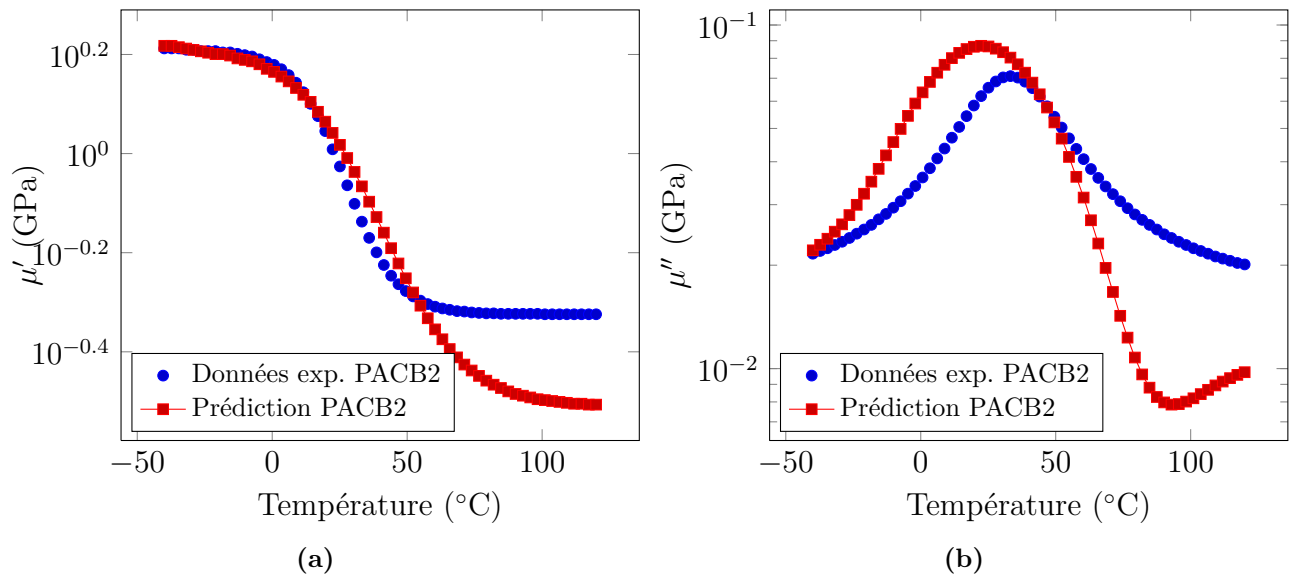


Figure 2.27 – Prédications du module de cisailment complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/C30B avec 2% de taux d’argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation.

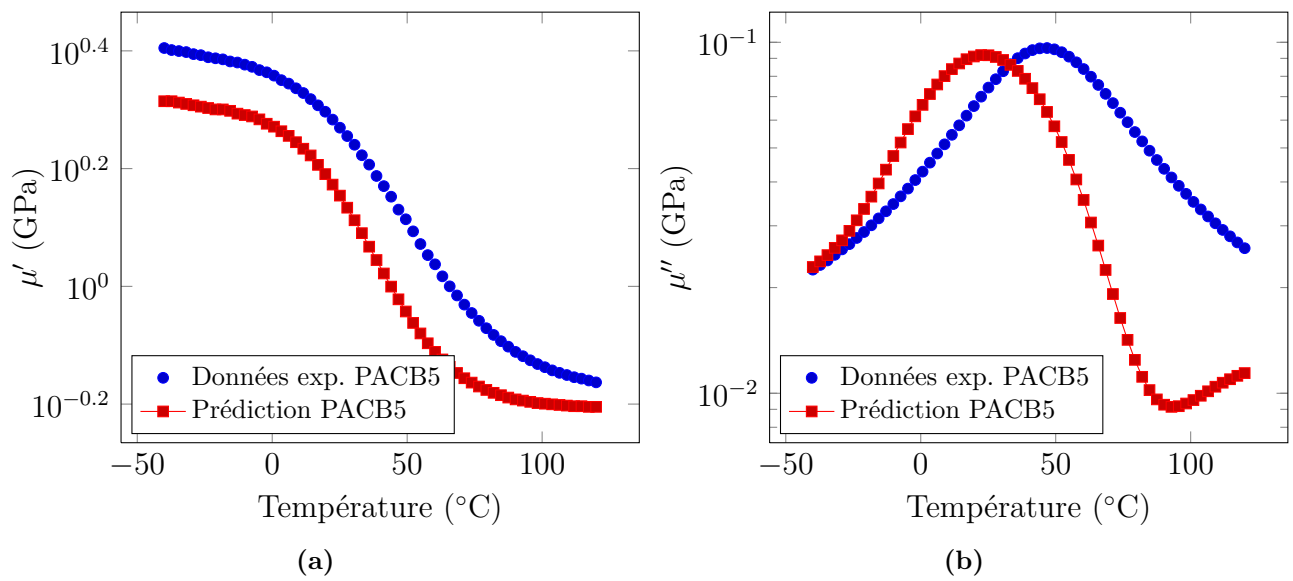


Figure 2.28 – Prédications du module de cisailment complexe par le modèle viscoélastique, comparées aux données expérimentales du nanocomposite PA6/C30B avec 5% de taux d’argile [93] : (a) module de conservation (b) module de dissipation.

études futures et ouvre de nombreuses pistes de réflexion. Ces études pourront être envisagées à des échelles plus petites en utilisant la simulation de dynamique moléculaire.

La structure cristalline des matrices polymères semi-cristallins change avec l'ajout de nanoparticules d'argile. Nous allons dès à présent, introduire dans notre modèle l'évolution de la cristallinité en considérant l'hétérogénéité de ces matrices polymères.

2.5 Contribution de la cristallinité des matrices polymères à l'effet renforçant

Dans cette dernière partie de ce deuxième chapitre, nous allons essayer d'évaluer, mise à part la contribution des nanoparticules d'argile (facteur de forme, délamination, dispersion et orientation), le rôle du changement de la structure cristalline de la matrice polymère dans le mécanisme de renforcement des nanocomposites polymère/argile. Ce changement de cristallinité et de forme de cristaux, en l'occurrence, du cristal α au cristal γ dans le cas particulier du polyamide 6, dû à l'ajout de nanoparticules d'argile a toujours été ignoré dans les tentatives de modélisation du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile. En effet, depuis plus d'une décennie, l'approche micromécanique a été utilisée par différents chercheurs (e.g. [8, 9, 25, 28–31, 89, 93, 123, 160, 161]) pour la compréhension et la prédiction de la relation structure-propriétés des nanocomposites polymère/argile. Bien que les paramètres structuraux des nanoparticules d'argile soient pris en compte, la nature hétérogène des matrices polymères semi-cristallins est ignorée dans leurs modélisations.

Cependant, par le biais des méthodes expérimentales de DSC, de diffraction de rayon X (DRX) et de spectroscopie FTIR (*pour* Fourier Transform InfraRed spectroscopy) appliquées aux nanocomposites PA6/argile, Liu et Breen [88], Miltner *et al.* [94, 95], Sikdar *et al.* [127, 128] et Miri *et al.* [97] ont démontré que l'ajout de nanoparticules d'argile conduit au changement de la structure cristalline et à une variation du taux de cristallinité dans la matrice PA6. Cela se traduirait par une modification des propriétés de la matrice PA6, donc des propriétés effectives du nanocomposite polymère/argile. La modification de la cristallinité du polymère hors galeries des feuillets, due à l'ajout des nanoparticules d'argile modifiée, est aussi mise en évidence par Sikdar *et al.* [125] en utilisant la simulation de DM. Ainsi, une bonne prédiction de la relation structure-propriétés des nanocomposites à matrices polymères semi-cristallins à renforts d'argile, nécessite la prise en compte explicite de l'évolution de la structure cristalline. A notre connaissance, il n'existe pas encore d'études basées sur les approches d'homogénéisation micromécanique prenant en compte la structure cristalline hétérogène de la matrice polymère dans les nanocomposites polymère/argile.

Le PA6 est un polymère semi-cristallin thermoplastique. Sa structure cristalline, composée de différentes formes de cristaux, dépend fortement des conditions d'élaboration notamment du

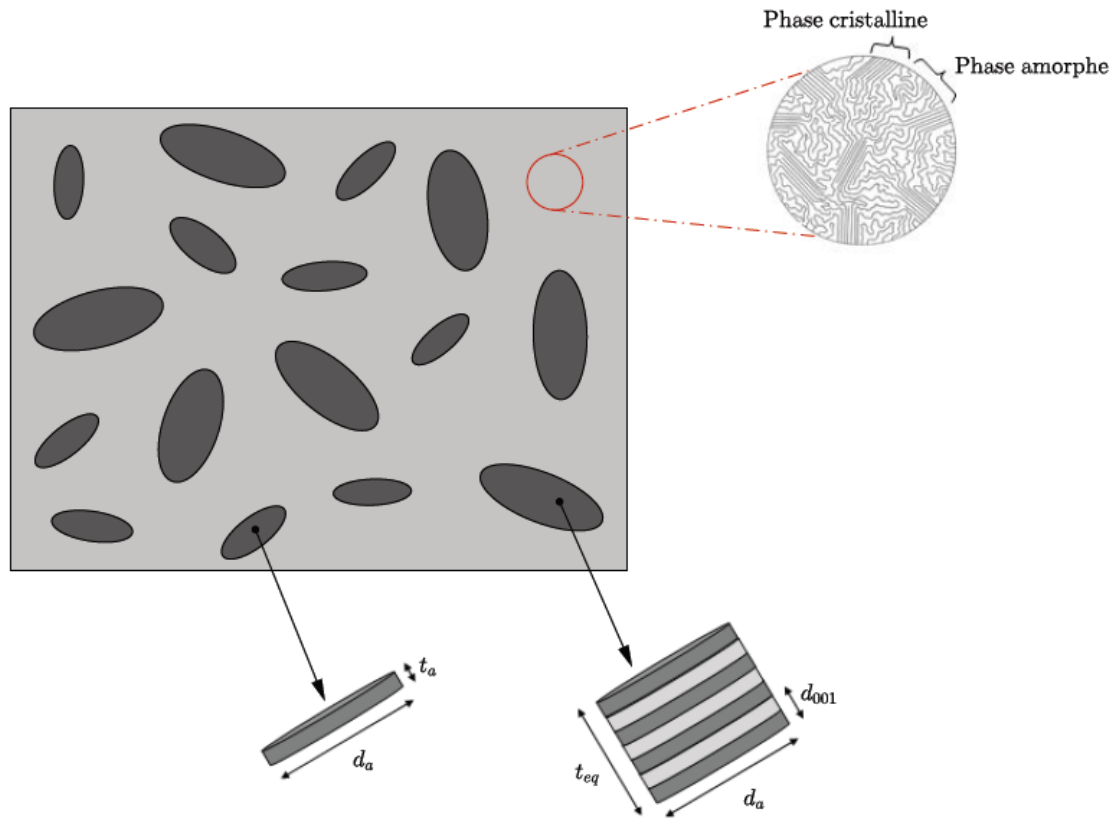


Figure 2.29 – VER de nanocomposite polymère/argile : prise en compte de la structure cristalline hétérogène de la matrice polymère (exemple du PA6).

processus de refroidissement. Il se cristallise le plus souvent en forme de cristal α de symétrie monoclinique (c'est la forme cristalline la plus stable thermodynamiquement). Le cristal α est prédominant par rapport à la forme γ de symétrie pseudo-hexagonale. Dans cette étude, seuls les cristaux α et γ sont considérés. Les tenseurs d'élasticité de ces cristaux ont été calculés par Tashiro et Tadokoro [139] en utilisant la simulation de DM. Nous supposons que le PA6 pur est composé que de la phase amorphe et de la phase cristalline α . La présence de nanoparticules d'argile induit et augmente la formation de la phase γ . Il existe d'autres formes de cristaux telles que γ^* et β moins prédominantes et moins caractérisées dans la littérature. La figure 2.29 montre un VER de nanocomposite polymère/argile avec la prise en compte de la structure hétérogène du polymère (phase amorphe + phases cristallines).

Grâce à la méthode de caractérisation expérimentale DSC, Miltner *et al.* [94, 95] ont mis en évidence la formation de la phase γ autour des feuillettes d'argile dispersés aléatoirement dans la matrice PA6. Nous considérons ici deux types de représentations morphologiques basés sur

les arrangements possibles de la phase γ dans la matrice PA6. Le modèle prend en compte l'évolution du taux de cristallinité et la modification (phase α en phase γ) de la structure cristalline du PA6. Pour les deux représentations morphologiques, la phase amorphe est considérée comme la phase continue (matrice). La première représentation suppose que les nanoparticules d'argile et les cristaux α et γ sont dispersés aléatoirement dans la phase amorphe, on parlera du modèle à phases indépendantes (figure 2.30). Dans la seconde, on considère que les feuillets d'argile sont enrobés par la phase γ : c'est le modèle à interphase (figure 2.31).

Compte tenu de la nature anisotrope des cristaux α et γ du PA6, nous allons utiliser la décomposition de Walpole [159] des tenseurs d'ordre 4 de symétrie monoclinique (voir l'annexe A.2) pour obtenir une formulation plus simple du modèle. La dispersion aléatoire des inclusions, à savoir, les phases cristallines α et γ , et les nanoparticules d'argile dans la phase amorphe (considérée comme matrice), conduit à l'isotropie du nanocomposite qui en résulte. Alors, le tenseur d'élasticité effectif \mathbb{C} peut s'écrire :

$$\mathbb{C} = 3\kappa\mathbb{J} + 2\mu\mathbb{K} \equiv (3\kappa, 2\mu). \quad (2.36)$$

Les propriétés élastiques de la matrice amorphe sont déterminées par le modèle proposé en considérant le polymère comme milieu effectif où le cristal α est la seule inclusion dispersée dans la matrice amorphe (cf. le tableau 2.4).

Les tenseurs d'élasticité des deux phases cristallines α (\mathbb{C}_2) et γ (\mathbb{C}_3) de symétrie monoclinique sont donnés dans les travaux de Tashiro et Tadokoro [139].

$$\mathbb{C}_2 = \begin{pmatrix} 12.44 & 2.68 & 2.00 & 0 & 0 & 4.40 \\ 2.68 & 5.20 & 0.75 & 0 & 0 & 0.82 \\ 2.00 & 0.75 & 312.33 & 0 & 0 & 0.06 \\ 0 & 0 & 0 & 2.33 & -0.39 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.39 & 0.95 & 0 \\ 4.40 & 0.82 & 0.06 & 0 & 0 & 3.65 \end{pmatrix} \text{ (GPa)} \quad (2.37)$$

$$\mathbb{C}_3 = \begin{pmatrix} 5.27 & 1.77 & 0.80 & 0 & 0 & -0.96 \\ 1.77 & 17.52 & 4.47 & 0 & 0 & 0.67 \\ 0.80 & 4.47 & 54.96 & 0 & 0 & -0.44 \\ 0 & 0 & 0 & 4.44 & -0.63 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.63 & 2.35 & 0 \\ -0.96 & 0.67 & -0.44 & 0 & 0 & 2.75 \end{pmatrix} \text{ (GPa)} \quad (2.38)$$

2.5.1 Modèle à phases indépendantes

Dans ce premier cas, nous considérons les cristaux α et γ ainsi que les nanoparticules d'argile dispersés aléatoirement dans la matrice amorphe. Pour simplifier les choses, nous supposons

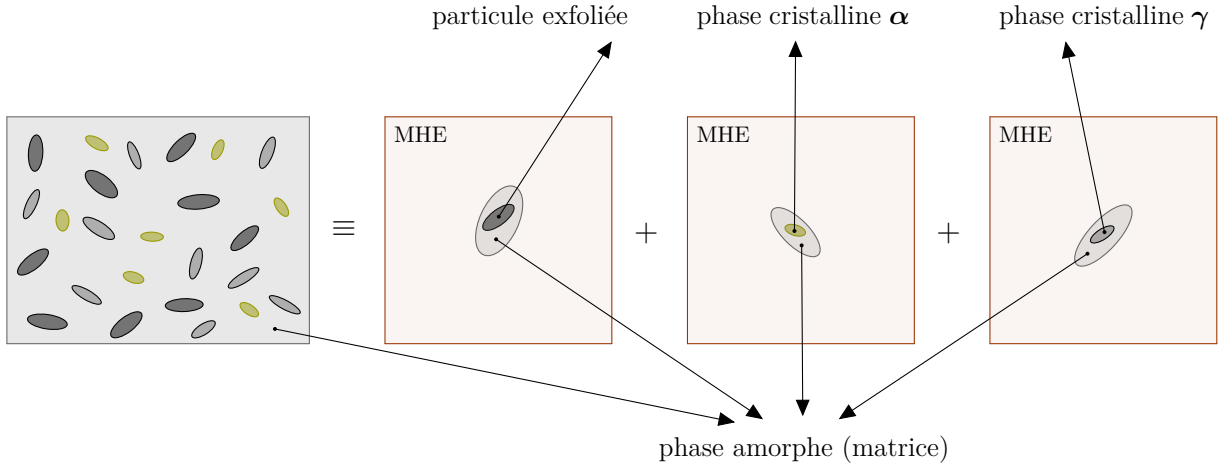


Figure 2.30 – Modèle à phases indépendantes : VER de nanocomposites PA6/argile avec la prise en compte de la structure cristalline hétérogène du PA6. Microstructure constituée des phases cristallines α et γ , et de nanoparticules d'argile exfoliées, toutes dispersées aléatoirement dans la phase amorphe.

dans un premier temps, une complète exfoliation des feuillets d'argile. Dans un second temps, une étude de sensibilité est faite en considérant qu'aux taux d'argile élevés, il y a possibilité d'intercalation des feuillets d'argile⁸.

La formulation du modèle est basée sur la théorie développée plus haut à la section 2.1, mais sa particularité est la considération des cristaux de symétrie monoclinique. En appliquant la décomposition de Walpole [159] des tenseurs d'ordre 4 de symétrie monoclinique, nous obtenons une forme plus simple du modèle proposé. Cette forme simple peut être résolue comme un système d'équations à 2 inconnues κ et μ .

$$\begin{aligned} \kappa &= \kappa_1 + \sum_{r=2}^4 \frac{f_r}{3} \phi_r \\ \mu &= \mu_1 + \sum_{r=2}^4 \frac{f_r}{2} \psi_r \end{aligned} \tag{2.39}$$

Les termes ϕ_r et ψ_r sont exprimés en fonction du facteur de forme, des modules d'élasticité de chaque phase et ceux effectifs κ et μ (voir l'annexe B.1.2). f_r est la fraction volumique de la

8. Compte tenu des nombreux paramètres à intégrer dans ces modèles, la coexistence des deux types de morphologie (voir section 2.3) est mise de côté par souci de simplicité.

phase r ($r = 2, \dots, 4$) (voir l'annexe B.2). La matrice amorphe est isotrope de tenseur d'élasticité \mathbb{C}_1 tel que :

$$\mathbb{C}_1 = 3\kappa_1\mathbb{J} + 2\mu_1\mathbb{K} \equiv (3\kappa_1, 2\mu_1). \quad (2.40)$$

Le feuillet d'argile est supposé isotrope de tenseur d'élasticité noté \mathbb{C}_4 tel que :

$$\mathbb{C}_4 = 3\kappa_4\mathbb{J} + 2\mu_4\mathbb{K} \equiv (3\kappa_4, 2\mu_4). \quad (2.41)$$

Dans le cas de l'intercalation, la quatrième phase est la particule équivalente de modules effectifs et paramètres structuraux calculés comme précédemment (voir les équations (2.20), (2.21), (2.22), (2.23) et (2.24) de la section 2.1.2.2).

2.5.2 Modèle à interphase

Dans cette représentation morphologique, nous supposons que la phase γ (comme mise en évidence par Miltner *et al.* [94, 95]) constitue l'interphase entre la matrice amorphe et les nanoparticules d'argile (voir la figure 2.31) et que la phase α est dispersée dans la matrice amorphe. Le concept du *composite sandwich* est adopté, encore une fois, pour modéliser la nanoparticule d'argile enrobée par la phase γ . Le VER est alors composé de 2 types d'inclusions, la phase α et de la particule équivalente (*composite sandwich*) de tenseurs d'élasticité respectifs \mathbb{C}_2 (Eq. (2.37)) et \mathbb{C}_3 . Le tenseur \mathbb{C}_3 est déterminé avec une loi de mélange classique (Eq. (2.43)) de type Voigt-Reuss-Hill (VRH).

$$\kappa = \kappa_1 + \sum_{r=2}^3 \frac{f_r}{3} \phi_r, \quad (2.42)$$

$$\mu = \mu_1 + \sum_{r=2}^3 \frac{f_r}{2} \psi_r,$$

$$\mathbb{C}_3 = \frac{1}{2}(\mathbb{C}_V + \mathbb{C}_R), \quad (2.43)$$

avec

$$\mathbb{C}_V = f_3^* \mathbb{C}_3^* + f_4^* \mathbb{C}_4^*, \quad \mathbb{C}_R^{-1} = f_3^* \mathbb{C}_3^{*-1} + f_4^* \mathbb{C}_4^{*-1}, \quad (2.44)$$

où \mathbb{C}_3^* et \mathbb{C}_4^* (f_3^* et f_4^*) représentent respectivement les tenseurs d'élasticité (les fractions volumiques) de la phase γ et des nanoparticule d'argile dans la particule équivalente.

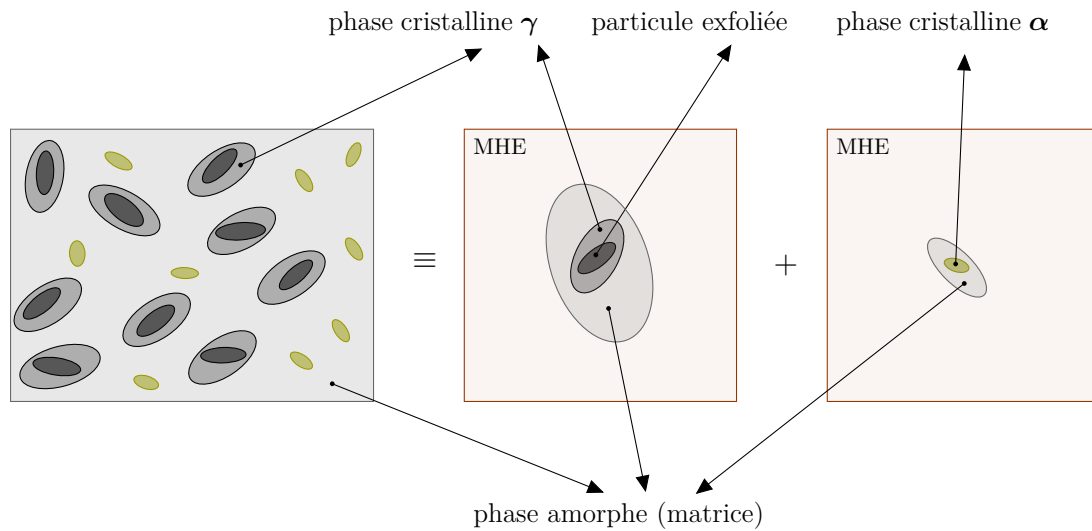


Figure 2.31 – Modèle à interphase : VER de nanocomposites PA6/argile avec la prise en compte de la structure cristalline hétérogène du PA6. Microstructure constituée de la phase cristalline α et de feuillets d’argile enrobés par la phase γ , tous dispersés aléatoirement dans la phase amorphe.

2.5.3 Résultats et discussion

Les propriétés élastiques des nanoparticules d’argile E_a et ν_a sont les mêmes que précédemment, avec un facteur de forme $\alpha = 1/200$. Les propriétés élastiques de la phase amorphe sont données, en fonction du facteur de forme du cristal α , dans le tableau 2.4. Les cristaux α et γ sont supposés sphéroïdales oblates. Compte tenu de l’absence de données en notre possession concernant le facteur de forme des cristaux, nous avons proposé une étude de sensibilité pour la détermination des propriétés élastiques de la phase amorphe (module d’Young E_{am} et coefficient de Poisson ν_{am}). Les données expérimentales utilisées sont celles du PA6/20A-S (figure 2.9b) complétées par des essais supplémentaires à 10%, 15% et 20% de taux d’argile.

Le module d’Young E_{am} et le coefficient de Poisson ν_{am} de la phase amorphe évoluent très légèrement en fonction du facteur de forme du cristal α . Pour la prédiction des propriétés élastiques effectives, la valeur du facteur de forme du cristal α choisie est égale 1/1000. Ainsi, les modules élastiques de la matrice amorphe correspondants sont $E_1 = E_{am} = 1.60455$ GPa et $\nu_1 = \nu_{am} = 0.448612$. Ils sont supposés constants quels que soient le taux d’argile et l’évolution de la cristallinité.

La figure 2.32a montre l’évolution des taux de cristallinité des deux phases cristallines en fonction de la fraction massique d’argile. Le taux de cristallinité de chaque phase est déterminé

Facteur de forme	Module d'Young E_{am}	Coefficient de Poisson ν_{am}
1/10	2.08325	0.436
8/100	2.02829	0.437247
6/100	1.9594	0.438912
4/100	1.87114	0.441177
2/100	1.75473	0.444333
1/100	1.68168	0.446389
1/1000	1.60455	0.448612

Tableau 2.4 – Propriétés élastiques E_{am} et ν_{am} de la matrice amorphe, pour chaque valeur du facteur de forme du cristal α .

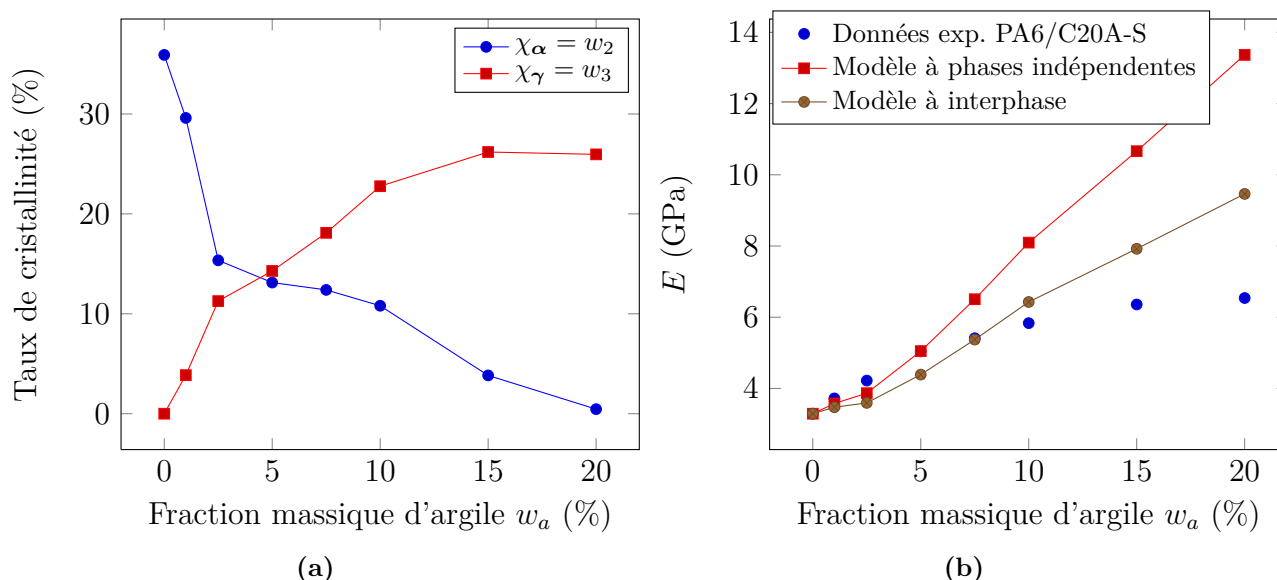


Figure 2.32 – Cristallinité et prédictions des modèles : (a) les taux de cristallinité massiques χ_α et χ_γ ($\chi_c = \chi_\alpha + \chi_\gamma$) et (b) prédictions du module d'Young effectif E par les deux modèles, comparées à nos données expérimentales du PA6/C20A sec (PA6/C20A-S).

en utilisant les données expérimentales de DSC et de FTIR (voir l'annexe B.2.2). On remarque une diminution de la cristallinité globale avec l'augmentation du taux d'argile. La proportion du cristal α diminue au profit du cristal γ et tend vers 0% lorsque le taux d'argile est de 20%. Ces résultats confirment l'idée selon laquelle l'ajout de nanoparticules d'argile modifie la structure cristalline du polymère semi-cristallin.

La figure 2.32b présente les prédictions des modèles relatifs aux deux représentations morphologiques (figures 2.30 et 2.31) en considérant une exfoliation complète des feuillets d'argile. Les prédictions des deux modèles intégrant l'hétérogénéité du polymère sont comparables aux

données expérimentales. On remarque une déviation des modèles aux taux d'argile élevés, après environ les 7.5% pour le modèle à interphase et 5% pour le modèle à phases indépendantes. Cette déviation du modèle par rapport aux données expérimentales est toujours justifiée par le fait que l'hypothèse d'une complète exfoliation n'est plus vérifiée quand la fraction massique de particules d'argile augmente. Elle est constatée précédemment avec le modèle de l'équation (2.16) vers les 5% de taux d'argile.

Le modèle à interphase n'est fonction d'aucun paramètre ajustable à part le facteur de forme des cristaux. La fraction volumique de l'interphase c'est-à-dire de la phase γ est donnée par le taux de cristallinité (voir la figure 2.32a). Les prédictions de ce modèle intégrant le concept de la région contrainte, nous permet de reproduire, relativement mieux, l'allure des données expérimentales. Le modèle à interphase (Eq. (2.42)) diverge moins par rapport au modèle à phases indépendantes (Eq. (2.39)). On constate que la courbe du modèle à interphase est complètement en-dessous de celle du modèle à phases indépendantes. Ces observations ne sont pas conformes à celles de la figure 2.13 ; car d'après cette figure, l'étude de sensibilité de la valeur de l'épaisseur e de l'interphase, montre que le module effectif est élevé lorsqu'on prend en compte une interphase plus rigide que la matrice. Cependant, personne n'a su prouver jusqu'alors la rigidité de cette interphase par rapport à la matrice, même si l'interphase est caractérisée par une réduction de mobilité des chaînes moléculaires.

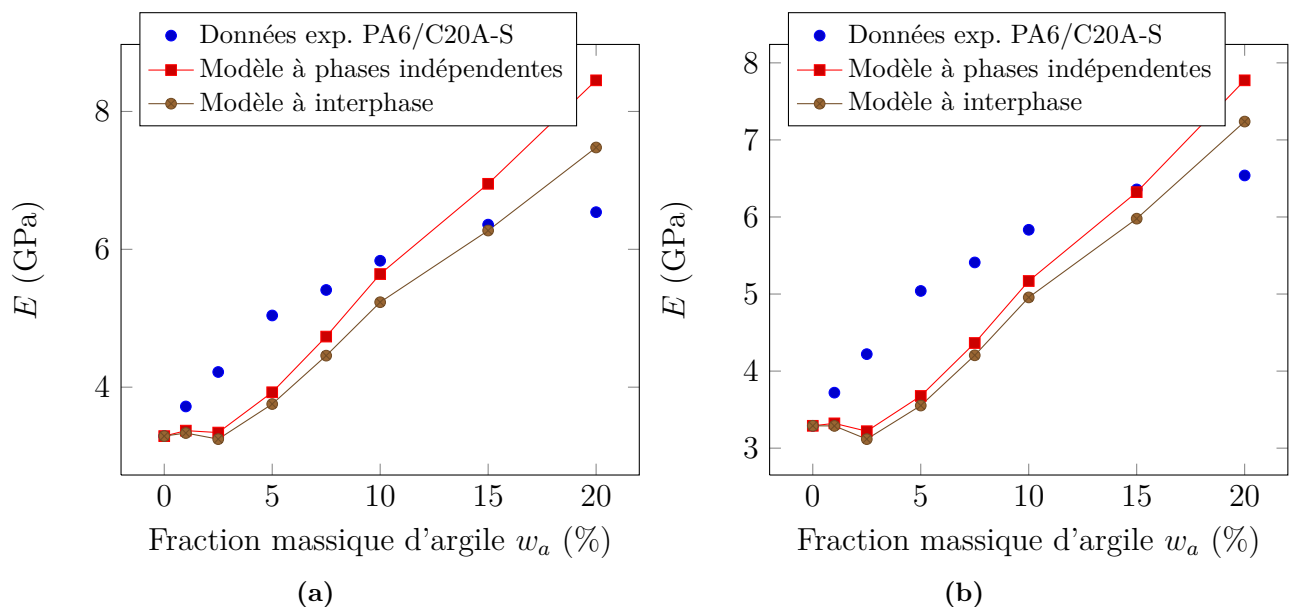


Figure 2.33 – Prédications du module d'Young effectif E par les deux modèles, comparées à nos données expérimentales du PA6/C20A sec (PA6/C20A-S) : (a) $N_a = 3$, $d_{001} = 3$ nm et (b) $N_a = 7$, $d_{001} = 3$ nm.

L'idée primaire et essentielle de ces deux modèles est de prendre en compte l'évolution de la cristallinité dans la modélisation. Les paramètres d'entrées de ces modèles tels que les facteurs de forme des cristaux (considérés ici comme des sphéroïdes oblates, mais, qui en réalité sont des ellipsoïdes) et les modules élastiques de la matrice amorphe déterminés par une méthode inverse sont incertains. Ainsi, ne disposant pas de résultats probants sur les facteurs de forme des cristaux, nous pouvons conclure que le modèle à interphase reproduit relativement mieux les données expérimentales.

Aux taux d'argile élevés, l'incapacité du modèle à reproduire les données expérimentales est expliquée par l'existence de piles intercalées. Une étude de sensibilité par rapport à N_a et d_{001} est présentée à la figure 2.33 pour essayer de reproduire les données.

2.6 Synthèse

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté nos tentatives de modélisation entreprises dans le cadre de l'étude des nanocomposites polymère/argile. Nous avons proposé des modèles micromécaniques, tous basés sur l'approche d'homogénéisation auto-cohérente. Ces modèles prennent en compte en premier lieu, les paramètres structuraux des nanoparticules d'argile et l'interphase ; ensuite l'idée de la coexistence des deux particules exfoliée et intercalée ; et enfin l'évolution de la structure cristalline due à l'ajout des nanoparticules d'argile. Du point de vue du comportement viscoélastique linéaire, une version du modèle a été construite en utilisant le principe de correspondance de Mandel [91]. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales.

La complexité dans la modélisation des nanocomposites à renforts de feuillets d'argile réside dans le fait que la microstructure n'est pas maîtrisée, comparée aux renforts sphériques où la seule difficulté est l'effet de percolation. La maîtrise du mécanisme de délamination des feuillets d'argile et la bonne caractérisation de la zone de matrice contrainte (interphase), défis que cherchent à relever les expérimentateurs, faciliteraient la tâche aux modélisateurs.

Les modèles micromécaniques proposés dans ce travail sont rigoureux, mais tant que la zone d'ombre sur la microstructure des nanocomposites polymère/argile n'est pas éclairée et que des informations supplémentaires ne sont pas fournies pour la construction d'un volume élémentaire plus représentatif de cette microstructure, les prédictions des propriétés mécaniques de ces nanomatériaux resteront à l'état primaire et basées sur des paramètres ajustables.

Une autre manière de voir les choses est d'aller chercher l'information à l'échelle même des nanoparticules pour remonter aux propriétés effectives. Ce qui nous éviterait des tentatives de

modélisation de type ajustement avec des paramètres loin d'être précis. Ainsi, par le biais de la simulation de dynamique moléculaire, nous essaierons, dans le troisième chapitre, de déterminer les propriétés physiques et structurales de la montmorillonite, de fournir des informations sur les interactions entre les différents constituants du nanocomposite polymère/argile (argile, modifiant organique et polymère) et aussi d'estimer ses propriétés mécaniques.

Simulation de dynamique moléculaire : vers une meilleure compréhension de la physique dans les nanocomposites polymère/argile

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans les nanocomposites polymère/argile (l'arrangement de la structure moléculaire dans l'espace interfoliaire, les interactions entre les différents constituants, etc) est très importante pour un meilleur contrôle de leurs propriétés physiques ; ceci dans le but de concevoir des matériaux sur « mesure » possédant des propriétés exceptionnelles adaptées à des applications bien définies.

La simulation de dynamique moléculaire (DM) serait, compte tenu de son approche atomistique de la matière, l'outil de recherche le plus adéquat pour l'étude et la compréhension de ces phénomènes physiques. Elle peut nous permettre de fournir des informations précieuses sur les mécanismes d'améliorations de propriétés observées dans les nanocomposites polymères, et de maîtriser ainsi les applications technologiques faisant intervenir ces nanomatériaux.

Par le biais de la simulation de DM, quelques travaux ont été menés par différents chercheurs pour caractériser la structure moléculaire (la distance basale, l'arrangement des chaînes moléculaires dans l'espace interfoliaire, la modification de la cristallinité dans la matrice polymère, etc.) et pour évaluer les interactions moléculaires entre les différents constituants du nanocomposite polymère/argile (e.g. [10, 46, 47, 71, 73, 99, 109, 124–126, 128, 129, 137, 140, 172–176]).

Zeng *et al.* [172–176] ont focalisé leurs études sur l'influence de la capacité d'échange cationique (CEC), de la longueur et du groupe fonctionnel des chaînes alkyles des modifiants organiques sur la distance basale et sur l'arrangement des chaînes moléculaires dans les galeries des feuillets. Ils ont montré que les chaînes alkyles, plus exactement les groupes fonctionnels,

adoptent un arrangement en couches dans l'espace interfoliaire, et sont parallèles à la surface des feuillets d'argile. Ils ont prouvé que la distance basale augmente quand la valeur du CEC ou la longueur des chaînes alkyles augmente.

Tanaka et Goettler [137] ont utilisé la simulation de DM, pour estimer l'énergie d'interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6,6/argile dans le cas d'une structure exfoliée.

Sikdar *et al.* [125, 126] ont mis en évidence le fait que dans un nanocomposite polymère/argile, le modifiant organique et le polymère présentent de fortes interactions attractives avec la nanoparticule d'argile, et d'importantes interactions attractives/répulsives entre eux-mêmes. Ils ont montré que les modifiants organiques favorisent l'interaction entre le polymère et l'argile, et perturbent ainsi la structure cristalline du polymère. Cette modification de la structure cristalline affecte les propriétés physiques et mécaniques du nanocomposite [125–129].

Fu et Heinz [45] ont étudié l'influence de la CEC, du groupe fonctionnel et de la longueur des chaînes alkyles du modifiant organique sur l'énergie de clivage et sur la distance basale de la montmorillonite. L'énergie de clivage totale est élevée quand la valeur de la CEC ou la longueur des chaînes augmente.

Le tenseur d'élasticité est une propriété importante d'un matériau. Peu de travaux ont été menés dans le but d'estimer cette grandeur pour les nanocomposites à matrice polymère en utilisant la simulation de DM.

Récemment, Xu *et al.* [166] ont calculé le module d'Young dans le cas d'une structure complètement exfoliée et d'une structure partiellement intercalée/exfoliée de nanocomposite polymère/argile. Ces auteurs n'ont déterminé que les modules d'Young longitudinal et transversaux des systèmes étudiés. Cependant, à notre connaissance, les propriétés thermodynamiques et mécaniques de la montmorillonite modifiée et du nanocomposite polymère/argile n'ont pas été complètement étudiées à ce jour. La détermination du tenseur d'élasticité de la particule intercalée ou exfoliée est nécessaire pour prendre en compte sa structure anisotrope dans la prédiction du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile.

Par ailleurs, les modifiants organiques alkylammoniums tels que le dimethyl, dihydrogenated tallow, quaternary ammonium (2M2HT) utilisé pour l'obtention de la Cloisite[®] 20A (C20A), et le methyl, tallow bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (MT2EtOH) utilisé pour la synthèse de la Cloisite[®] 30B (C30B), n'ont fait l'objet que de très peu de travaux par la simulation de DM dans la littérature. Cependant, ils sont les plus utilisés dans l'élaboration des nanocomposites polymère/argile.

Dans ce chapitre, nous allons présenter notre méthode de simulation de DM ainsi que quelques résultats importants obtenus.

Tout d’abord, les propriétés structurales et thermodynamiques de la montmorillonite modifiée par le MT2EtOH (que nous notons OMMT) seront prédites pour deux différentes valeurs de la CEC (68 meq/100g et 91 meq/100g). L’influence de la CEC sur ces propriétés sera évaluée. Les résultats trouvés sur la distance basale et la densité seront comparés aux données expérimentales issues de la littérature [133] (voir le tableau 2.1). Nous allons analyser aussi l’arrangement des chaînes alkyles dans l’espace interfoliaire.

Ensuite, la OMMT dont la CEC est égale à 91 meq/100g (notons le C30B) sera utilisée pour construire le modèle moléculaire du nanocomposite PA6/argile en considérant le cas de la structure intercalée. Compte tenu de l’absence d’information sur la polymérisation du polymère dans l’espace interfoliaire, deux modèles moléculaires du nanocomposite PA6/argile seront construits en fonction du nombre de monomères. L’influence du nombre de monomères sur la distance basale, le module de compressibilité et la densité du modèle moléculaire sera évaluée. Une étude des interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/argile sera faite.

Enfin, les constantes élastiques du nanocomposite PA6/argile seront calculées dans l’ensemble thermodynamique $N\underline{\sigma}T$ (voir la section 1.2.2.2) dans le cas de la structure intercalée. Ces constantes seront déterminées via la méthode de fluctuation du tenseur des déformations (voir l’annexe C.3.5) proposée par Parrinello et Rahman [108].

3.1 La montmorillonite et les chaînes moléculaires

L’argile de type montmorillonite (MMT), en l’occurrence la sodium montmorillonite (notée Na-MMT dans laquelle les cations sodium (Na^+) sont les seules espèces ioniques présentes dans l’espace interfoliaire), est habituellement utilisée dans la synthèse de nanocomposites polymère/argile pour sa capacité de gonflement, sa large surface spécifique et sa capacité d’échange cationique (CEC) avec des espèces ioniques en solution. Ces espèces chimiques sont captées par l’argile pour compenser le déficit de charges dû aux substitutions isomorphiques. La composition chimique de la cellule unitaire de Na-MMT séchée est donnée par la formule : $\text{Na}_z\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Si}_{8-y}\text{Al}_y\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ où x et y (avec $y \ll x$ et $z = x + y$) représentent les degrés de substitution des atomes Al et Si respectivement dans la couche octaédrique et dans les couches tétraédriques.

La configuration idéale d’une cellule unitaire d’un feuillet de MMT (c’est-à-dire qu’il n’y a aucune substitution isomorphique dans le feuillet), de symétrie cristalline supposée orthorhombique ($\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$ et $l_a \neq l_b \neq l_c$, avec \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} les vecteurs unitaires de la boîte de simulation coïncidant respectivement avec les axes cartésiens \underline{x}_1 , \underline{x}_2 et \underline{x}_3) et de dimensions

$l_a = 5.28 \text{ \AA}$, $l_b = 9.14 \text{ \AA}$, $l_c = 6.56 \text{ \AA}$, est construite avec le module **Buld Crystals** du logiciel **Materials Studio 4.3** de **Accelrys®**, Inc. [2]. Les positions atomiques sont obtenues à partir des travaux de Skipper *et al.* [130]. Nous tenons à rappeler que la montmorillonite appartient naturellement au système cristallin monoclinique ($\hat{\alpha} = \hat{\gamma} = 90^\circ$, $\hat{\beta} \neq 90^\circ$ et $l_a \neq l_b \neq l_c$).

Les charges et les paramètres des potentiels d'interactions atomiques sont obtenus à partir du champ de force **CLAYFF** développé par Cygan *et al.* [35]. Le champ de force **CLAYFF** traite toutes les interactions atomiques dans la MMT comme non-liées, ce qui le diffère du champ de force **CHARMM** développé par Foloppe *et al.* [41] et adapté pour la MMT par Katti *et al.* [72]. Les paramètres et charges atomiques du champ de force **CHARMM** sont utilisés pour le modifiant organique (MT2EtOH) et le polymère (PA6) par le biais du code **DL_FIELD** développé par Yong [168]. Les chaînes alkylammoniums sont construites avec le module **Fragment Browser** et les chaînes polymères sont obtenues via le module **Buld Polymers** de **Materials Studio 4.3**. Par souci de simplicité, la chaîne alkyle (aliphatique) Tallow¹ (voir le tableau 2.1) connectée au groupe fonctionnel amine dans le modifiant organique est supposée composer que de 18 atomes de carbone c'est-à-dire de 100% de C₁₈.

Type d'atome	Charge (e)	Masse (u)	Elément chimique
Si	2.10	28.0860	Si
Al	1.575	26.9820	Si
Mg	1.36	24.3050	Mg
OB	-1.05	15.9994	O
OBs	-1.18085	15.9994	O
OH	-0.95	15.9994	O
OHs	-1.0808	15.9994	O
HO	0.425	1.00797	H

Tableau 3.1 – Types d'atomes, charges partielles et masses atomiques extraits du champ de force **CLAYFF** [35] pour la MMT. OB désigne les atomes d'oxygène dans la liaison Si – O – Si ou Al – O – Si ou Al – O – Al, OBs correspond aux atomes d'oxygène dans les sites de substitutions (e.g. Al – O – Mg), OH, OHs correspondent respectivement aux atomes d'oxygène dans les liaisons Al – O – H et Mg – O – H et HO correspond aux atomes d'hydrogène dans les liaisons hydroxyles c'est-à-dire O – H.

Après construction, les chaînes moléculaires (modifiant organique et polymère) sont minimisées avec le module **Discover** de **Materials Studio 4.3** avant d'être assemblées avec la MMT. Les types d'atomes, les charges partielles et les masses atomiques utilisés dans nos simulations de DM sont regroupés dans les tableaux 3.1² pour la MMT, et 3.2 pour le modifiant et le po-

1. Tallow = $\sim 65\% \text{ C}_{18}$; $\sim 30\% \text{ C}_{16}$; $\sim 5\% \text{ C}_{14}$

2. e est la charge d'un proton (charge élémentaire) égale à $1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$ et u est l'unité de masse atomique $1 \text{ u} = 1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$.

lymère. La structure chimique et la charge partielle de chaque atome des chaînes moléculaires (modifiant organique et polymère) sont présentées sur les figures 3.1 et 3.2.

Type d'atome	Charge (e)	Masse (u)	Elément chimique
Chaînes alkylammoniums			
nt	-0.60	14.0067	N
c_l4	-0.35	12.011	C
hl	0.25	1.00797	H
c_l2	-0.10, 0.05, -0.18	12.011	C
h_l2	0.09	1.00797	H
oh	-0.66	15.9994	O
ho	0.43	1.00797	H
c_l3	-0.27	12.011	C
h_l3	0.09	1.00797	H
Chaînes polymères			
n1	-0.64	14.0067	N
n2	-0.47	14.0067	N
c2	-0.18, -0.02	12.011	C
c3	-0.27	12.011	C
c6	0.55	12.011	C
c7	0.51	12.011	C
oc2	-0.51, -0.55	15.9994	O
h1	0.09	1.00797	H
hn	0.32, 0.31	1.00797	H

Tableau 3.2 – Types d'atomes, charges partielles et masses atomiques extraits du champ de force CHARMM [41] pour le modifiant organique et le polymère. Les types d'atomes possédant 2 ou 3 charges partielles dépendent de l'endroit où ils se trouvent sur les chaînes moléculaires. Les figures 3.1 et 3.2 peuvent aider le lecteur à faire la correspondance entre les éléments chimiques et les types d'atomes dans le tableau 3.2.

3.2 Etude de la montmorillonite modifiée (OMMT)

3.2.1 Construction des modèles de OMMT

La substitution de l'atome d'aluminium (Al) par l'atome de magnésium (Mg) dans la couche octaédrique est faite en prenant $x = 0.5$ et $x = 0.67$ ($y = 0$) équivalant respectivement aux CEC 68 meq/100g et 91 meq/100g. Ainsi, deux modèles de OMMT sont construits basés sur la valeur de x :

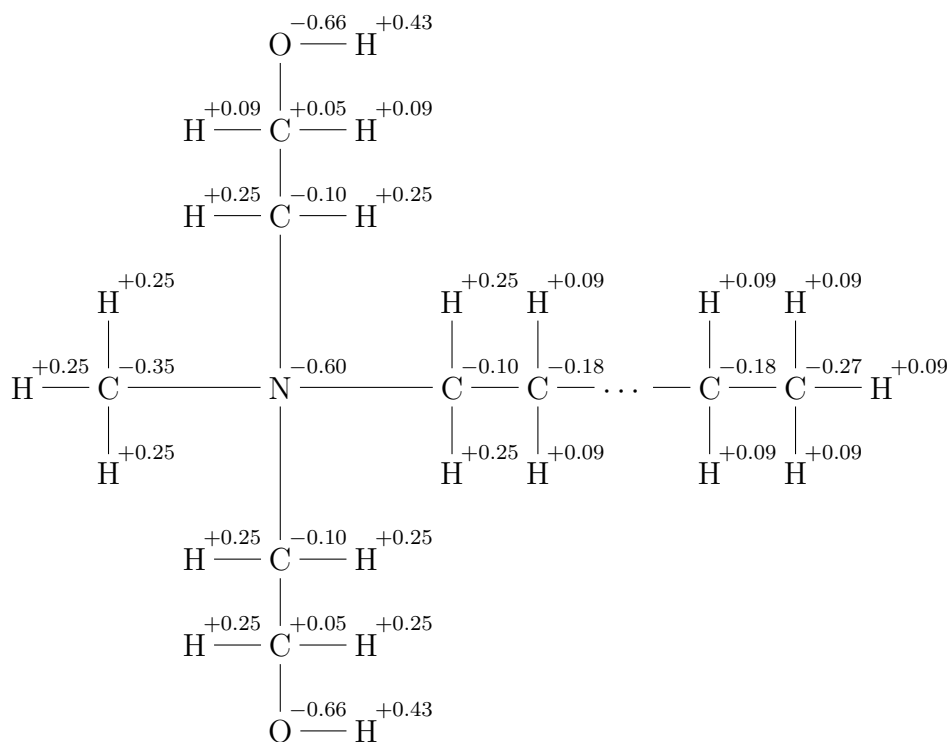


Figure 3.1 – Structure chimique et charge partielle des différents atomes d’une chaîne alkylammonium du modifiant organique MT2EtOH.

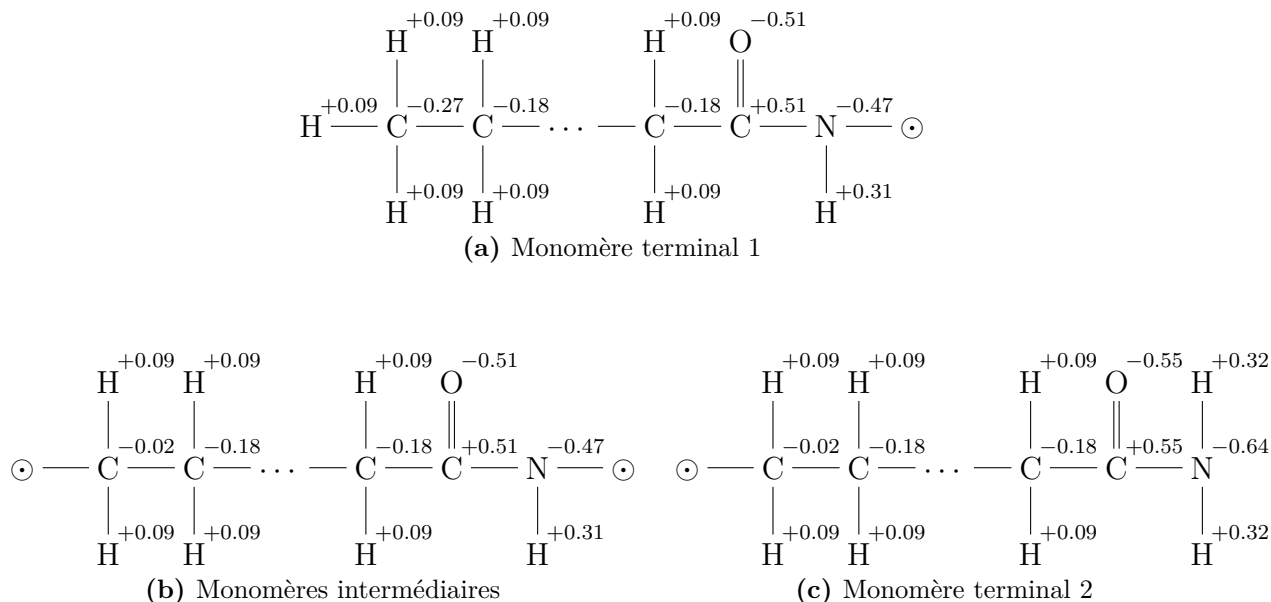


Figure 3.2 – Structure chimique et charge partielle des différents atomes d’une chaîne de polyamide 6 : (a) le monomère terminal 1, (b) les monomères intermédiaires et (c) le monomère terminal 2. Le symbole \odot signifie le point de jonction des différents monomères.

- $\text{Na}_{0.5}\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour $\text{CEC} = 68 \text{ meq}/100\text{g}$
- $\text{Na}_{0.67}\text{Al}_{3.33}\text{Mg}_{0.67}\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour $\text{CEC} = 91 \text{ meq}/100\text{g}$

Chaque cellule unitaire de la Na-MMT est dupliquée respectivement en 6 et en 3 dans les directions \underline{x}_1 et \underline{x}_2 pour former chaque super cellule périodique de OMMT. Elle contient donc 18 cellules unitaires au total pour chaque feuillet. La dimension de la boîte de simulation des modèles de OMMT suivant \underline{x}_3 est souvent choisie égale à la distance basale (d_{001}) d'une argile Na-MMT hydratée. Cette distance est comprise entre 9.6 et 19.6 Å correspondant à une quantité de molécules d'eau de 0 à 30% [124]. Zeng *et al.* [172–176] ont choisi cette valeur proche de celle obtenue expérimentalement par diffraction de rayon X (DRX) pour réduire le temps de simulation.

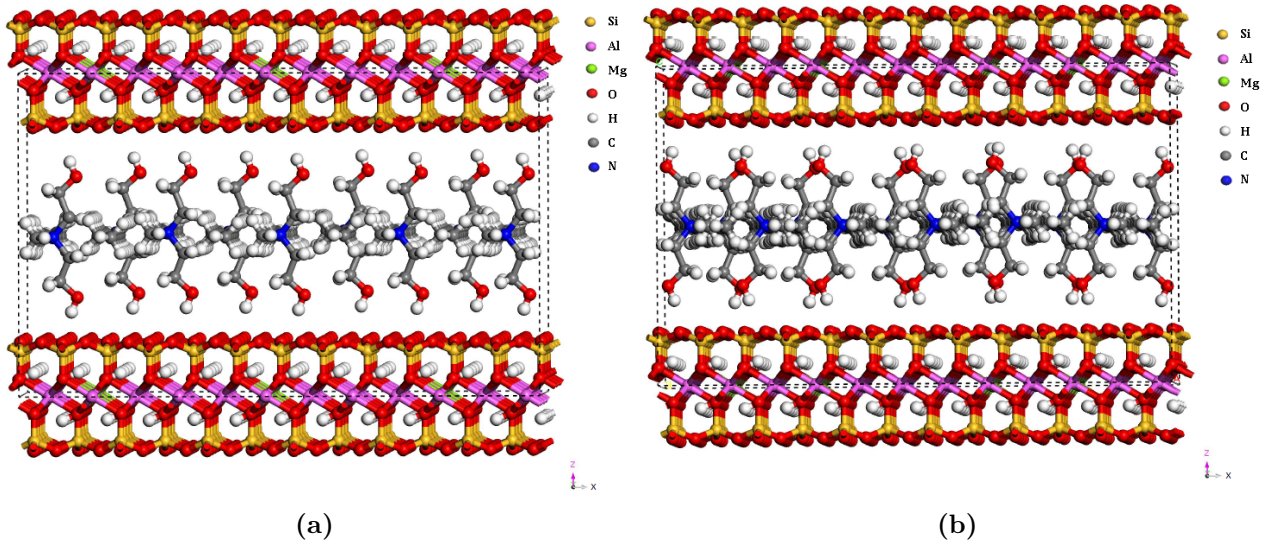


Figure 3.3 – Configuration initiale des modèles de OMMT : (a) $\text{CEC} = 68 \text{ meq}/100\text{g}$ et (b) $\text{CEC} = 91 \text{ meq}/100\text{g}$. Les boîtes de simulation sont marquées en traits pointillés noirs.

Dans nos simulations de DM, nous prenons la troisième dimension de la boîte de simulation égale à 19.6 Å. Ainsi, les paramètres de la boîte de simulation pour les deux OMMT sont $l_a = 31.68 \text{ Å}$, $l_b = 27.42 \text{ Å}$, $l_c = 19.60 \text{ Å}$ et $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$. Les figures 3.3a et 3.3b (il ne faut pas considérer le repère cartésien sur les figures) présentent respectivement la configuration initiale de OMMT avec $\text{CEC}=68 \text{ meq}/100\text{g}$ et de OMMT avec $\text{CEC}=91 \text{ meq}/100\text{g}$. Dans le premier modèle ($\text{CEC}=68 \text{ meq}/100\text{g}$), 9 ($\equiv 18 \times 0.5$) atomes de sodium (Na) sont remplacés par 9 chaînes alkylammoniums et dans le deuxième modèle ($\text{CEC}=91 \text{ meq}/100\text{g}$), 12 chaînes alkylammoniums se substituent à 12 ($\equiv 18 \times 0.67$) atomes de sodium.

3.2.2 Détails de la méthode de simulation

Les simulations sont conduites en utilisant le code de dynamique moléculaire DL_POLY Classic 1.2, développé par Smith *et al.* [131]. La visualisation de nos systèmes moléculaires est faite avec le module Visualizer de Materials studio 4.3. La simulation de DM est menée en deux étapes : la minimisation et la relaxation. L'algorithme "Verlet Leapfrog" est utilisé pour l'intégration de l'équation du mouvement, avec un pas de temps de 0.1 fs³. Le thermostat et barostat de Nosé-Hoover [63, 104, 105] sont utilisés pour contrôler la température et la pression du système moléculaire, avec les temps de relaxation $\tau_T = \tau_P = 0.5$ ps. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace, avec un rayon de coupure $r_{cut} = 8$ Å. La méthode de sommation d'Ewald est utilisée pour calculer les interactions électrostatiques. Toutes nos simulations de DM sont effectuées sur le supercalculateur Mario (processeur HP Nehalem, 8 noeuds, RedHat scientific Linux 5.5) de calculs parallèles intensifs du Centre de Ressources Informatiques (CRI) de l'Université Lille 1 (<http://calcul-wiki.univ-lille1.fr>).

3.2.2.1 Relaxation

La relaxation est composée de deux séries d'opérations : l'équilibration et la production. L'opération de production constitue l'étape du calcul des propriétés physiques et structurales. Ces propriétés sont moyennées sur la période de production après une bonne équilibration du système moléculaire. Avant de procéder à la relaxation, chaque système moléculaire OMMT est optimisé par une minimisation de l'énergie dans l'ensemble thermodynamique NVE pour un temps de simulation de 500 ps⁴ à une température de 1 K⁵. Ensuite, chaque structure finale optimisée subit une relaxation comme décrite ci-dessous.

1. Ensemble NPT à 1 K et sous vide 0 atm⁶ pour une durée de simulation de 2 ns. A cette étape, la pression du système est contrôlée et maintenue autour de 0 atm.
2. Ensemble NVE à 300 K et à 0 atm pour un temps de simulation de 500 ps. L'énergie du système est équilibrée à 300 K.
3. Ensemble NPT à 300 K et à 1 atm pour 2 ns d'équilibration et 500 ps de production. Le système moléculaire à la température ambiante et à pression normale est enfin obtenu. Le calcul des propriétés structurales est fait dans cette dernière étape de relaxation.

Les variables internes : l'énergie, la température, la pression, les dimensions de la boîte de simulation sont calculées à chaque 1 ps durant les périodes d'équilibration et de production.

3. 1 fs = 10⁻³ ps

4. 1 ps = 10⁻³ ns = 10⁻¹² s

5. 0 K = -273.15 °C

6. 1 atm = 1.013 bar \approx 10⁵ Pa \approx 0.1 MPa

Les atomes dans la MMT sont fixés, c'est-à-dire que les forces subies par chaque atome i de la part des autres atomes j de la MMT sont nulles au cours de la simulation. Seuls les atomes des chaînes moléculaires sont autorisés à bouger.

3.2.2.2 Calcul des propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques sont calculées en prenant comme système de départ, les modèles de OMMT relaxés à 300 K et à 1 atm. Les chaleurs spécifiques à volume constant c_V et à pression constante c_P , sont estimées en variant la température du système de 300 à 400 K avec un pas de 20 K. Chaque système de OMMT est simulé respectivement dans les ensembles thermodynamiques NVT (avec un temps de simulation de 1 ns, dont 500 ps d'équilibration et 500 ps de production) et NPT (avec un temps de simulation de 2.5 ns, dont 2 ns d'équilibration et 500 ps de production) pour le calcul de c_V et c_P . La simulation est faite en "série", à titre d'exemple, la structure initiale pour une simulation à 320 K est la structure relaxée à 300 K.

Pour déterminer le module de compressibilité isotherme (du point de vue de la thermodynamique), noté κ_T , chaque système de OMMT est simulé dans l'ensemble NPT en augmentant le pression de 0.1 MPa (\equiv 1 atm) à 2.5 GPa (\equiv 25 katm) avec un pas de 0.5 GPa (\equiv 5 katm) à une température fixée à 300 K pour un temps de simulation de 1 ns (dont 500 ps d'équilibration et 500 ps de production). Cette simulation est faite en "parallèle", à titre d'exemple, le système relaxé à 1 atm est pris comme configuration initiale pour la simulation à chaque pression donnée.

3.2.3 Résultats et discussion

3.2.3.1 Relaxation et propriétés structurales

La relaxation d'une structure, spécialement dans les ensembles NVT et NPT, est obtenue si dans la zone de production :

- l'énergie totale du système est stable avec une erreur relative (en valeur absolue), entre deux pas de temps consécutifs, inférieure ou égale à 10^{-5}
- la température et la pression internes moyennes sont sensiblement égales, respectivement, à la température et à la pression requises (imposées).

Dans nos simulations, l'énergie totale est stable avec une erreur relative, entre deux pas de temps consécutifs après la période d'équilibration, estimée à 10^{-8} . Nous pouvons dire alors que nos modèles de OMMT sont bien relaxés.

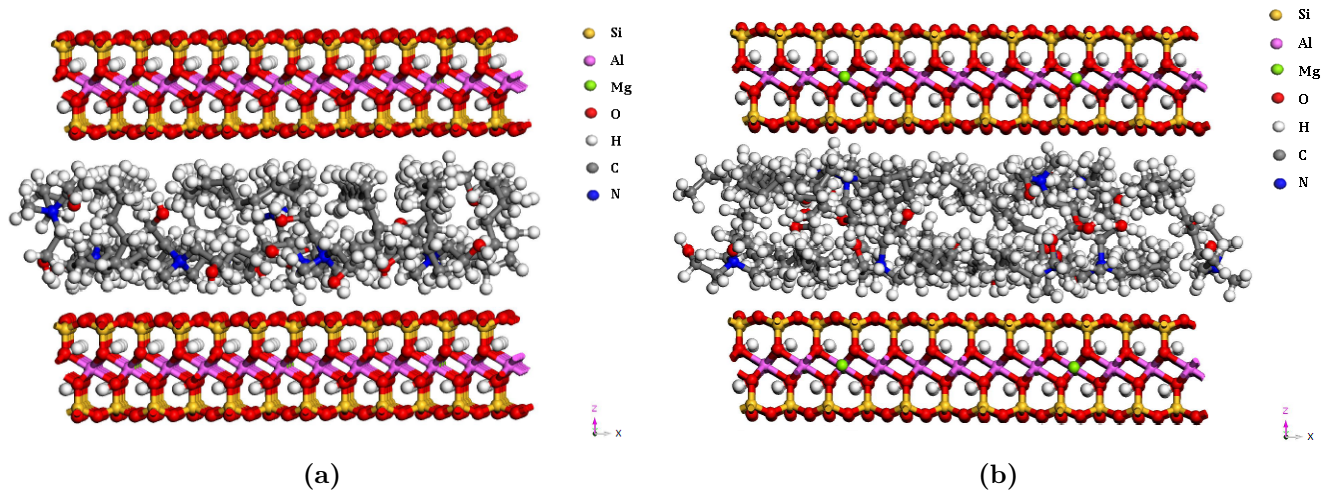


Figure 3.4 – Configuration finale des modèles de OMMT : (a) CEC = 68 meq/100g et (b) CEC = 91 meq/100g après la relaxation dans l'ensemble NPT à 300 K et à 1 atm.

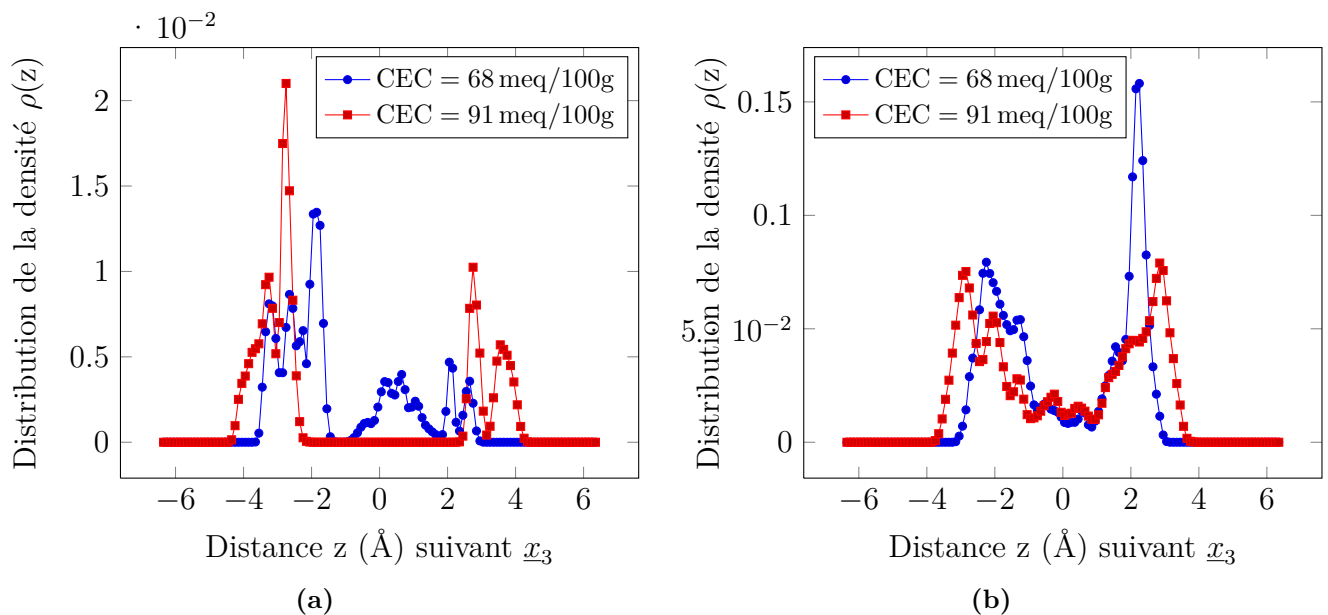


Figure 3.5 – Distribution de la densité $\rho(z)$: (a) groupe fonctionnel amine et (b) chaîne alkyle T (Tallow) du MT2EtOH en fonction de la distance z suivant la direction \underline{x}_3 ($z \in [-l_c/2, l_c/2]$).

Les figures 3.5a et 3.5b montrent respectivement la distribution de la densité du groupement amine et de la chaîne alkyle T (Tallow) du modifiant organique MT2EtOH dans l'espace interfoliaire pour chaque valeur de la CEC. On remarque globalement sur la figure 3.5a, une distribution en couches proches des surfaces des feuillets de la MMT caractérisée par deux pics. Ceci peut être expliqué par la forte interaction électrostatique entre la surface de la MMT char-

gée négativement et le groupement amine, qui constitue la tête de la chaîne alkylammonium, plutôt chargé positivement. La chaîne alkyle T (Tallow), qui constitue la queue, occupe plutôt l'espace interfoliaire et son arrangement dépend de la capacité d'échange cationique (CEC) (voir la figure 3.5b). Cet arrangement des chaînes alkylammoniums à l'intérieur des galeries des feuillettes est aussi mis en évidence, notamment, expérimentalement (FTIR combiné avec la DRX) par Lagaly [82] et Vaia *et al.* [151] et en utilisant la simulation de DM par Hackett *et al.* [51] et par Zeng *et al.* [172–176].

3.2.3.2 Propriétés thermodynamiques

Pour le calcul des chaleurs spécifiques c_V et de c_P , nous utilisons les équations (3.1) et (3.2). Ces quantités thermodynamiques sont évaluées comme étant les pentes des courbes "Température–Energie totale" (voir les figures 3.6 et 3.7) divisées par la masse atomique totale m_{tot} .

$$c_V = \frac{1}{m_{tot}} \left(\frac{\partial \Xi_{NVT}}{\partial T} \right)_V \quad (3.1)$$

$$c_P = \frac{1}{m_{tot}} \left(\frac{\partial \Xi_{NPT}}{\partial T} \right)_P \quad (3.2)$$

Le module de compressibilité isotherme κ_T est obtenu par l'équation (Eq. (3.3)). Il est inversement proportionnel à la pente de la courbe "Pression–Volume" à température constante (voir la figure 3.8). Il est défini comme étant l'inverse du coefficient de compressibilité isotherme β_T (voir l'annexe C.2.1).

$$\kappa_T = \frac{1}{\beta_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (3.3)$$

Ces propriétés thermodynamiques peuvent aussi être obtenues par la méthode de fluctuation des variables internes (énergie totale, pression, température) intervenant dans leur formulation (voir l'annexe C.2.2).

Les courbes des propriétés thermodynamiques c_V et c_P sont illustrées sur les figures 3.6 et 3.7 respectivement pour CEC = 68 meq/100g et CEC = 91 meq/100g. La figure 3.8 montre la variation du volume de la boîte de simulation en fonction de la pression. Les droites en rouge représentent les courbes de lissage. Les valeurs de c_V , c_P , κ_T , de la densité ρ et de la distance basale d_{001} sont regroupées dans le tableau 3.3.

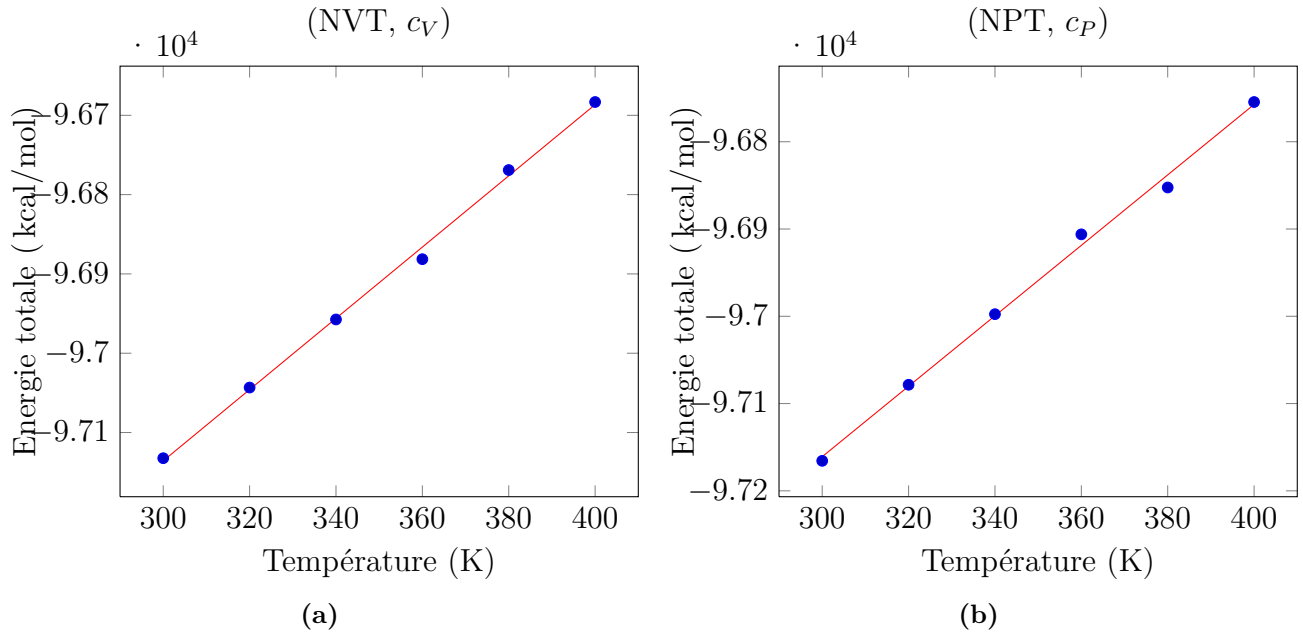


Figure 3.6 – Variation de l'énergie totale en fonction de la température : (a) à volume constant et (b) à pression constante pour CEC = 68 meq/100g.

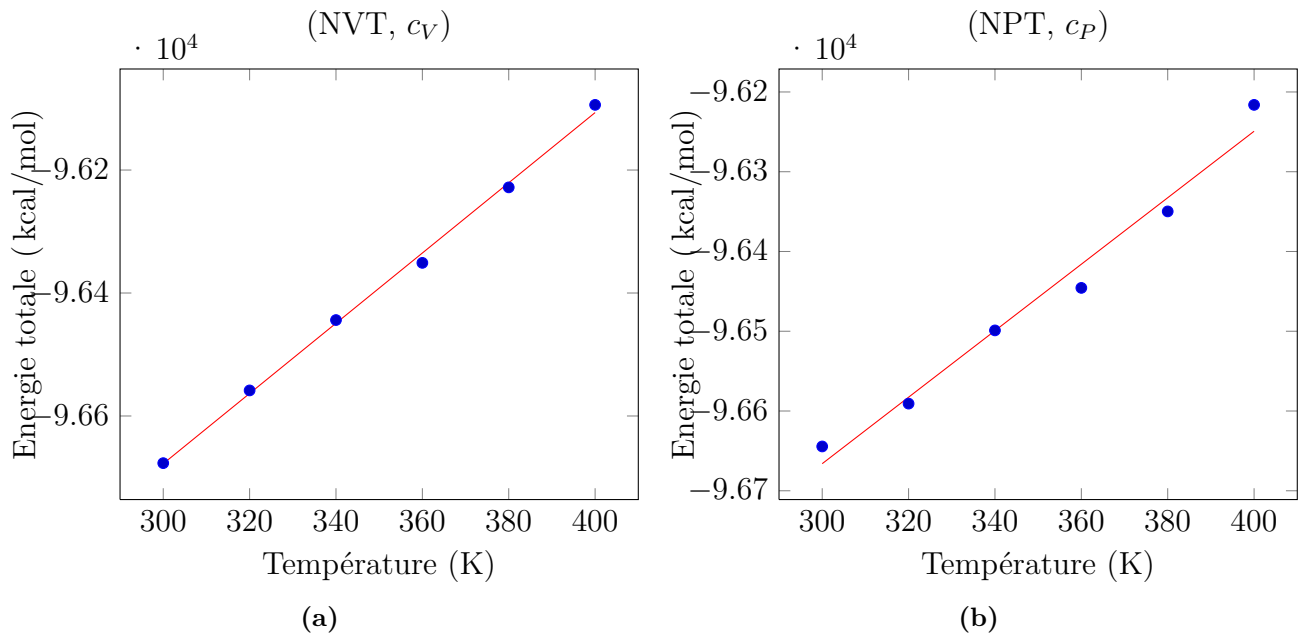


Figure 3.7 – Variation de l'énergie totale en fonction de la température : (a) à volume constant et (b) à pression constante pour CEC = 91 meq/100g.

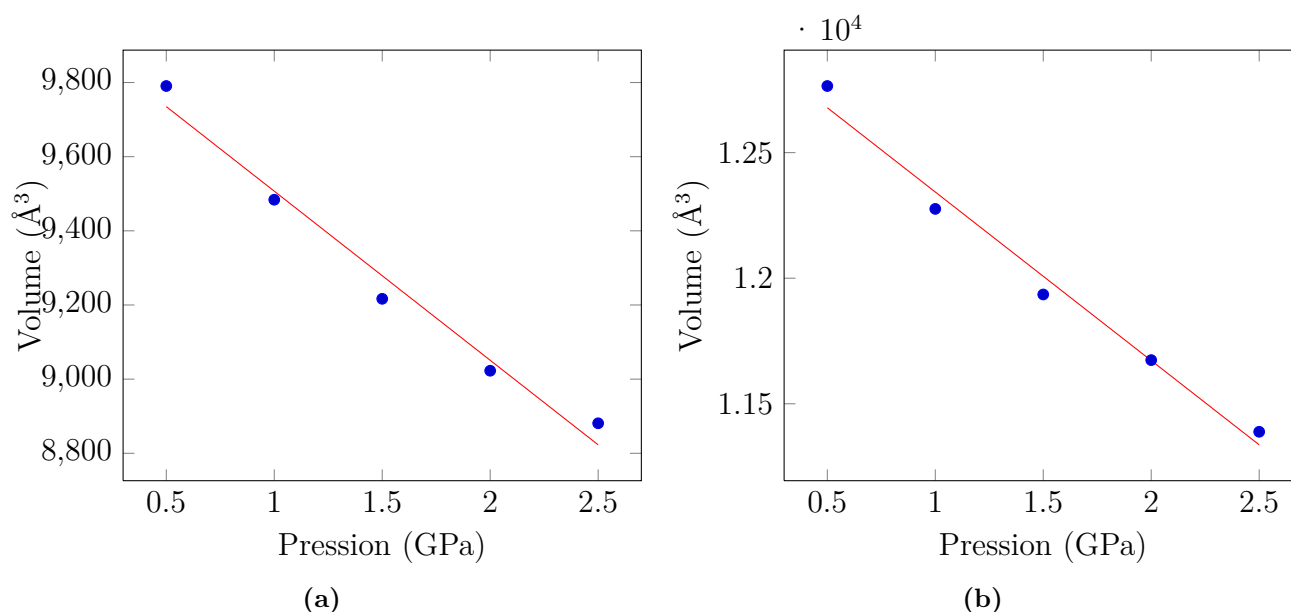


Figure 3.8 – Variation du volume de la boîte de simulation en fonction de la pression appliquée : calcul du module de compressibilité (a) CEC = 68 meq/100g (b) CEC = 91 meq/100g.

3.2.3.3 Effet de la capacité d'échange cationique sur les propriétés physiques et structurales

CEC (meq/100g)	c_V (J/kg K)	c_P (J/kg K)	κ_T (GPa)	ρ (g/cm³)	d_{001} (Å)
68	1153.05	1035.95	22.77	2.55	16.76
91 (90 [133])	1372.19	1001.58	20.59	2.06 (1.98 [133])	18.38 (18.5 [133])

Tableau 3.3 – Effet de la capacité d'échange cationique sur les propriétés physiques et la distance basale d_{001} de la montmorillonite modifiée OMMT pour chaque valeur de la CEC. La densité ρ et la distance basale d_{001} sont comparées avec celles (mises entre parenthèses dans le tableau) fournies par Southern Clay Products, Inc. (USA) (voir le tableau 2.1) pour la Cloisite® 30B [133].

Le tableau 3.3 montre l'influence de la capacité d'échange cationique (CEC) sur les propriétés physiques et structurales de la OMMT. La distance basale d_{001} de la OMMT augmente avec la valeur de la CEC. Ceci indique que, plus il y a de substitutions isomorphiques, donc une densité élevée des chaînes alkylammoniums dans l'espace interfoliaire, plus la distance basale est grande. Les valeurs de d_{001} et de la densité ρ , avec CEC = 91 meq/100g, sont en bon accord (avec une erreur relative inférieure à 1% pour d_{001} et 5% pour ρ) avec celles obtenues expérimentalement par Southern Clay Products, Inc. (USA). Cependant, nous ne disposons pas

de résultats expérimentaux pour l'argile modifiée avec $CEC = 68 \text{ meq}/100\text{g}$ pour faire une comparaison.

Le module de compressibilité isotherme κ_T est cohérent avec la valeur de la densité, plus la densité est élevée, plus κ_T est grand. Ce qui est bien vérifié pour les matériaux non-auxétiques⁷. Ces résultats nous permettent de valider les champs de force utilisés et notre protocole de simulation de DM. Il n'existe pas à notre connaissance des études sur l'estimation des propriétés thermodynamiques c_V et c_P dans le cadre de l'argile modifiée, nos valeurs prédites pourraient servir de référence.

3.3 Etude du nanocomposite PA6/argile

Comme évoqué dans le premier chapitre, les nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile présentent principalement deux types de morphologies : la morphologie intercalée et la morphologie exfoliée. Nous présentons dans cette partie de notre travail, les résultats obtenus sur la structure intercalée du nanocomposite PA6/argile.

La nature hydrophile des nanoparticules d'argile conduit à une incompatibilité avec la majorité des matrices polymères, généralement hydrophobe. Ainsi, afin de favoriser la miscibilité du polymère avec l'argile (importante pour une meilleure amélioration des propriétés du nanocomposite polymère/argile), cette dernière est traitée avec des modifiants organiques tels que les cations alkylammoniums ou les aminoacides. L'organophilisation contrôle la distance basale des nanoparticules d'argile, puis favorise la pénétration des chaînes polymères dans l'espace interfoliaire.

3.3.1 Construction de la boîte de simulation

Nous utilisons ici la OMMT dont la CEC est égale à $91 \text{ meq}/100\text{g}$ (encore appelée Cloisite[®] 30B (C30B) synthétisée en utilisant le MT2EtOH comme modifiant organique), présentée plus haut, pour la construction des systèmes moléculaires de la structure intercalée. Les dimensions de la boîte de simulation de ce modèle de OMMT après relaxation dans l'ensemble NPT à 300 K et à 1 atm (voir la figure 3.4b) sont $l_a = 29.70 \text{ \AA}$, $l_b = 25.71 \text{ \AA}$, $l_c = 18.38 \text{ \AA}$ et $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$. Ce modèle de OMMT contient 12 chaînes alkylammoniums.

Comme aucune information n'est disponible sur la polymérisation et le nombre de chaînes polymères à l'intérieur des galeries des feuillets d'argile, nous proposons de construire deux modèles de structure intercalée avec différentes longueurs de chaînes de PA6. L'un contient

7. Un matériau auxétique est un matériau à coefficient de Poisson négatif.

des chaînes de PA6 constituées chacune de 6 monomères et l'autre, des chaînes de PA6 constituées chacune de 10 monomères. Ces deux modèles sont notés respectivement PA6/C30B-6 et PA6/C30B-10.

Avant d'insérer les chaînes de PA6 pour former les modèles de la structure intercalée, la distance basale (la dimension suivant la direction \underline{x}_3 de la boîte de simulation) de la configuration finale du modèle de OMMT (voir la figure 3.4b) est augmentée de 18.38 Å à une valeur arbitraire de 38 Å (voir la figure 3.9).

Selon la longueur des chaînes de PA6, les boîtes de simulation des modèles de la structure intercalée sont obtenues comme décrites ci-dessous.

- Pour le modèle PA6/C30B-6, la boîte de simulation du modèle de la OMMT est dupliquée périodiquement suivant les deux directions \underline{x}_1 et \underline{x}_2 en 2. On a alors les dimensions suivantes du modèle de PA6/C30B-6 : $l_a = 59.4 \text{ \AA}$, $l_b = 51.42 \text{ \AA}$, $l_c = 38 \text{ \AA}$ et $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$
- Pour le modèle PA6/C30B-10, la boîte de simulation du modèle de la OMMT est dupliquée périodiquement en 3 et en 2 respectivement suivant les directions \underline{x}_1 et \underline{x}_2 . On a alors les dimensions suivantes du modèle de PA6/C30B-10 : $l_a = 89.1 \text{ \AA}$, $l_b = 51.42 \text{ \AA}$, $l_c = 38 \text{ \AA}$ et $\hat{\alpha} = \hat{\beta} = \hat{\gamma} = 90^\circ$

Dix chaînes de PA6 sont incorporées entre les galeries des feuillets de chaque modèle. La figure 3.10 montre la configuration initiale des deux modèles de la structure intercalée.

3.3.2 Détails de la méthode de simulation

Dans cette partie, le code de DM, l'algorithme d'intégration et le pas de temps utilisés sont les mêmes que précédemment (voir la section 3.2.2), sauf quelques précisions sur le temps de simulation et sur le rayon de coupure r_{cut} qui seront faites dans les lignes qui suivent. Le thermostat et le barostat, pour le contrôle de la température et de la pression, ont un temps de relaxation $\tau_T = \tau_P = 0.5 \text{ ps}$. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace. Les résultats sont collectés à chaque 1 ps.

3.3.2.1 Relaxation

Pour permettre à nos deux systèmes moléculaires d'atteindre leur énergie minimale, et ainsi optimiser les positions des atomes, une simulation de DM dans l'ensemble microcanonique NVE est conduite à 1 K pour des temps d'équilibration de 100 ps et 200 ps respectivement pour PA6/C30B-6 et PA6/C30B-10. Les systèmes moléculaires optimisés sont alors utilisés comme configurations initiales pour la relaxation. Cette relaxation est faite dans l'ensemble

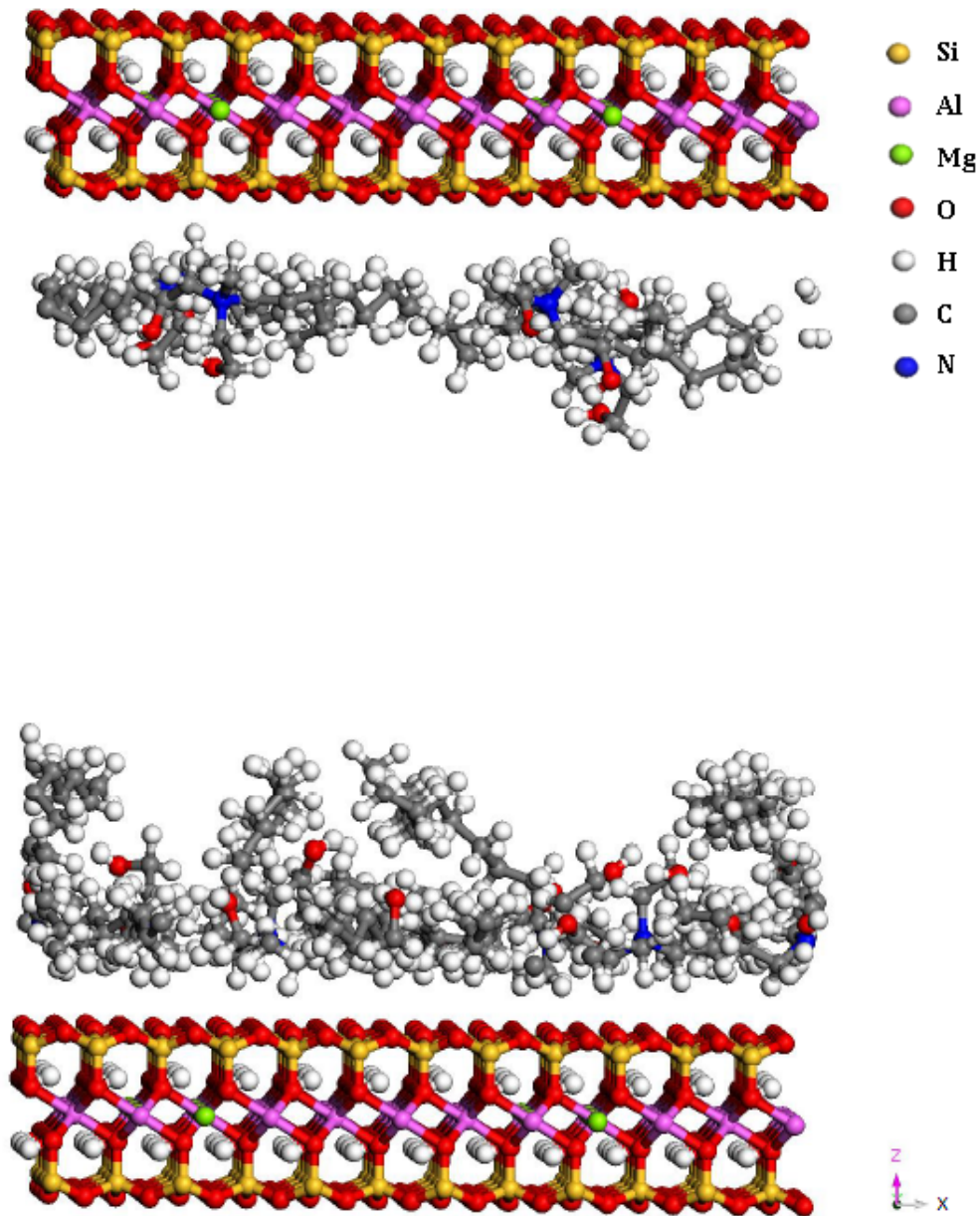
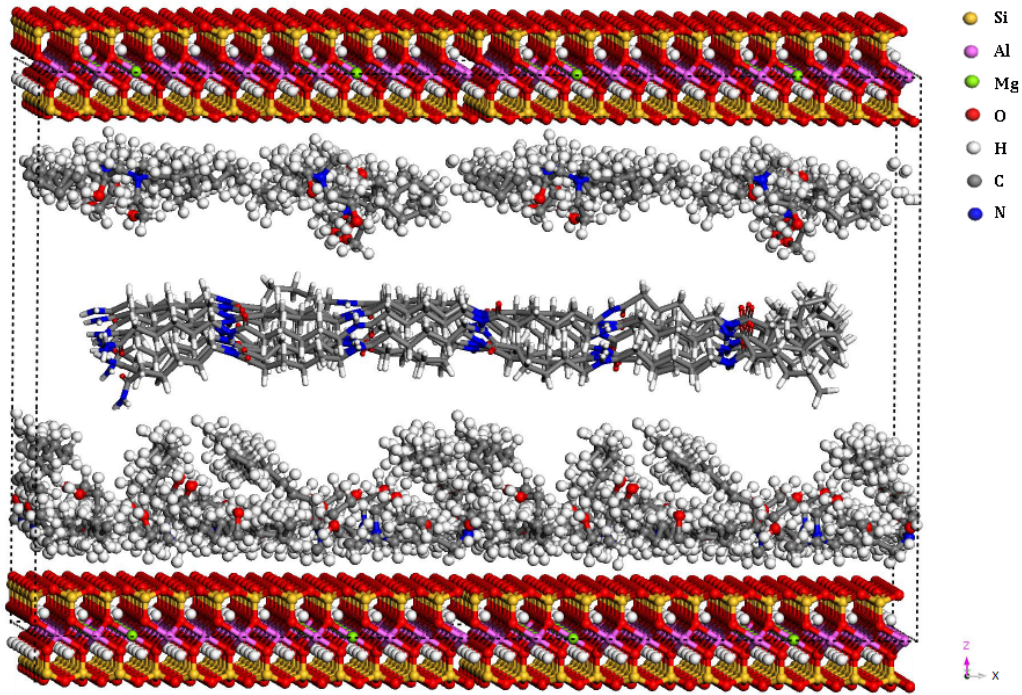
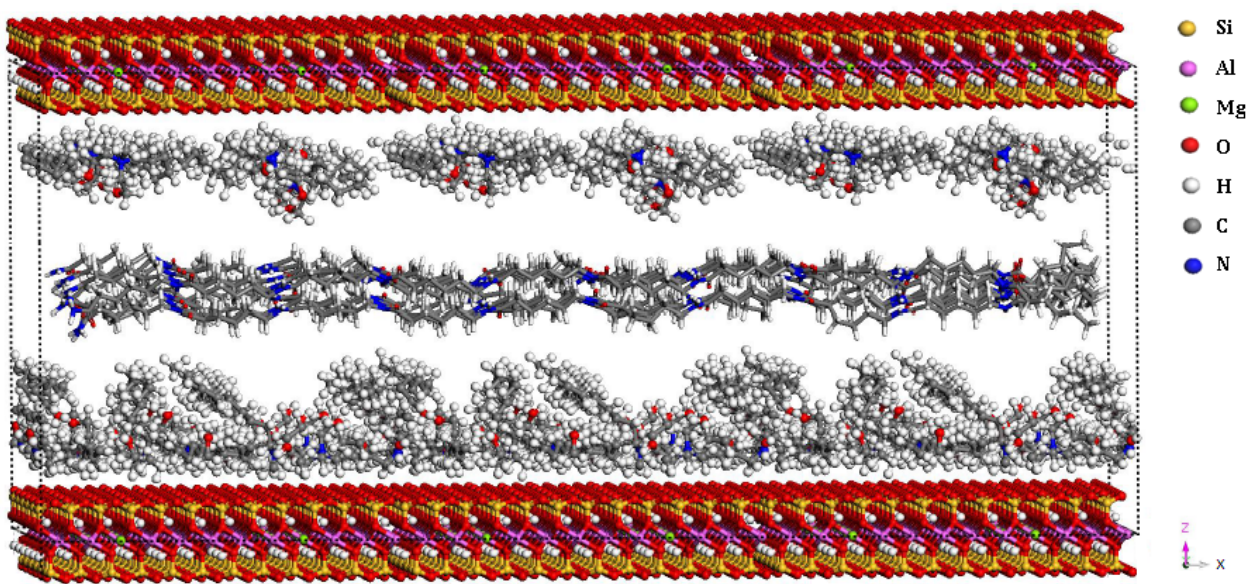


Figure 3.9 – Représentation de la configuration du modèle de OMMT (dont la CEC est égale à 91 meq/100g) avec une augmentation de la distance basale de 18.38 Å à 38 Å.

NPT à 300 K et 1 atm pour un temps de simulation de 250 ps pour les deux modèles. Les derniers 100 ps sont consacrés à la période de production. Les valeurs du rayon de coupure r_{cut} sont égales à 12 Å et 15 Å respectivement pour PA6/C30B-6 et PA6/C30B-10. Les énergies d'interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B sont évaluées dans la période de production en utilisant l'utilitaire de décomposition de l'énergie de DL_POLY.



(a)



(b)

Figure 3.10 – Configuration initiale des modèles de la structure intercalée : (a) PA6/C30B-6 et (b) PA6/C30B-10. Les boîtes de simulation sont marquées en traits pointillés noirs. Les chaînes de PA6 sont en forme de bâtonnets.

3.3.2.2 Calcul du module de compressibilité

Le module de compressibilité à température constante κ_T est déterminé en effectuant une simulation de DM dans l'ensemble NPT. La variation de la pression imposée est faite comme précédemment (voir la section 3.2.2.2). A chaque pression, la simulation est conduite pour une durée de 100 ps. Dans cette partie, le rayon de coupure r_{cut} est égal à 12 Å pour les deux systèmes moléculaires. Cette valeur est choisie pour que r_{cut} soit toujours inférieur à la moitié de la plus petite dimension de la boîte de simulation quand la pression imposée augmente (le calcul s'arrête dans le cas contraire). Le volume de la boîte de simulation est moyenné sur les derniers 50 ps de temps de production après la période d'équilibration. L'équation (3.3) est utilisée pour le calcul de κ_T .

3.3.2.3 Calcul des constantes élastiques

Les constantes élastiques sont déterminées en conduisant une simulation de DM dans l'ensemble $N_{\underline{\sigma}}T$ à 300 K et à 1 atm pour une durée de 100 ps. Les dimensions de la boîte de simulation sont collectées pendant les derniers 50 ps de temps de production, pour calculer le tenseur des déformations. Avec une seule simulation de DM, toutes les constantes élastiques sont calculées par la méthode de fluctuation des déformations proposée par Parrinello et Rahman [108] (voir l'annexe C.3.5).

3.3.3 Résultats et discussion

La stabilisation de la courbe de l'énergie totale en fonction du temps à son minimum, et la fluctuation de la température et de la pression internes autour de leur valeur requise, confirment une bonne relaxation de nos systèmes moléculaires. La configuration finale des deux systèmes moléculaires de la structure intercalée sont présentées sur la figure 3.11. Les énergies d'interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B sont présentées dans les tableaux 3.4 et 3.5 en fonction du nombre de monomères. Le module de compressibilité, la densité et la distance basale de chaque système moléculaire sont donnés dans le tableau 3.6. Les constantes élastiques sont fournies dans le tableau 3.7.

3.3.3.1 Interactions moléculaires : effet de la longueur des chaînes du PA6

Les interactions moléculaires jouent un rôle important dans les mécanismes d'amélioration de propriétés des nanocomposites à matrice polymère. L'énergie totale d'interactions dépend du champ de force utilisé, c'est-à-dire de la forme analytique des potentiels d'interactions, des paramètres et de l'ensemble thermodynamique utilisés. Elle est calculée comme étant la somme

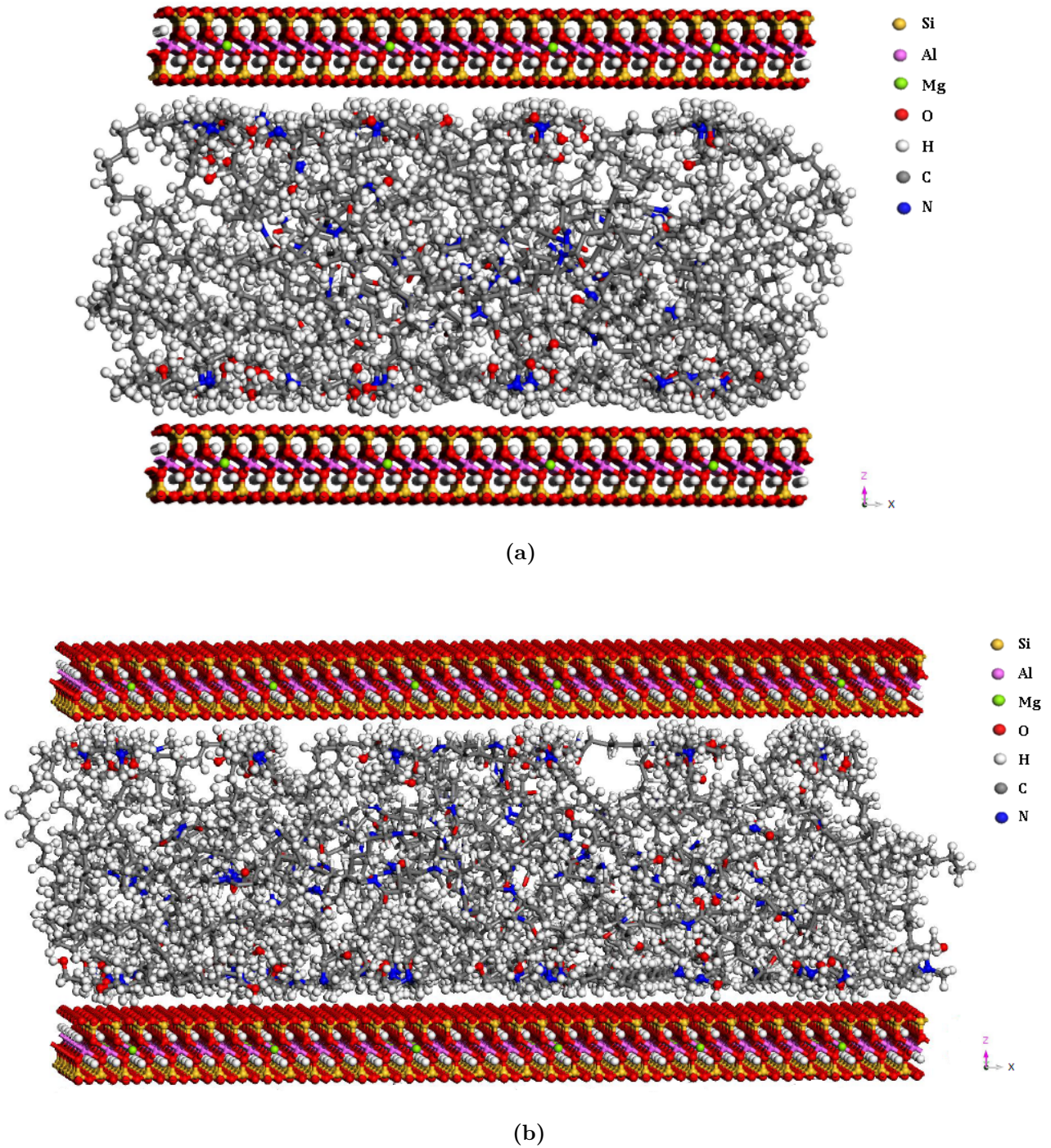


Figure 3.11 – Configuration finale des modèles de la structure intercalée : (a) PA6/C30B-6 et (b) PA6/C30B-10. Les chaînes de PA6 sont en forme de bâtonnets.

des interactions entre atomes liés et entre atomes non-liés. Les interactions entre les différents constituants d'un système moléculaire sont de nature non-liée ou intermoléculaire. Les interactions intermoléculaires sont données par la somme des interactions électrostatiques et celles de

van der Walls. Pour calculer ces interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B, nous utilisons la configuration finale des deux modèles de la structure intercalée après relaxation à 300 K et à 1 atm dans l'ensemble NPT. L'utilitaire de décomposition de l'énergie totale de DL_POLY est utilisé à ce propos. Chaque type de potentiels d'interactions est collecté pendant les 100 ps de temps de production.

Paire de molécules	van der Walls	Electrostatique	Totale
Argile-modifiant	-916.96	-4241.55	-5158.51
Modifiant-polymère	-583.64	-166.51	-750.15
Polymère-argile	-845.43	+2967.54	+2122.11

Tableau 3.4 – Energies d'interactions moléculaires (en kcal/mol) entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B-6.

Paire de molécules	van der Walls	Electrostatique	Totale
Argile-modifiant	-1280.45	-6594.83	-7875.28
Modifiant-polymère	-923.42	-175.74	-1099.16
Polymère-argile	-1141.84	+4635.04	+3493.2

Tableau 3.5 – Energies d'interactions moléculaires (en kcal/mol) entre les différents constituants du nanocomposite PA6/C30B-10.

Pour chaque système moléculaire, nous remarquons que les énergies totales d'interactions des paires de molécules argile-modifiant et modifiant-polymère sont attractives, tandis que celle de la paire de molécules polymère-argile est répulsive (voir les tableaux 3.4 et 3.5). Le modifiant organique présente une forte interaction attractive avec l'argile comparée à celle avec le polymère. L'interaction répulsive entre l'argile et le polymère est dominée par l'interaction électrostatique. La répulsion du polymère par l'argile est plus forte que l'attraction du polymère par le modifiant organique. On observe pour nos deux systèmes moléculaires, une faible adhésion entre l'argile et le polymère à travers la forte interaction répulsive de nature électrostatique et la faible interaction attractive de van der Walls. Cependant, un résultat contraire est obtenu par Sikdar *et al.* [126], qui trouvent que l'argile (MMT) et le polymère (PA6) présentent des interactions attractives. Par ailleurs, Xu *et al.* [166] ont montré que la cohésion, en d'autres

termes, la forte interaction attractive entre l'argile et le polymère, est observée principalement dans le cas de l'exfoliation des nanoparticules d'argile dans la matrice polymère.

En comparant les interactions entre chaque paire de molécules dans les tableaux 3.4 et 3.5, nous remarquons que plus les chaînes du PA6 sont longues, plus les interactions intermoléculaires sont fortes. Ce profil d'énergie dans la structure intercalée, pourrait être utile pour contrôler l'exfoliation des feuillets d'argile dans la matrice polymère.

3.3.3.2 Effet de la longueur des chaînes du PA6 sur la densité, la distance basale et le module de compressibilité

Système moléculaire	κ_T (GPa)	ρ (g/cm ³)	d_{001} (Å)
PA6/C30B-6	16.31	2.07	30.70
PA6/C30B-10	14.93	1.95	31.41

Tableau 3.6 – Structure intercalée : effet de la longueur des chaînes du PA6 (du nombre de monomères) sur le module de compressibilité, la distance basale et la densité.

Le module de compressibilité est obtenu avec l'équation (3.3). Le tableau 3.6 présente le module de compressibilité, la densité et la distance basale des deux modèles de la structure intercalée. Nous pouvons observer que la longueur des chaînes de PA6 n'a pas d'influence significative sur la densité et la distance basale. Les distances basales ainsi que les densités relatives aux deux modèles sont sensiblement égales. Une légère augmentation est observée pour la valeur du module de compressibilité lorsque la longueur des chaînes de PA6 augmente. Les valeurs des modules de compressibilité des deux modèles sont cohérentes avec les valeurs des densités. Plus la densité est grande plus le module de compressibilité est élevé.

Nous avons choisi de déterminer les constantes élastiques en considérant que l'un des deux modèles de la structure intercalée (le modèle du PA6/C30B-6), puisque le nombre de monomères a un effet mineur sur les propriétés du nanocomposite présentées dans le tableau 3.6.

3.3.3.3 Propriétés élastiques du nanocomposite PA6/argile

La méthode de Parrinello et Rahman [108] donne directement les composantes du tenseur des souplesses. Le tenseur des souplesses est alors inversé pour obtenir le tenseur d'élasticité.

$$\mathbb{C} = \mathbb{S}^{-1} \quad \text{avec} \quad S_{ijkl} = \frac{\langle V \rangle}{k_B T} (\langle \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle) \quad (3.4)$$

où ϵ_{ij} est la $i^{\text{ème}}$ et $j^{\text{ème}}$ composante du tenseur des déformations. Le terme $\langle \bullet \rangle$ désigne la moyenne temporelle de la variable \bullet .

Temps de simulation (ps)	Constantes élastiques (GPa)								
	C_{1111}	C_{2222}	C_{3333}	C_{1122}	C_{1133}	C_{2233}	C_{2323}	C_{3131}	C_{1212}
70	5.75	4.42	0.93	2.19	2.17	1.43	0.36	0.31	0.42
80	4.32	5.41	0.77	1.68	1.63	1.44	0.38	0.32	0.48
90	4.28	5.67	0.78	1.55	1.6	1.5	0.41	0.34	0.60
100	4.20	6.16	0.84	2.15	1.68	1.72	0.39	0.36	0.63

Tableau 3.7 – Constantes élastiques (en GPa) de la structure intercalée PA6/C30B-6, calculées sur quatre temps de simulation dans la période de production.

Le calcul du tenseur des déformations à partir des dimensions de la boîte de simulation est donné dans l'annexe C.3.1. A chaque temps de simulation dans la période de production, les valeurs des constantes élastiques présentées dans le tableau 3.7 vérifient bien l'hypothèse de la symétrie orthorhombique. Le tenseur d'élasticité formé par ces constantes est dit orthotrope. On peut observer une légère fluctuation des constantes élastiques en fonction du temps de simulation.

3.4 Synthèse

Dans cette partie de notre travail, nous avons proposé un protocole de simulation de dynamique moléculaire, en utilisant le code DL_POLY, pour l'étude des nanocomposites polymère/argile. Ce protocole est essentiellement basé sur : la combinaison de deux champs de force appliqués à nos systèmes moléculaires, la construction des boîtes de simulation ainsi que les étapes de la simulation précédemment détaillées.

Nous avons réussi à quantifier les propriétés structurales (la distance basale, l'arrangement des chaînes moléculaires dans l'espace interfoliaire) et les propriétés physiques de la MMT modifiée (OMMT) ainsi que celles du nanocomposite PA6/argile. L'effet de la CEC sur la distance basale, la densité et le module de compressibilité de la OMMT a été évalué. La distance

basale et la densité trouvées pour le modèle de OMMT dont la CEC est égale à 91 meq/100g sont en bon accord avec les données expérimentales fournies dans la littérature [133] (voir le tableau 2.1).

Nous avons également mis en évidence l'arrangement en couche du groupe fonctionnel (tête) de la chaîne alkylammonium proche des surfaces oxygénées des feuillets d'argile. La queue de la chaîne alkylammonium est quant à elle distribuée aléatoirement dans l'espace interfoliaire. Les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante ont été prédites pour la première fois dans ce travail. Aucune donnée expérimentale n'est disponible pour faire une comparaison.

La distance basale et la densité du modèle de la structure intercalée varient très peu en fonction du nombre de monomères. Les interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/argile augmentent avec la longueur des chaînes polymères. L'énergie d'interactions totale entre l'argile et le polymère est répulsive, et augmente avec le nombre de monomères. Les constantes élastiques déterminées vérifient bien la symétrie orthorhombique initialement supposée pour la montmorillonite.

Conclusions et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était de mieux comprendre et de modéliser le comportement mécanique des nanocomposites à matrice polymère et à renforts d'argile de type montmorillonite. A ce propos, deux approches de modélisation issues de deux échelles distinctes ont été utilisées : d'une part, la micromécanique des matériaux hétérogènes, basée sur la mécanique des milieux continus, et d'autre part la simulation de dynamique moléculaire. Au terme de ce travail de thèse, nous pouvons tirer quelques conclusions en précisant les contributions apportées à l'étude des nanocomposites polymère/argile et les principaux résultats obtenus. C'est aussi l'occasion de proposer quelques pistes possibles d'approfondissement et d'amélioration pour d'éventuels travaux futurs.

« Une conclusion, c'est quand vous en avez assez de penser. »

Herbert Albert FISHER

Conclusions

Sur l'approche micromécanique

En faisant l'hypothèse de continuité de la matière dans les nanocomposites polymère/argile, un modèle micromécanique simple et rigoureux a été proposé pour prédire leurs propriétés élastiques effectives. Ce modèle est basé sur une approche auto-cohérente pour la prise en compte implicite des interactions, aussi bien celles entre la matrice et les inclusions que celles entre les

inclusions elles-mêmes. Nous avons rendu plus facile la manipulation et la résolution de l'équation de ce modèle en utilisant la décomposition canonique de type Walpole [159]. Le modèle proposé intègre aussi les paramètres structuraux des nanoparticules d'argile (le facteur de forme, la distance basale, le nombre de feuillets par particule intercalée), et ses prédictions ne violent pas les bornes de Hashin-Shtrikman [55]. Pour s'assurer de la capacité du modèle proposé à reproduire les effets de ces paramètres structuraux sur les propriétés élastiques des nanocomposites polymère/argile, nous avons, dans un premier temps, effectué une étude de sensibilité. Cette étude a montré l'influence significative de ces paramètres sur les modules élastiques de ces nanocomposites. La morphologie exfoliée de ces derniers fournit une meilleure amélioration des propriétés élastiques effectives, comparée à la morphologie intercalée. Par la prise en compte de l'interphase (zone de matrice contrainte au voisinage des nanoparticules d'argile) dans notre modélisation, nous avons mis en évidence l'effet de taille dans les nanocomposites polymère/argile, souvent discuté dans la littérature. Dans un second temps, le modèle proposé a été validé en faisant une confrontation de ses prédictions avec nos données expérimentales et avec celles issues de la littérature. Nous avons pu mettre en évidence la robustesse du modèle proposé à reproduire les données expérimentales par rapport au modèle de Mori-Tanaka [98], largement utilisé dans la littérature.

Une version modifiée du modèle a été proposée pour reproduire la réponse viscoélastique issue des essais d'analyse thermomécanique dynamique (DMA) sur deux types de nanocomposites polymères, l'un avec des nanoparticules d'argile modifiée et l'autre avec des nanoparticules d'argile naturelle. Nous avons remarqué que dans le cas de l'argile modifiée, le modèle proposé surestime légèrement les résultats expérimentaux et n'arrive pas à reproduire le pic de dissipation. Il en ressort de nos études qu'avec le modèle proposé, la prise en compte de l'interphase n'est pas nécessaire pour mieux reproduire les données expérimentales dans le cas du comportement élastique des nanocomposites polymère/argile. Par contre, pour la prédiction de la réponse viscoélastique de ces nanocomposites, la considération de cette interphase s'avère indispensable.

La morphologie des nanocomposites polymère/argile, contrairement à celle des nanocomposites à matrice polymère et à renforts sphériques, n'est pas facile à maîtriser. Cette morphologie est décrite principalement par deux structures, à savoir, la structure exfoliée et la structure intercalée. Mais cette morphologie aboutit le plus souvent, même avec une modification organophile de l'argile, à une structure partiellement exfoliée/intercalée. La prise en compte de la structure hiérarchique de la particule intercalée, dans le cas où l'hypothèse d'exfoliation complète n'est plus vérifiée, est nécessaire pour mieux décrire la relation structure-propriétés. Nous avons proposé ainsi une extension du modèle initialement développé, en intégrant un facteur de par-

tition de morphologies appelé degré d'exfoliation. Ceci nous a permis de confirmer qu'aux forts taux de renforts d'argile, la structure des nanocomposites polymère/argile devient partiellement exfoliée/intercalée ou complètement intercalée.

L'évolution de la structure cristalline due à l'incorporation des nanoparticules d'argile dans les polymères semi-cristallins utilisés comme matrices, a toujours été négligée dans les modèles proposés dans la littérature. Nous avons, dans ce travail, pris en compte cette modification de la cristallinité dans la modélisation. Le polymère est vu comme un milieu hétérogène, composé de sa phase amorphe et de ses phases cristallines. Une double homogénéisation micromécanique a été alors effectuée. La première avait pour but de déterminer les propriétés élastiques de la phase amorphe, la deuxième avait permis de remonter aux propriétés élastiques effectives en considérant la phase amorphe comme matrice. Une comparaison des prédictions du modèle proposé à nos données expérimentales a fourni des résultats satisfaisants en regard des données d'entrée relatives aux phases cristallines.

Sur la simulation de dynamique moléculaire

Une méthode de simulation de dynamique moléculaire a été proposée pour l'étude des nanocomposites polymère/argile. Cette méthode est centrée sur trois aspects originaux :

- la construction des systèmes moléculaires de la montmorillonite modifiée et de la structure intercalée,
- la combinaison de deux champs de force pour décrire les interactions atomiques dans ces systèmes moléculaires,
- les différentes étapes de la relaxation et du calcul des propriétés structurales, physiques et mécaniques.

Dans un premier temps, grâce à cette méthode, nous avons réussi à caractériser les propriétés structurales telles que : la distance basale, l'arrangement des chaînes moléculaires dans l'espace interfoliaire et à déterminer la densité de la montmorillonite modifiée. Les résultats obtenus sur la densité, sur l'arrangement des chaînes alkylammoniums dans l'espace interfoliaire et sur la distance basale sont comparables aux données expérimentales issues de la littérature. Le module de compressibilité à température constante a été aussi déterminé via une variation de la pression sur le système moléculaire. Nous avons pu mettre en évidence la sensibilité de la distance basale, de la densité et du module de compressibilité vis à vis de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. Cette méthode nous a permis également de fournir des informations importantes sur les chaleurs spécifiques à volume constant et à pression constante, toutes deux pour la première fois prédites dans ce travail.

Dans un second temps, nous avons apporté la lumière sur les interactions entre les différents constituants du nanocomposite PA6/argile. Ces interactions moléculaires augmentent avec la longueur des chaînes du PA6. Nous avons trouvé que l'interaction entre l'argile et le polymère est répulsive dans le cas de la structure intercalée, contrairement à ce qui a été mis en évidence par Sikdar *et al.* [126]. Ce profil d'interaction entre l'argile et le polymère, que nous avons réussi à mettre en évidence, est bénéfique pour contrôler l'exfoliation des agrégats de feuillets d'argile dans la matrice polymère. Nous avons observé que la longueur des chaînes du PA6 a peu d'effet sur le module de compressibilité, la densité et la distance basale du modèle moléculaire de la structure intercalée. Les propriétés élastiques du nanocomposite PA6/argile, dans le cas de la structure intercalée, sont aussi déterminées via la méthode de simulation de dynamique moléculaire proposée. Les constantes élastiques déterminées vérifient bien la symétrie orthorhombique de la boîte de simulation.

*« Chercher n'est pas une chose et
trouver une autre, mais le gain de la
recherche, c'est la recherche
elle-même. »*

Saint Grégoire de NYSSE

Perspectives

Il en ressort des résultats obtenus, quelques pistes de réflexion pour approfondir la compréhension du comportement mécanique des nanocomposites polymère/argile, et pour améliorer les prédictions des modèles micromécaniques proposés. Ces perspectives peuvent avoir un volet théorique (la simulation de dynamique moléculaire et l'homogénéisation micromécanique) et un volet expérimental.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons pu montrer que les modèles d'homogénéisation micromécanique proposés, issus de la mécanique des milieux continus, construits initialement pour les composites, peuvent fournir des prédictions acceptables des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/argile. Cependant, quelques hypothèses critiques ont été faites, aussi bien sur les caractéristiques structurales de l'argile que sur les propriétés mécaniques des constituants du nanocomposite, utilisées comme données d'entrée de ces modèles.

Par ailleurs, la réduction de mobilité des chaînes polymères à l'interface des nanoparticules d'argile est loin d'être quantitativement évaluée à ce jour. La détermination des propriétés de cette partie de matrice polymère contrainte (appelée interphase) est l'une des principales difficultés à prendre en compte dans les approches micromécaniques. Au regard de ces manquements, l'approche micromécanique semble être quelque peu limitée pour une meilleure prédiction des propriétés mécaniques des nanocomposites à matrice polymère.

La simulation de dynamique moléculaire serait aussi bien en difficulté quand à la prédiction des propriétés macroscopiques si le milieu hétérogène est non périodique. Alors, ces deux approches riches et parallèles doivent être exploitées conjointement au service d'une meilleure compréhension et d'une meilleure modélisation de la relation structure-propriétés. La modélisation moléculaire doit servir à améliorer la faiblesse des modèles micromécaniques. Ainsi, il serait nécessaire, à court terme, de prendre en compte les informations obtenues par simulation de dynamique moléculaire dans les modèles micromécaniques proposés afin de les enrichir.

Nous nous sommes restreints jusqu'à présent à l'étude de la structure intercalée. Cependant, il serait très intéressant de reprendre la méthode de simulation de dynamique moléculaire proposée dans ce travail, pour modéliser la structure exfoliée du nanocomposite polymère/argile. En y parvenant, on serait en mesure d'apporter des éclaircissements sur les interactions mises en jeu entre les différents constituants du nanocomposite polymère/argile dans le cas de la structure exfoliée, et ainsi comprendre la réduction de mobilité des chaînes polymères à l'interface des nanoparticules d'argile. Ceci pourrait nous permettre de déterminer les propriétés élastiques de l'interphase pour l'introduire dans les modèles micromécaniques proposés.

Il pourrait être pertinent de disposer de données expérimentales probantes sur la polymérisation des chaînes polymères confinées à l'intérieur des galeries des feuillets d'argile et sur le nombre de feuillets par particule intercalée. Ces données ne sont pas, à notre connaissance, disponibles dans la littérature. Le développement de techniques de caractérisation expérimentale est primordial pour bien intégrer la structure hiérarchique de la particule intercalée dans les modèles micromécaniques.

Le polyamide 6 est utilisé dans ce travail, mais il serait envisageable d'étendre la méthode de simulation de dynamique moléculaire proposée à l'étude d'autres polymères semi-cristallins ou amorphes. Essayer aussi de comprendre, par la simulation de dynamique moléculaire, le changement de la structure cristalline dans les matrices polymères semi-cristallins, dû à l'ajout de nanoparticules d'argile, observé expérimentalement. L'étude de l'organophilisation de la montmorillonite avec d'autres modifiants organiques par la simulation de dynamique moléculaire serait bénéfique à la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans le mécanisme d'amélioration de propriétés des nanocomposites polymère/argile.

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur les comportements élastique et viscoélastique linéaire des nanocomposites polymère/argile. Cependant, il serait très intéressant d'étendre le champ d'étude au comportement élastoplastique, tant au niveau de la modélisation micromécanique, que celui de la simulation de dynamique moléculaire.

Références bibliographiques

- [1] A. Aboutajeddine and K. W. Neale. The double-inclusion model : a new formulation and new estimates. *Mechanics of Materials*, 37(2–3) :331–341, 2005.
- [2] Accelrys, Inc. *Materials Studio*. Accelrys, Inc., San Diego, CA 92121, USA, 2012. <http://www.accelrys.com>.
- [3] S. A. Adelman and J. D. Doll. Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering : general formulation for classical scattering off harmonic solids. *Journal of Chemical Physics*, 64(6) :2375–2388, 1976.
- [4] A. Akelah, N. Salahuddin, A. Hiltner, E. Baer, and A. Moet. Morphologically hierarchy of butadieneacrylonitrile/montmorillonite nanocomposite. *Nanostructured Materials*, 4(8) :965–978, 1994.
- [5] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 28(1–2) :1–63, 2000.
- [6] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [7] H. J.C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *Journal of Chemical Physics*, 72 :2384–2393, 1980.
- [8] K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger, and J.-M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part I : Theory. *Composites Science and Technology*, 71(2) :197–205, 2011.
- [9] K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger, and J.-M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part II : Experimental verification. *Composites Science and Technology*, 71(2) :206–215, 2011.
- [10] A. C. Balazs, C. Singh, and E. Zhulina. Modeling the interactions between polymers and clay surfaces through self-consistent field theory. *Macromolecules*, 31(23) :8370–8381, 1998.

- [11] R. Bechmann and R. F. S. Hearmon. Elastic, piezoelectric, piezooptic and electrooptic constants of crystals. In K. M. Hellwege and A. M. Hellwege, editors, *Landolt-Börnstein numerical data and functional relationships in science and technology.*, volume 1 of *crystal and solid state physics*. Berlin : Springer-Verlag, 1966.
- [12] Y. Benveniste. A new approach to the application of mori-tanaka's theory in composite materials. *Mechanics of Materials*, 6(2) :147–157, 1987.
- [13] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular-dynamics with coupling to an external bath. *Journal of Chemical Physics*, 81(8) :3684–3690, 1984.
- [14] R. K. Bharadwaj, A. R. Mehrabi, C. Hamilton, C. Trujillo, M. Murga, R. Fan, A. Chavira, and A. K. Thompson. Structure–property relationships in cross-linked polyester–clay nanocomposites. *Polymer*, 43(13) :3699–3705, 2002.
- [15] M. Bornert. A generalized pattern-based self-consistent scheme. *Computational Materials Science*, 5(1–3) :17–31, 1996.
- [16] M. Bornert, T. Bretheau, and P. Gilormini. *Homogénéisation en mécanique des matériaux 1–Matériaux aléatoires élastiques et milieux périodiques*. Hermes Science Publications, Paris, France, 2001.
- [17] M. Bornert, C. Stolz, and A. Zaoui. Morphologically representative pattern-based bounding in elasticity. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(3) :307–331, 1996.
- [18] A. Bouaziz, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, J.-M. Gloaguen, and J.-M. Lefebvre. Micro-mechanical modelling and experimental investigation of random discontinuous glass fiber polymer–matrix composites. *Composites Science and Technology*, 67(15–16) :3278–3285, 2007.
- [19] R. Matadi Boumbimba, S. Ahzi, N. Bahlouli, D. Ruch, and J. Gracio. Dynamic mechanical behavior of pmma/organoclay nanocomposite : experiments and modelling. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 133(3) :030908–1–6, 2011.
- [20] S. Boutaleb, F. Zaïri, A. Mesbah, M. Naït-Abdelaziz, J.-M. Gloaguen, T. Boukharouba, and J.-M. Lefebvre. Micromechanical modelling of the yield stress of polymer-particulate nanocomposites with an inhomogeneous interphase. *Procedia Engineering*, 1(1) :217–220, 2009.
- [21] S. Boutaleb, F. Zaïri, A. Mesbah, M. Naït-Abdelaziz, J.-M. Gloaguen, T. Boukharouba, and J.-M. Lefebvre. Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites. *International Journal of Solids and Structures*, 46(7–8) :1716–1726, 2009.
- [22] R. D. Bradshaw, F. T. Fisher, and L. C. Brinson. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites–II : modeling via numerical approximation of the dilute strain concentration tensor. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1705–1722, 2003.

-
- [23] D. Brown, V. Marcadon, P. Mele, and N. D. Alberola. Effect of filler particle size on the properties of model nanocomposites. *Macromolecules*, 41(4) :1499–1511, 2008.
- [24] D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, and N. D. Albérola. A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix. *Macromolecules*, 36(4) :1395–1406, 2003.
- [25] D. A. Brune and J. Bicerano. Micromechanics of nanocomposites : comparison of tensile and compressive elastic moduli, and prediction of effects of incomplete exfoliation and imperfect alignment on modulus. *Polymer*, 43(2) :369–387, 2002.
- [26] B. Budiansky. On the elastic moduli of some heterogeneous materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4) :223–227, 1965.
- [27] I. Campoy, M.A. Gómez, and C. Marco. Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester. *Polymer*, 39(25) :6279–6288, 1998.
- [28] L. Cauvin, N. Bhatnagar, M. Brieu, and D. Kondo. Experimental study and micro-mechanical modeling of mmt platelet-reinforced pp nanocomposites. *Comptes Rendus Mécanique*, 335(11) :702–707, 2007.
- [29] L. Cauvin, D. Kondo, M. Brieu, and N. Bhatnagar. Mechanical behavior of a pp platelet-reinforced nanocomposite : Experimental characterization and two scale modeling of linear and non-linear response. *Materials Science and Engineering : A*, 527(4–5) :1102–1108, 2010.
- [30] L. Cauvin, D. Kondo, M. Brieu, and N. Bhatnagar. Mechanical properties of polypropylene layered silicate nanocomposites : Characterization and micro-macro modelling. *Polymer Testing*, 29(2) :245–250, 2010.
- [31] F. Chivrac, O. Gueguen, E. Pollet, S. Ahzi, A. Makradi, and L. Averous. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch-based nanobiocomposites. *Acta Biomaterialia*, 4(6) :1707–1714, 2008.
- [32] W.S. Chow and S.K. Lok. Thermal properties of poly(lactic acid)/organomontmorillonite nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95 :627–632, 2009.
- [33] R. Clausius. On a mechanical theorem applicable to heat. *Philosophical Magazine*, 40(4) :122–127, 1870.
- [34] J. Coirier and C. Nadot-Martin. *Mécanique des milieux continus*. Sciences Sup. Dunod, 2007.
- [35] R. T. Cygan, J. J. Liang, and A. G. Kalinichev. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4) :1255–1266, 2004.

- [36] A. A. Damour and D. Salvetat. Notice et analyses sur un hydro-silicate d'alunme trouvé a Montmorillon (Vienne). *Annuaire of Chemical Physics*, 21 :376–383, 1847.
- [37] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.*, 241(1226) :376–396, 1957.
- [38] C. F. Fan, T. Cagin, Z. M. Chen, and K. A. Smith. Molecular modeling of polycarbonate : 1. force field, static structure, and mechanical properties. *Macromolecules*, 27(9) :2383–2391, 1994.
- [39] L. Figiel and C. P. Buckley. Elastic constants for an intercalated layered-silicate/polymer nanocomposite using the effective particle concept – a parametric study using numerical and analytical continuum approaches. *Computational Materials Science*, 44(4) :1332–1343, 2009.
- [40] F. T. Fisher, R. D. Bradshaw, and L. C. Brinson. Fiber waviness in nanotube-reinforced polymer composites-i : Modulus predictions using effective nanotube properties. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1689 – 1703, 2003.
- [41] N. Foloppe and Jr. A. D. MacKerell. All-atom empirical force field for nucleic acids : I. parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data. *Journal of Computational Chemistry*, 21(2) :86–104, 2000.
- [42] T. D. Fornes and D. R. Paul. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composites theories. *Polymer*, 44 :4993–5013, 2003.
- [43] T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul. Nylon 6 nanocomposites : the effect of matrix molecular weight. *Polymer*, 42 :9929–9940, 2001.
- [44] S. J. V. Frankland, V. M. Harik, G. M. Odegard, D. W. Brenner, and T.S. Gates. The stress–strain behavior of polymer–nanotube composites from molecular dynamics simulation. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1655–1661, 2003.
- [45] Y. T. Fu and H. Heinz. Structure and cleavage energy of surfactant-modified clay minerals : Influence of CEC, head group and chain length. *Philosophical Magazine*, 90(17-18) :2415–2424, 2010.
- [46] F. Gardebien, J. L. Brédas, and R. Lazzaroni. Molecular dynamics simulations of nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone) grafted on montmorillonite clay. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(25) :12287–12296, 2005. PMID : 16852516.
- [47] F. Gardebien, A. Gaudel-Siri, J. L. Brédas, and R. Lazzaroni. Molecular dynamics simulations of intercalated poly(ϵ -caprolactone)-montmorillonite clay nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(30) :10678–10686, 2004.
- [48] C. W. Gear. *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1971.

- [49] E. P. Giannelis. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials*, 8(1) :29–35, 1996.
- [50] J.-M. Gloaguen and J.-M. Lefebvre. *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*. Editor : Techniques de l’ingénieur, 2007.
- [51] E. Hackett, E. Manias, and E. P. Giannelis. Molecular dynamics simulations of organically modified layered silicates. *Journal of Chemical Physics*, 108 :7410–7415, 1998.
- [52] J. C. Halpin and J. L. Kardos. The halpin-tsai equations : a review. *Polymer Engineering & Science*, 16 :344–352, 1976.
- [53] N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, and N. Sato. Nylon 6/na–montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with na–montmorillonite slurry. *Polymer*, 44(10) :2933–2937, 2003.
- [54] Z. Hashin. The inelastic inclusion problem. *International Journal of Engineering Science*, 7 :11–36, 1969.
- [55] Z. Hashin and S. Shtrikman. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11(2) :127–140, 1963.
- [56] A. V. Hershey. The elasticity of an isotropic aggregate of anisotropic cubic crystals. *Journal of Applied Mechanics*, 21(3) :236–241, 1954.
- [57] D. F. Hewett. The origin of bentonite. *J. Wash. Acad. Sci.*, 7 :196–198, 1917.
- [58] R. Hill. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials : I. elastic behaviour. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 12(4) :199–212, 1964.
- [59] R. Hill. A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4) :213–222, 1965.
- [60] R. Hill. Theory of mechanical properties of fibre-strengthened materials : III. self-consistent model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4) :189–198, 1965.
- [61] R. W. Hockney. The potential calculation and some applications. *Methods in Computational Physics*, 9 :135–211, 1970.
- [62] U. Hofmann, K. Endell, and D. Wilm. Kristallstruktur und quellung von montmorillonit. (das tonmineral der bentonittone.). *Z Kristallogr*, 86 :340–348, 1933.
- [63] W. G. Hoover. Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physics Review A*, 31(3) :1695–1697, 1985.
- [64] M. Hori and S. Nemat-Nasser. Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composites. *Mechanics of Materials*, 14(3) :189–206, 1993.

- [65] G. K. Hu and G. J. Weng. The connections between the double-inclusion model and the ponte castaneda-willis, mori-tanaka, and kuster-toksoz. *Mechanics of Materials*, 32 :495–503, 2000.
- [66] P. H. Hünenberger. Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations. *Adv. Polym. Sci.*, 173 :105–149, 2005.
- [67] H. G. Jeon, H.-T. Jung, and S. D. Hudson. Morphology of polymer/silicate nanocomposites : high density polyethylene and a nitrile copolymer. *Polymer Bulletin*, 41 :107–113, 1998.
- [68] X. L. Ji, J. K. Jing, W. Jiang, and B. Z. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 42(5) :983–993, 2002.
- [69] J. Ju and T. Chen. Effective elastic moduli of two-phase composites containing randomly dispersed spherical inhomogeneities. *Acta Mechanica*, 103 :123–144, 1994.
- [70] J. Ju and T. Chen. Micromechanics and effective moduli of elastic composites containing randomly dispersed ellipsoidal inhomogeneities. *Acta Mechanica*, 103 :103–121, 1994.
- [71] D. R. Katti, P. Ghosh, S. R. Schmidt, and K. S. Katti. Mechanical properties of the sodium montmorillonite interlayer intercalated with amino acids. *Biomacromolecules*, 6(6) :3276–3282, 2005.
- [72] D. R. Katti, S. R. Schmidt, P. Ghosh, and K. S. Katti. Modeling the response of pyrophyllite interlayer to applied stress using steered molecular dynamics. *Clays and Clay Minerals*, 53(2) :171–178, 2005.
- [73] K. S. Katti, D. Sikdar, D. R. Katti, P. Ghosh, and D. Verma. Molecular interactions in intercalated organically modified clay and clay–polycaprolactam nanocomposites : experiments and modeling. *Polymer*, 47(1) :403–414, 2006.
- [74] M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuk, and O. Akane. Nematic liquid crystal/clay mineral composites. *Mater. Eng. Sci. C*, 6 :135–143, 1998.
- [75] G. Kneer. Über die berechnung der elastizitätsmoduln vielkristalliner aggregate mit textur. *Physica Status Solidi*, 9 :825–838, 1965.
- [76] W. C. Knight. Bentonite. *Eng. Min. J.*, 66 :1–491, 1898.
- [77] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(05) :1185–1189, 1993.
- [78] X. Kornmann, L. A. Berglund, J. Sterte, and E. P. Giannelis. Nanocomposites based on montmorillonite and unsaturated polyester. *Polymer Engineering & Science*, 38(8) :1351–1358, 1998.

-
- [79] E. Kröner. Berechnung der elastischen konstanten des vielkristalls aus den konstanten des einkristalls. *Zeitschrift für Physik*, 151 :504–518, 1958.
- [80] E. Kröner. Elastic moduli of perfectly disordered composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 15(5) :319–329, 1967.
- [81] G. T. Kuster and M. N. Toksoz. Velocity and attenuation of seismic waves in two-phase media : I theoretical formulation. *Geophysics*, 39 :587–606, 1974.
- [82] G. Lagaly. Interactions of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics*, 22 :43–51, 1986.
- [83] P. Langevin. Sur la théorie du mouvement brownien. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 146 :530–532, 1908.
- [84] J. E. Lennard-Jones. On the determination of molecular fields : II. from the equation of state of a gas. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.*, 106(738) :463–477, 1924.
- [85] W. Li and W. A. Goddard. Nylon 6 crystal structures, folds, and lamellae from theory. *Macromolecules*, 35(22) :8440–8455, 2002.
- [86] Y. Li, A. M. Waas, and E. M. Arruda. A closed-form, hierarchical, multi-interphase model for composites—derivation, verification and application to nanocomposites. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(1) :43–63, 2011.
- [87] Y. Li, A. M. Waas, and E. M. Arruda. The effects of the interphase and strain gradients on the elasticity of layer by layer (lbl) polymer/clay nanocomposites. *International Journal of Solids and Structures*, 48(6) :1044–1053, 2011.
- [88] X. Liu and C. Breen. High-temperature crystalline phases in nylon 6/clay nanocomposites. *Macromolecular Rapid Communications*, 26 :1081–1086, 2005.
- [89] J.-J. Luo and I. M. Daniel. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1607–1616, 2003.
- [90] A. D. MacKerell, Jr. *et al.* All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(18) :3586–3616, 1998.
- [91] J. Mandel. *Mécanique des milieux continus*. Gauthier Villars, Paris, 1966.
- [92] V. Marcadon, E. Herve, and A. Zaoui. Micromechanical modeling of packing and size effects in particulate composites. *International Journal of Solids and Structures*, 44(25–26) :8213–8228, 2007.

- [93] A. Mesbah, F. Zaïri, S. Boutaleb, J.-M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, S. Xie, T. Boukharouba, and J.-M. Lefebvre. Experimental characterization and modeling stiffness of polymer/clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework. *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5) :3274–3291, 2009.
- [94] H. E. Miltner, G. V. Assche, A. Pozsgay, B. Pukánszky, and B. van Mele. Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization. *Polymer*, 47(3) :826–835, 2006.
- [95] H. E. Miltner, H. Rahier, A. Pozsgay, B. Pukánszky, and B. van Mele. Experimental evidence for reduced chain segment mobility in poly(amide)-6/clay nanocomposites. *Composite Interfaces*, 12(8-9) :787–803, 2005.
- [96] A. Miranville and R. Temam. *Modélisation mathématique et mécanique des milieux continus*, volume 18 of *Scopos*. Springer, 2003.
- [97] V. Miri, S. Elkoun, F. Peurton, C. Vanmansart, J.-M. Lefebvre, P. Krawczak, and R. Seguela. Crystallization kinetics and crystal structure of nylon 6-clay nanocomposites : combined effects of thermomechanical history, clay content, and cooling conditions. *Macromolecules*, 41 :9234–9244, 2008.
- [98] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21(5) :571–574, 1973.
- [99] S. M. Mrayed, Q. H. Zeng, and A. B. Yu. Interfacial interactions in clay-based nylon 6 nanocomposites : A density functional theory study. *Computational Materials Science*, 46(4) :942–949, 2009.
- [100] T. Mura. *Micromechanics of Defects in Solids*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2nd edition, 1987.
- [101] E. Naveau, Z. Dominkovics, C. Detrembleur, C. Jérôme, J. Hári, K. Renner, M. Alexandre, and B. Pukánszky. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *European Polymer Journal*, 47(1) :5–15, 2011.
- [102] S. Nemat-Nasser and M. Hori. *Micromechanics : Overall Properties of Heterogeneous Solids*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1st edition, 1993.
- [103] S. Nemat-Nasser and M. Hori. *Micromechanics : Overall Properties of Heterogeneous Solids*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 2nd edition, 1999.
- [104] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2) :255–268, 1984.
- [105] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *Journal of Chemical Physics*, 81(1) :511–519, 1984.
- [106] G. M. Odegard, T. C. Clancy, and T. S. Gates. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 46(2) :553–562, 2005.

-
- [107] G. M. Odegard, T. S. Gates, K. E. Wise, C. Park, and E. J. Siochi. Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, 63(11) :1671–1687, 2003.
- [108] M. Parrinello and A. Rahman. Strain fluctuations and elastic constants. *Journal of Chemical Physics*, 76(5) :2662–2666, 1982.
- [109] D. R. Paul, Q. H. Zeng, A. B. Yu, and G. Q. Lu. The interlayer swelling and molecular packing in organoclays. *Journal of Colloid and Interface Science*, 292(2) :462–468, 2005.
- [110] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(12) :1119–1198, 2008.
- [111] E. Pollet, C. Delcourt, M. Alexandre, and P. Dubois. Organic-inorganic nanohybrids obtained by sequential copolymerization of ϵ -caprolactone and L-lactide from activated clay surface. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205(16) :2235–2244, 2004.
- [112] P. Ponte Castaneda and J. R. Willis. The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43 :1919–1951, 1995.
- [113] J. R. Ray. Fluctuations and thermodynamics properties of anisotropic solids. *Journal of Applied Physics*, 53(9) :6441–6443, 1982.
- [114] J. R. Ray. Molecular dynamics equations of motion for systems varying in shape and size. *Journal of Chemical Physics*, 79(10) :5128–5130, 1983.
- [115] J. R. Ray. Elastic constants and statistical ensembles in molecular dynamics. *Computer Physics Reports*, 8(3) :109–151, 1988.
- [116] J. R. Ray, M. C. Moody, and A. Rahman. Molecular dynamics calculation of elastic constants for a crystalline system in equilibrium. *Physical Review B*, 32 :733–735, Jul 1985.
- [117] J. R. Ray, M. C. Moody, and A. Rahman. Calculation of elastic constants using isothermal molecular dynamics. *Physical Review B*, 33 :895–899, Jan 1986.
- [118] S. S. Ray and M. Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites : a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28(11) :1539–1641, 2003.
- [119] A. Reuss. Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 9 :49–58, 1929.
- [120] Y. Rougier. *Etude du comportement sous irradiation : modélisation micromécanique de l'élastoviscoplasticité*. PhD thesis, Ecole Polytechnique, 1994.
- [121] P. Schofield and J. R. Henderson. Statistical mechanics of inhomogeneous fluid. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A.*, 379(1776) :231–246, 1982.

- [122] J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(13) :5849–5858, 2001.
- [123] N. Sheng, M. C. Boyce, D. M. Parks, G. C. Rutledge, J. I. Abes, and R. E. Cohen. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 45(2) :487–506, 2004.
- [124] D. Sikdar, D. R. Katti, and K. S. Katti. A molecular model for ϵ -caprolactam-based intercalated polymer clay nanocomposite : integrating modeling and experiments. *Langmuir*, 22(18) :7738–7747, 2006. PMID : 16922558.
- [125] D. Sikdar, D. R. Katti, and K. S. Katti. The role of interfacial interactions on the crystallinity and nanomechanical properties of clay–polymer nanocomposites : a molecular dynamics study. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(5) :3137–3148, 2008.
- [126] D. Sikdar, D. R. Katti, K. S. Katti, and R. Bhowmik. Insight into molecular interactions between constituents in polymer clay nanocomposites. *Polymer*, 47(14) :5196–5205, 2006.
- [127] D. Sikdar, D. R. Katti, K. S. Katti, and B. Mohanty. Effect of organic modifiers on dynamic and static nanomechanical properties and crystallinity of intercalated clay–polycaprolactam nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(2) :790–802, 2007.
- [128] D. Sikdar, K. S. Katti, and D. R. Katti. Molecular interactions alter clay and polymer structure in polymer clay nanocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8 :1638–1657, 2008.
- [129] D. Sikdar, S. M. Pradhan, D. R. Katti, K. S. Katti, and B. Mohanty. Altered phase model for polymer clay nanocomposites. *Langmuir*, 24(10) :5599–5607, 2008. PMID : 18419145.
- [130] N. T. Skipper, F.-R. C. Chang, and G. Sposito. Monte carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals ; 1, methodology. *Clays and Clay Minerals*, 43(3) :285–293, 1995.
- [131] W. Smith, T. R. Forester, and I. T. Todorov. *DL_POLY*. STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, 2010. http://www.ccp5.ac.uk./DL_POLY_CLASSIC/.
- [132] Southern Clay Products, Inc. Cloisite® 20A : typical physical properties bulletin. Product bulletin/cloisite®, Southern Clay Products, Inc./ a subsidiary of Rockwood Specialties, Inc., Gonzales, TX 78629, USA, 2012. http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2020A.pdf.
- [133] Southern Clay Products, Inc. Cloisite® 30B : typical physical properties bulletin. Product bulletin/cloisite®, Southern Clay Products, Inc./ a subsidiary of Rockwood Specialties, Inc., Gonzales, TX 78629, USA, 2012. http://www.scprod.com/product_bulletins/PB%20Cloisite%2030B.pdf.

-
- [134] D. R. Squire, A. C. Holt, and W. G. Hoover. Isothermal elastic constants for argon : theory and monte carlo calculations. *Physica*, 42(3) :388–397, 1969.
- [135] R. J. Swenson. Comments on virial theos for bounded systems. *American Journal of Physics*, 51(10) :940–942, 1983.
- [136] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : application to small water clusters. *J. Chem. Phys.*, 76(1) :637–649, 1982.
- [137] G. Tanaka and L. A. Goettler. Predicting the binding energy for nylon 6,6/clay nanocomposites by molecular modeling. *Polymer*, 43(2) :541–553, 2002.
- [138] G. P. Tandon and G. J. Weng. The effect of aspect ratio of inclusions on the elastic properties of unidirectionally aligned composites. *Polymer Composites*, 5 :327–333, 1984.
- [139] K. Tashiro and H. Tadokoro. Calculation of three-dimensional elastic constants of polymer crystals. 3. α and γ forms of nylon 6. *Macromolecules*, 14(3) :781–785, 1981.
- [140] B. J. Teppen, K. Rasmussen, P. M. Bertsch, D. M. Miller, M. David, and L. Schäfer. Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(9) :1579–1587, 1997.
- [141] J. Tersoff. Modeling solid-state chemistry : interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B.*, 39(8) :5566–5568, 1989.
- [142] D. N. Theodorou and U. W. Suter. Atomistic modeling of mechanical properties of polymeric glasses. *Macromolecules*, 19(1) :139–154, 1986.
- [143] D. N. Theodorou and U. W. Suter. Local structure and the mechanism of response to elastic deformation in a glassy polymer. *Macromolecules*, 19(2) :379–387, 1986.
- [144] D. H. Tsai. The virial theorem and stress calculation in molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 70 :1375–1382, 1979.
- [145] H. L. Tyan, Y. C. Liu, and K. H. Wei. Thermally and mechanically enhanced clay/polyimide nanocomposite via reactive organoclay. *Chemistry of Materials*, 11(7) :1942–1947, 1999.
- [146] H. L. Tyan, K. H. Wei, and T. E. Hsieh. Mechanical properties of clay–polyimide (BTDA–ODA) nanocomposites via ODA-modified organoclay. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 38(22) :2873–2878, 2000.
- [147] A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada and Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(05) :1179–1184, 1993.
- [148] R. A. Vaia and E. P. Giannelis. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 30(25) :7990–7999, 1997.

- [149] R. A. Vaia and E. P. Giannelis. Polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates : model predictions and experiment. *Macromolecules*, 30(25) :8000–8009, 1997.
- [150] R. A. Vaia, H. Ishii, and E. P. Giannelis. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*, 5(12) :1694–1696, 1993.
- [151] R. A. Vaia, R. K. Teukolsky, and E. P. Giannelis. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates. *Chemistry of Materials*, 6 :1017–1022, 1994.
- [152] R. R. Vaia, K. D. Jandt, E. J. Kramer, and E. P. Giannelis. Kinetics of polymer melt intercalation. *Macromolecules*, 28(24) :8080–8085, 1995.
- [153] L. Verlet. Computer « experiments » on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1) :98–103, 1967.
- [154] L. Verlet. Computer « experiments » on classical fluids. II. equilibrium correlation functions. *Physical Review*, 165(1) :201–214, 1968.
- [155] D. P. N. Vlasveld, M. de Jong, H. E. N. Bersee, A. D. Gotsis, and S. J. Picken. The relation between rheological and mechanical properties of pa6 nano- and micro-composites. *Polymer*, 46(23) :10279–10289, 2005.
- [156] D. P. N. Vlasveld, S. G. Vaidya, H. E. N. Bersee, and S. J. Picken. A comparison of the temperature dependence of the modulus, yield stress and ductility of nanocomposites based on high and low mw pa6 and pa66. *Polymer*, 46(10) :3452–3461, 2005.
- [157] W. Voigt. Theoretische studien über die elasticitätsverhältnisse der krystalle. *Abh. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Kl.*, 34 :3–51, 1887.
- [158] L. J. Walpole. On the overall elastic moduli of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 17(4) :235–251, 1969.
- [159] L. J. Walpole. Fourth-rank tensors of the thirty-two crystal classes : Multiplication tables. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 391(1800) :149–179, 1984.
- [160] J. Wang and R. Pyrz. Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites—part i : basic theory and formulas. *Composites Science and Technology*, 64(7–8) :925–934, 2004.
- [161] J. Wang and R. Pyrz. Prediction of the overall moduli of layered silicate-reinforced nanocomposites—part ii : analyses. *Composites Science and Technology*, 64(7–8) :935–944, 2004.
- [162] J. H. Weiner. *Statistical mechanics of elasticity*. Wiley, New York, 1983.

- [163] G. J. Weng. A unified, self-consistent theory for the plastic deformation of metals. *Journal of Applied Mechanics*, 49 :728–734, 1982.
- [164] Wolfram Research, Inc. *Mathematica*. Wolfram Research, Inc., Champaign, IL 61820–7237, USA, 1988. <http://www.wolfram.com/mathematica/>.
- [165] Z. Wu, C. Zhou, R. Qi, and H. Zhang. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*, 83(11) :2403–2410, 2002.
- [166] W. Xu, Q. Zeng, and A. Yu. Young’s modulus of effective clay clusters in polymer nanocomposites. *Polymer*, 53(17) :3735–3740, 2012.
- [167] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Synthesis and properties of polyimide- clay hybrid,. *J. Polym. Sci. : Part A*, 31 :2493–2498, 1993.
- [168] C.W. Yong. *DL_FIELD*. STFC Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, Cheshire, UK, 2010. http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL_FIELD/.
- [169] K. Yoshimoto, G. J. Papakonstantopoulos, J.F. Lutsko, and J.J. de Pablo. Statistical calculation of elastic moduli for atomistic models. *Physical Review B*, 71 :184108–1–6, 2005.
- [170] F. Zaïri, J.-M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, A. Mesbah, and J.-M. Lefebvre. Study of the effect of size and clay parameters on the yield and post-yield response of polymer/clay nanocomposites via a multiscale micromechanical modeling. *Acta materialia*, 59 :3851–3863, 2011.
- [171] A. Zare-Shahabadi, A. Shokuhfar, S. Ebrahimi-Nejad, M. Arjmand, and M. Termeh. Modeling the stiffness of polymer/layered silicate nanocomposites : More accurate predictions with consideration of exfoliation ratio as function of filler content. *Polymer Testing*, 30(4) :408–414, 2011.
- [172] Q.H. Zeng, A.B. Yu, and G.Q. Lu. Molecular dynamics simulations of organoclays and polymer nanocomposites. *International Journal of Nanotechnology*, 5(2–3) :277–290, 2008.
- [173] Q.H. Zeng, A.B. Yu, and G.Q. Lu. Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(2) :191–269, 2008.
- [174] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, and R.K. Standish. Molecular dynamics simulation of organic–inorganic nanocomposites : Layering behavior and interlayer structure of organoclays. *Chemistry of Materials*, 15(25) :4732–4738, 2003.
- [175] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, and R.K. Standish. Molecular dynamics simulation of the structural and dynamic properties of dioctadecyldimethyl ammoniums in organoclays. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(28) :10025–10033, 2004.
- [176] Q.H. Zeng, A.B. Yu, G.Q. Lu, and R.K. Standish. Interfacial interactions and structure of organic-inorganic nanohybrids. *Journal of Materials Science and Technology*, 21 :114–118, 2005.

Annexes

Décomposition canonique de Walpole

Pour faciliter la résolution tensorielle implicite que requiert l'approche auto-cohérente, nous avons introduit les notations symboliques résultant de la décomposition de Walpole [159] des tenseurs d'ordre 4 isotropes transverses et monocliniques. Soit \mathcal{B} , une base canonique formée par des « vecteurs » linéairement indépendants construits à partir des vecteurs unitaires de la maille élémentaire \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} . Cette base, que nous définirons par la suite pour les deux classes de symétrie des tenseurs d'ordre 4 considérées dans notre étude, permet d'effectuer avec plus de souplesse, les opérations de produit doublement contracté et d'inversion de tenseurs d'ordre 4. Pour plus de détails, consulter les travaux de Walpole [159] sur la décomposition des tenseurs d'ordre 4 des 32 classes cristallines géométriques de l'espace tridimensionnel et la table de multiplication des « vecteurs » de \mathcal{B} .

Dans le cas général d'un tenseur \mathbb{A} d'ordre 4 triclinique non symétrique (36 constantes scalaires indépendantes), la décomposition canonique dans la base \mathcal{B} prend la forme suivante :

$$\mathbb{A} = \sum_{n=1}^{36} a_n \mathbb{E}_n \quad (\text{A.1})$$

où les \mathbb{E}_n ($n = 1, \dots, 36$) sont les « vecteurs » linéairement indépendants (tenseurs d'ordre 4) de la base canonique \mathcal{B} et les a_n représentent les composantes de \mathbb{A} (constantes scalaires) dans la base \mathcal{B} .

A.1 Tenseurs isotropes transverses

Tout tenseur d'ordre 4 isotrope transverse \mathbb{A} peut être construit dans le cas général (absence de symétrie diagonale, donc 6 constantes scalaires indépendantes) comme suit :

$$\mathbb{A} = \sum_{n=1}^6 a_n \mathbb{E}_n = a_1 \mathbb{E}_1 + a_2 \mathbb{E}_2 + a_3 \mathbb{E}_3 + a_4 \mathbb{E}_4 + a_5 \mathbb{E}_5 + a_6 \mathbb{E}_6. \quad (\text{A.2})$$

En notation symbolique :

$$\mathbb{A} = (a_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_6), \quad (\text{A.3})$$

où les « vecteurs » \mathbb{E}_n ont pour expression :

$$\begin{aligned} E_{1ijkl} &= \frac{1}{2} q_{ij} q_{kl}, & E_{2ijkl} &= p_{ij} p_{kl}, \\ E_{3ijkl} &= \frac{1}{2} (q_{ik} q_{jl} + q_{jk} q_{il} - q_{ij} q_{kl}), & E_{4ijkl} &= \frac{1}{2} (p_{jk} q_{il} + p_{jl} q_{ik} + p_{ik} q_{jl} + p_{il} q_{jk}), \\ E_{5ijkl} &= p_{ij} q_{kl}, & E_{6ijkl} &= q_{ij} p_{kl}, \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

où \underline{p} et \underline{q} sont des tenseurs d'ordre 2 construits à partir du vecteur unitaire \underline{m} . Ils sont définis respectivement par leurs composantes p_{ij} et q_{ij} :

$$p_{ij} = m_i m_j, \quad q_{ij} = \delta_{ij} - m_i m_j. \quad (\text{A.5})$$

avec \underline{m} (\underline{m} peut être égal à \underline{a} , \underline{b} ou \underline{c}) un vecteur unitaire de l'axe de révolution orthogonal au plan de symétrie isotrope transverse. Les six constantes scalaires sont données en fonction des composantes A_{ijkl} du tenseur \mathbb{A} par :

$$\begin{aligned} a_1 &= E_{1ijkl} A_{ijkl}, & a_2 &= E_{2ijkl} A_{ijkl}, \\ a_3 &= \frac{1}{2} E_{3ijkl} A_{ijkl}, & a_4 &= \frac{1}{2} E_{4ijkl} A_{ijkl}, \\ a_5 &= E_{5ijkl} A_{ijkl}, & a_6 &= E_{6ijkl} A_{ijkl}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Si \mathbb{A} possède une symétrie diagonale c'est-à-dire $A_{ijkl} = A_{klij}$ alors $a_5 = a_6$.

Soit un second tenseur \mathbb{B} d'ordre 4 isotrope transverse de composantes b_n avec $n = 1, \dots, 6$ dans la base canonique \mathcal{B} , le produit doublement contracté de \mathbb{A} par \mathbb{B} noté $\mathbb{A} : \mathbb{B}$ s'écrit en notation symbolique comme suit :

$$\mathbb{A} : \mathbb{B} = (a_1 b_1 + 2a_6 b_5, a_2 b_2 + 2a_5 b_6, a_3 b_3, a_4 b_4, a_2 b_5 + a_5 b_1, a_1 b_6 + a_6 b_2) \quad (\text{A.7})$$

L'inverse de \mathbb{A} noté \mathbb{A}^{-1} vérifiant la relation $\mathbb{A} : \mathbb{A}^{-1} = \mathbb{A}^{-1} : \mathbb{A} = \mathbb{I}$ a pour expression :

$$\mathbb{A}^{-1} = \left(\frac{a_2}{\Delta}, \frac{a_1}{\Delta}, \frac{1}{a_3}, \frac{1}{a_4}, -\frac{a_5}{\Delta}, -\frac{a_6}{\Delta} \right), \quad (\text{A.8})$$

avec $\Delta = a_1 a_2 - 2a_5 a_6$. La table de multiplication des « vecteurs » de la base \mathcal{B} est donnée ci-dessous.

Les décompositions du tenseur identité d'ordre 4 \mathbb{I} ($I_{ijkl} = \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk})$), et des tenseurs

:	\mathbb{E}_1	\mathbb{E}_2	\mathbb{E}_3	\mathbb{E}_4	\mathbb{E}_5	\mathbb{E}_6
\mathbb{E}_1	\mathbb{E}_1	0	0	0	0	\mathbb{E}_6
\mathbb{E}_2	0	\mathbb{E}_2	0	0	\mathbb{E}_5	0
\mathbb{E}_3	0	0	\mathbb{E}_3	0	0	0
\mathbb{E}_4	0	0	0	\mathbb{E}_4	0	0
\mathbb{E}_5	\mathbb{E}_5	0	0	0	0	$2\mathbb{E}_2$
\mathbb{E}_6	0	\mathbb{E}_6	0	0	$2\mathbb{E}_1$	0

Tableau A.1 – Table de multiplication des « vecteurs » de la base canonique \mathcal{B} .

\mathbb{J} ($J_{ijkl} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\delta_{kl}$) et $\mathbb{K} = \mathbb{I} - \mathbb{J}$ (opérateurs d'ordre 4 permettant de manipuler simplement les tenseurs d'élasticité isotropes) sont données par l'équation (A.9) :

$$\begin{aligned}
\mathbb{I} &= \mathbb{E}_1 + \mathbb{E}_2 + \mathbb{E}_3 + \mathbb{E}_4 \equiv (1, 1, 1, 1, 0, 0), \\
\mathbb{J} &= \frac{1}{3} (2\mathbb{E}_1 + \mathbb{E}_2 + \mathbb{E}_5 + \mathbb{E}_6) \equiv \frac{1}{3} (2, 1, 0, 0, 1, 1), \\
\mathbb{K} &= \frac{1}{3} (\mathbb{E}_1 + 2\mathbb{E}_2 + \mathbb{E}_3 + \mathbb{E}_4 - \mathbb{E}_5 - \mathbb{E}_6) \equiv \frac{1}{3} (1, 2, 1, 1, -1, -1),
\end{aligned} \tag{A.9}$$

ces tenseurs vérifient les relations suivantes

$$\begin{aligned}
\mathbb{I} : \mathbb{I} &= \mathbb{I}, & \mathbb{J} : \mathbb{K} &= \mathbb{K} : \mathbb{J} = 0 \\
\mathbb{J} : \mathbb{J} &= \mathbb{J}, & \mathbb{I} : \mathbb{J} &= \mathbb{J} : \mathbb{I} = \mathbb{J}, \\
\mathbb{K} : \mathbb{K} &= \mathbb{K}, & \mathbb{I} : \mathbb{K} &= \mathbb{K} : \mathbb{I} = \mathbb{K}.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

A.2 Tenseurs monocliniques

Soit un système cristallin monoclinique (il contient trois groupes ponctuels : 2, m, 2/m) défini par une maille élémentaire de vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} vérifiant les relations : $l_a \neq l_b \neq l_c$ ¹ et $\hat{\alpha} = \hat{\gamma} = 90^\circ \neq \hat{\beta}$ (voir la figure A.1). Pour construire les « vecteurs » linéairement indépendants (tenseurs d'ordre 4) de la base \mathcal{B} de la décomposition canonique, deux autres vecteurs unitaires sont nécessairement introduits. Ils appartiennent au plan formé par les vecteurs \underline{a} et \underline{c} . Ils sont écrits respectivement comme des combinaisons linéaires de \underline{a} et \underline{c} pour former une base orthonormée directe $(\underline{u}, \underline{v}, \underline{b})$. Pour tout tenseur d'ordre 4 de symétrie monoclinique, c'est-à-dire 20 constantes scalaires dans le cas général (absence de symétrie diagonale), l'équation

1. l_a , l_b et l_c sont respectivement les dimensions de la maille élémentaire suivant \underline{a} , \underline{b} et \underline{c}

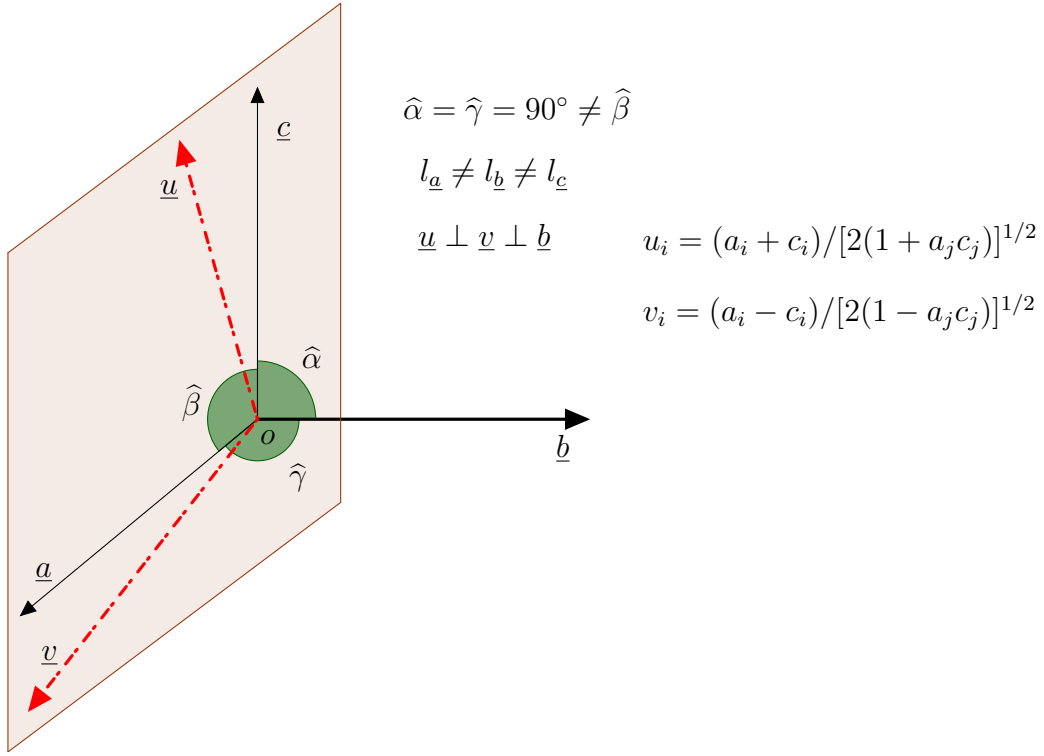


Figure A.1 – Définition des vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} et des angles $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ et $\hat{\gamma}$ du système cristallin monoclinique : construction des vecteurs unitaires \underline{u} et \underline{v} dans le plan $(O\underline{a}\underline{c})$ tous deux orthogonaux à \underline{b} .

(A.1) devient :

$$\mathbb{A} = \sum_{n=1}^{20} a_n \mathbb{E}_n \quad (\text{A.11})$$

Ces constantes scalaires a_n peuvent être regroupées en deux matrices carrées 4×4 et 2×2 , notées respectivement $\underline{\underline{a}}$ (a_{mn}) et $\underline{\underline{b}}$ (b_{mn}) :

$$\mathbb{A} = \left\{ \left(\begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{array} \right), \left(\begin{array}{cc} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{array} \right) \right\} \quad (\text{A.12})$$

ou plus simplement :

$$\mathbb{A} = \sum_{m,n=1}^4 a_{mn} \mathbb{W}_{mn} + \sum_{m,n=1}^2 b_{mn} \mathbb{V}_{mn}, \quad (\text{A.13})$$

où \mathbb{W}_{mn} et \mathbb{V}_{mn} sont des tenseurs d'ordre 4 regroupés en deux matrices $\underline{\underline{W}}$ et $\underline{\underline{V}}$ (voir les équations (A.14) et (A.15)). Ils constituent les « vecteurs » linéairement indépendants de la base canonique \mathcal{B} construits à partir des vecteurs unitaires \underline{u} , \underline{v} et \underline{b} :

$$\underline{\underline{W}} = \begin{pmatrix} u_i u_j u_k u_l & u_i u_j v_k v_l & u_i u_j b_k b_l & u_i u_j (u_k v_l + v_k u_l) / \sqrt{2} \\ v_i v_j u_k u_l & v_i v_j v_k v_l & v_i v_j b_k b_l & v_i v_j (u_k v_l + v_k u_l) / \sqrt{2} \\ b_i b_j u_k u_l & b_i b_j v_k v_l & b_i b_j b_k b_l & b_i b_j (u_k v_l + v_k u_l) / \sqrt{2} \\ (u_i v_j + v_j u_i) u_k u_l / \sqrt{2} & (u_i v_j + v_i u_j) v_k v_l / \sqrt{2} & (u_i v_j + v_j u_i) b_k b_l / \sqrt{2} & (u_i v_j + v_i u_j) (u_k v_l + v_k u_l) / \sqrt{2} \end{pmatrix} \quad (\text{A.14})$$

et

$$\underline{\underline{V}} = \begin{pmatrix} (b_i u_j + u_i b_j) (b_k u_l + u_k b_l) / 2 & (b_i u_j + u_i b_j) (b_k v_l + v_k b_l) / 2 \\ (b_i v_j + v_i b_j) (b_k u_l + u_k b_l) / 2 & (b_i v_j + v_i b_j) (b_k v_l + v_k b_l) / 2 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

Le produit doublement contracté d'un élément de $\underline{\underline{W}}$ par un autre de $\underline{\underline{V}}$ donne un tenseur nul. Les constantes scalaires a_{mn} et b_{mn} , composantes respectives des matrices \underline{a} et \underline{b} , sont données par :

$$a_{mn} = \text{Tr}(\mathbb{W}_{mn} : \mathbb{A}) \quad \text{et} \quad b_{mn} = \text{Tr}(\mathbb{V}_{mn} : \mathbb{A}). \quad (\text{A.16})$$

Si \mathbb{A} est symétrique, $A_{ijkl} = A_{klij}$, alors les matrices \underline{a} et \underline{b} sont tous deux symétriques c'est-à-dire $a_{mn} = a_{nm}$ et $b_{mn} = b_{nm}$, $\forall m \neq n$. L'opération de produit doublement contracté entre deux tenseurs \mathbb{A} et \mathbb{B} (de matrices \underline{a}' (a'_{mn}) et \underline{b}' (b'_{mn})) d'ordre 4 monocliniques est donnée par :

$$\mathbb{A} : \mathbb{B} = \sum_{m,n=1}^4 \hat{a}_{mn} \mathbb{W}_{mn} + \sum_{m,n=1}^2 \hat{b}_{mn} \mathbb{V}_{mn} \quad (\text{A.17})$$

où les constantes \hat{a}_{mn} et \hat{b}_{mn} sont données par :

$$\begin{cases} \hat{a}_{mn} = \sum_{r=1}^4 a_{mr} a'_{rn}, \\ \hat{b}_{mn} = \sum_{r=1}^2 b_{mr} b'_{rn}, \quad \forall m, n = 1, \dots, 4. \end{cases} \quad (\text{A.18})$$

L'inverse de \mathbb{A} noté \mathbb{A}^{-1} tel que $\mathbb{A} : \mathbb{A}^{-1} = \mathbb{A}^{-1} : \mathbb{A} = \mathbb{I}$ est donné par :

$$\mathbb{A}^{-1} = \left\{ \left(\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{pmatrix} \right)^{-1}, \left(\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{pmatrix} \right)^{-1} \right\}. \quad (\text{A.19})$$

Expression des fonctions ϕ et ψ – Relation entre la fraction massique et la fraction volumique d'une particule

B.1 Expression des fonctions ϕ et ψ

Nous avons choisi d'écrire les fonctions ϕ et ψ dans le cas général d'une phase quelconque r . Pour la formulation viscoélastique, les modules élastiques réels sont remplacés par ceux complexes.

B.1.1 Inclusions de symétrie isotrope transverse : cas des nanoparticules d'argile

Les fonctions ϕ et ψ intervenant dans les systèmes d'équations (2.16) (2.32) et (2.34) sont exprimées comme suit :

$$\begin{aligned}\phi_r &= \frac{1}{3}T_{iijj} = \frac{1}{3}(2T_1 + T_2 + 2T_5 + 2T_6) \\ \psi_r &= \frac{1}{5}\left(T_{ijij} - \frac{1}{3}T_{iijj}\right) = \frac{1}{5}(T_1 + T_2 + 2T_3 + 2T_4 - \phi_r)\end{aligned}\tag{B.1}$$

où T_i , $i = 1, \dots, 6$ sont les constantes scalaires issues de la décomposition de Walpole du tenseur d'ordre 4 isotrope transverse \mathbb{T}_r .

$$\mathbb{T}_r = (\mathbb{C}_r - \mathbb{C}_1) : \mathbb{A}_r\tag{B.2}$$

En notation symbolique :

$$\mathbb{T}_r = (T_{2222} + T_{2233}, T_{1111}, 2T_{2323}, 2T_{1212}, T_{1122}, T_{2211}) \equiv (T_1, T_2, T_3, T_4, T_5, T_6)\tag{B.3}$$

Les constantes scalaires T_i , $i = 1, \dots, 6$ sont données par :

$$\begin{aligned}
 T_1 &= \frac{1}{\Omega} \left[(2k_r - 2k_1) \left(1 + 2C \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) + 3D \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - 2(l_r - l_1) \left(-C \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) + 3D \left(\frac{2k_r + l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right] \\
 T_2 &= \frac{1}{\Omega} \left[(n_r - n_1) \left(1 + 2A \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) + 3B \left(\frac{2k_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - 2(l_r - l_1) \left(-2A \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) + \frac{3}{2}B \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right] \\
 T_3 &= \frac{2m_r - 2m_1}{1 + 2F \left(\frac{m_r}{\mu} - 1 \right)} \\
 T_4 &= \frac{2p_r - 2p_1}{1 + 2G \left(\frac{p_r}{\mu} - 1 \right)} \\
 T_5 &= \frac{1}{\Omega} \left[(l_r - l_1) \left(1 + 2C \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) + 3D \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - (n_r - n_1) \left(-C \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) + 3D \left(\frac{2k_r + l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right] \\
 T_6 &= \frac{1}{\Omega} \left[(l_r - l_1) \left(1 + 2A \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) + 3B \left(\frac{2k_r + l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right. \\
 &\quad \left. - (2k_r - 2k_1) \left(-2A \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) + \frac{3}{2}B \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \right) \right]
 \end{aligned} \tag{B.4}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \Omega &= 1 + 2A \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) + 3B \left(\frac{2k_r + l_r}{3\kappa} - 1 \right) \\
 &\quad + 2C \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) + 3D \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \\
 &\quad + \left(\frac{2k_r + l_r}{3\kappa} - 1 \right) \left(\frac{n_r - l_r}{2\mu} - 1 \right) (6CD + 12AD) \\
 &\quad + \left(\frac{n_r + 2l_r}{3\kappa} - 1 \right) \left(\frac{k_r - l_r}{\mu} - 1 \right) (3CD + 6AD)
 \end{aligned} \tag{B.5}$$

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{1}{6} (\hat{S}_{2222} + \hat{S}_{2233} - 2\hat{S}_{2211}), & B &= \frac{2}{9} (\hat{S}_{2222} + \hat{S}_{2233} + \hat{S}_{2211}) \\
 C &= \frac{1}{3} (\hat{S}_{1111} - \hat{S}_{1122}), & D &= \frac{1}{9} \hat{S}_{1111} + \frac{2}{9} \hat{S}_{1122}, & F &= \hat{S}_{2323}, & G &= \hat{S}_{1212}
 \end{aligned} \tag{B.6}$$

où \hat{S}_{ijkl} sont les composantes du tenseur d'Eshelby $\hat{\mathbb{S}}$ d'une inclusion sphéroïdale, isotrope transverse par rapport au plan (Ox_2x_3) , noyée dans un milieu isotrope. Le tenseur $\hat{\mathbb{S}}$ dépend du facteur de forme α de l'inclusion et des propriétés élastiques du milieu de référence.

$$\begin{aligned}
 \hat{S}_{1111} &= \frac{1}{2(1-\nu)} \left[1 - 2\nu + \frac{3\alpha^2 - 1}{\alpha^2 - 1} - \left(1 - 2\nu + \frac{3\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \theta \right] \\
 \hat{S}_{2222} &= \hat{S}_{3333} = \frac{1}{8(1-\nu)} \frac{3\alpha^2}{\alpha^2 - 1} + \frac{1}{4(1-\nu)} \left[1 - 2\nu - \frac{9}{4(\alpha^2 - 1)} \right] \theta \\
 \hat{S}_{2233} &= \hat{S}_{3322} = \frac{1}{4(1-\nu)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 - 1)} - \left(1 - 2\nu + \frac{3}{4(\alpha^2 - 1)} \right) \theta \right] \\
 \hat{S}_{2211} &= \hat{S}_{3311} \\
 &= -\frac{1}{2(1-\nu)} \frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} + \frac{1}{4(1-\nu)} \left[\frac{3\alpha^2}{\alpha^2 - 1} - (1 - 2\nu) \right] \theta \\
 \hat{S}_{1122} &= \hat{S}_{1133} \\
 &= -\frac{1}{2(1-\nu)} \left[1 - 2\nu + \frac{1}{\alpha^2 - 1} \right] + \frac{1}{2(1-\nu)} \left[1 - 2\nu + \frac{3}{2(\alpha^2 - 1)} \right] \theta \\
 \hat{S}_{2323} &= \frac{1}{4(1-\nu)} \left[\frac{\alpha^2}{2(\alpha^2 - 1)} + \left(1 - 2\nu - \frac{3}{4(\alpha^2 - 1)} \right) \theta \right] \\
 \hat{S}_{1212} &= \hat{S}_{1313} \\
 &= \frac{1}{4(1-\nu)} \left[1 - 2\nu - \frac{\alpha^2 + 1}{\alpha^2 - 1} - \frac{1}{2} \left(1 - 2\nu - \frac{3(\alpha^2 + 1)}{\alpha^2 - 1} \right) \theta \right]
 \end{aligned} \tag{B.7}$$

où ν est le coefficient de Poisson effectif défini par :

$$\nu = \frac{3\kappa - 2\mu}{2(3\kappa + \mu)} \tag{B.8}$$

Le terme θ est fonction du facteur de forme α :

$$\theta = \begin{cases} \frac{\alpha}{(1 - \alpha^2)^{3/2}} \left[\cos^{-1} \alpha - \alpha(1 - \alpha^2)^{1/2} \right] & \text{si } \alpha < 1 \\ \frac{\alpha}{(\alpha^2 - 1)^{3/2}} \left[\alpha(\alpha^2 - 1)^{1/2} - \cosh^{-1} \alpha \right] & \text{si } \alpha > 1 \end{cases} \tag{B.9}$$

B.1.2 Inclusions de symétrie monoclinique : cas des cristaux α et γ

Pour chaque phase, l'expression des fonctions ϕ ou de ψ est la même. Nous avons décidé dans cette partie d'exprimer ces fonctions sans l'indice r pour éviter une surcharge des équations. Le

lecteur fera simplement attention aux tenseurs d'élasticité et d'Eshelby, en l'occurrence les 20 constantes scalaires (Eq. (B.19)), relatives à chaque phase. Les fonctions ϕ et ψ des systèmes d'équations (2.39) et (2.42) sont données par :

$$\begin{aligned}
 \phi &= \frac{1}{3} \left[(a + f + h) (A_{11}^1 + A_{12}^1 + A_{13}^1) + (b + e + n) (A_{21}^1 + A_{22}^1 + A_{23}^1) \right. \\
 &\quad + (c + g + m) (A_{31}^1 + A_{32}^1 + A_{33}^1) + (k + p + r) (A_{41}^1 + A_{42}^1 + A_{43}^1) \\
 &\quad \left. - 3 (A_{11}^1 + A_{12}^1 + A_{13}^1 + A_{21}^1 + A_{22}^1 + A_{23}^1 + A_{31}^1 + A_{32}^1 + A_{33}^1) \kappa_1 \right] \\
 \\
 \psi &= \frac{1}{5} \left[f A_{12}^1 + h A_{13}^1 + l A_{14}^1 + e A_{21}^1 + b A_{22}^1 + n A_{23}^1 + q A_{24}^1 \right. \\
 &\quad + g A_{31}^1 + m A_{32}^1 + c A_{33}^1 + s A_{34}^1 + k A_{41}^1 + p A_{42}^1 + r A_{43}^1 + d A_{44}^1 \\
 &\quad - (A_{11}^1 + A_{12}^1 + A_{13}^1 + A_{21}^1 + A_{22}^1 + A_{23}^1 + A_{31}^1 + A_{32}^1 + A_{33}^1) \kappa_1 + A_{11}^1 \left(a - \kappa_1 - \frac{4\mu_1}{3} \right) \\
 &\quad + \frac{2}{3} (A_{12}^1 + A_{13}^1 + A_{21}^1 - 2A_{22}^1 + A_{23}^1 + A_{31}^1 + A_{32}^1 - 2A_{33}^1 - 3A_{44}^1) \mu_1 \\
 &\quad \left. + z A_{12}^2 + t A_{21}^2 + A_{11}^2 (v - 2\mu_1) + A_{22}^2 (w - 2\mu_1) - \phi \right]
 \end{aligned} \tag{B.10}$$

Par la décomposition de Walpole [159] sur la base canonique \mathcal{B} des tenseurs monocliniques, le tenseur de localisation \mathbb{A} est exprimé symboliquement comme suit (voir l'annexe A.2) :

$$\mathbb{A} = \mathbb{B}^{-1} = \left\{ \left(\begin{array}{cccc} A_{11}^1 & A_{12}^1 & A_{13}^1 & A_{14}^1 \\ A_{21}^1 & A_{22}^1 & A_{23}^1 & A_{24}^1 \\ A_{31}^1 & A_{32}^1 & A_{33}^1 & A_{34}^1 \\ A_{41}^1 & A_{42}^1 & A_{43}^1 & A_{44}^1 \end{array} \right), \left(\begin{array}{cc} A_{11}^2 & A_{12}^2 \\ A_{21}^2 & A_{22}^2 \end{array} \right) \right\} \tag{B.11}$$

avec

$$\begin{aligned}
 A_{11}^1 &= (B_{24}^1 (B_{33}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{43}^1) + B_{23}^1 (B_{32}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{42}^1) + B_{22}^1 (B_{34}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{44}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{22}^1 &= (B_{14}^1 (B_{33}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{43}^1) + B_{13}^1 (B_{31}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{41}^1) + B_{11}^1 (B_{34}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{44}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{33}^1 &= (B_{14}^1 (B_{22}^1 B_{41}^1 - B_{21}^1 B_{42}^1) + B_{12}^1 (B_{21}^1 B_{44}^1 - B_{24}^1 B_{41}^1) + B_{11}^1 (B_{24}^1 B_{42}^1 - B_{22}^1 B_{44}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{44}^1 &= (B_{13}^1 (B_{22}^1 B_{31}^1 - B_{21}^1 B_{32}^1) + B_{12}^1 (B_{21}^1 B_{33}^1 - B_{23}^1 B_{31}^1) + B_{11}^1 (B_{23}^1 B_{32}^1 - B_{22}^1 B_{33}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{12}^1 &= - (B_{14}^1 (B_{33}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{43}^1) + B_{13}^1 (B_{32}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{42}^1) + B_{12}^1 (B_{34}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{44}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{13}^1 &= (B_{14}^1 (B_{23}^1 B_{42}^1 - B_{22}^1 B_{43}^1) + B_{13}^1 (B_{22}^1 B_{44}^1 - B_{24}^1 B_{42}^1) + B_{12}^1 (B_{24}^1 B_{43}^1 - B_{23}^1 B_{44}^1)) / \Omega^1 \\
 A_{14}^1 &= - (B_{14}^1 (B_{23}^1 B_{32}^1 - B_{22}^1 B_{33}^1) + B_{13}^1 (B_{22}^1 B_{34}^1 - B_{24}^1 B_{32}^1) + B_{12}^1 (B_{24}^1 B_{33}^1 - B_{23}^1 B_{34}^1)) / \Omega^1
 \end{aligned}$$

...

$$\begin{aligned}
 A_{21}^1 &= - \left(B_{24}^1 \left(B_{33}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{43}^1 \right) + B_{23}^1 \left(B_{31}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{41}^1 \right) + B_{21}^1 \left(B_{34}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{44}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{23}^1 &= - \left(B_{14}^1 \left(B_{23}^1 B_{41}^1 - B_{21}^1 B_{43}^1 \right) + B_{13}^1 \left(B_{21}^1 B_{44}^1 - B_{24}^1 B_{41}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{24}^1 B_{43}^1 - B_{23}^1 B_{44}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{24}^1 &= \left(B_{14}^1 \left(B_{23}^1 B_{31}^1 - B_{21}^1 B_{33}^1 \right) + B_{13}^1 \left(B_{21}^1 B_{34}^1 - B_{24}^1 B_{31}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{24}^1 B_{33}^1 - B_{23}^1 B_{34}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{31}^1 &= \left(B_{24}^1 \left(B_{32}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{42}^1 \right) + B_{22}^1 \left(B_{31}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{41}^1 \right) + B_{21}^1 \left(B_{34}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{44}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{32}^1 &= - \left(B_{14}^1 \left(B_{32}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{42}^1 \right) + B_{12}^1 \left(B_{31}^1 B_{44}^1 - B_{34}^1 B_{41}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{34}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{44}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{34}^1 &= - \left(B_{14}^1 \left(B_{22}^1 B_{31}^1 - B_{21}^1 B_{32}^1 \right) + B_{12}^1 \left(B_{21}^1 B_{34}^1 - B_{24}^1 B_{31}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{24}^1 B_{32}^1 - B_{22}^1 B_{34}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{41}^1 &= - \left(B_{23}^1 \left(B_{32}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{42}^1 \right) + B_{22}^1 \left(B_{31}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{41}^1 \right) + B_{21}^1 \left(B_{33}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{43}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{42}^1 &= \left(B_{13}^1 \left(B_{32}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{42}^1 \right) + B_{12}^1 \left(B_{31}^1 B_{43}^1 - B_{33}^1 B_{41}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{33}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{43}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{43}^1 &= - \left(B_{13}^1 \left(B_{22}^1 B_{41}^1 - B_{21}^1 B_{42}^1 \right) + B_{12}^1 \left(B_{21}^1 B_{43}^1 - B_{23}^1 B_{41}^1 \right) + B_{11}^1 \left(B_{23}^1 B_{42}^1 - B_{22}^1 B_{43}^1 \right) \right) / \Omega^1 \\
 A_{11}^2 &= B_{22}^2 / \Omega^2, \quad A_{22}^2 = B_{11}^2 / \Omega^2, \quad A_{12}^2 = -B_{12}^2 / \Omega^2, \quad A_{21}^2 = -B_{21}^2 / \Omega^2,
 \end{aligned} \tag{B.12}$$

où

$$\begin{aligned}
 \Omega^1 &= B_{12}^1 B_{41}^1 \left(B_{23}^1 B_{34}^1 - B_{24}^1 B_{33}^1 \right) + B_{11}^1 B_{42}^1 \left(B_{24}^1 B_{33}^1 - B_{23}^1 B_{34}^1 \right) + B_{12}^1 B_{43}^1 \left(B_{24}^1 B_{31}^1 - B_{21}^1 B_{34}^1 \right) \\
 &\quad + B_{11}^1 B_{43}^1 \left(B_{22}^1 B_{34}^1 - B_{24}^1 B_{32}^1 \right) + B_{14}^1 B_{33}^1 \left(B_{22}^1 B_{41}^1 - B_{21}^1 B_{42}^1 \right) + B_{14}^1 B_{23}^1 \left(B_{31}^1 B_{42}^1 - B_{32}^1 B_{41}^1 \right) \\
 &\quad + B_{14}^1 B_{43}^1 \left(B_{21}^1 B_{32}^1 - B_{22}^1 B_{31}^1 \right) + B_{12}^1 B_{44}^1 \left(B_{21}^1 B_{33}^1 - B_{23}^1 B_{31}^1 \right) + B_{11}^1 B_{44}^1 \left(B_{23}^1 B_{32}^1 - B_{22}^1 B_{33}^1 \right) \\
 &\quad + B_{13}^1 B_{34}^1 \left(B_{21}^1 B_{42}^1 - B_{22}^1 B_{41}^1 \right) + B_{13}^1 B_{24}^1 \left(B_{32}^1 B_{41}^1 - B_{31}^1 B_{42}^1 \right) + B_{13}^1 B_{44}^1 \left(B_{22}^1 B_{31}^1 - B_{21}^1 B_{32}^1 \right) \\
 \Omega^2 &= B_{11}^2 B_{22}^2 - B_{12}^2 B_{21}^2
 \end{aligned} \tag{B.13}$$

Les constantes scalaires du tenseur $\mathbb{B} = \mathbb{I} + \hat{\mathbb{S}}_r : \mathbb{C}^{-1} : (\mathbb{C}_r - \mathbb{C})$ sont regroupées dans deux matrices carrées :

$$\mathbb{B} = \left\{ \left(\begin{array}{cccc} B_{11}^1 & B_{12}^1 & B_{13}^1 & B_{14}^1 \\ B_{21}^1 & B_{22}^1 & B_{23}^1 & B_{24}^1 \\ B_{31}^1 & B_{32}^1 & B_{33}^1 & B_{34}^1 \\ B_{41}^1 & B_{42}^1 & B_{43}^1 & B_{44}^1 \end{array} \right), \left(\begin{array}{cc} B_{11}^2 & B_{12}^2 \\ B_{21}^2 & B_{22}^2 \end{array} \right) \right\} \tag{B.14}$$

avec

$$\begin{aligned}
 B_{11}^1 &= \frac{1}{\eta} [6(3a + f - 4h) \alpha^2 \kappa + 2(-24\kappa + \alpha^2(3a + f - 4h + 6\kappa)) \mu + 4(-16 + 13\alpha^2) \mu^2 \\
 &\quad + (-3(5a - f - 4h + 4(a + f - 2h) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (-29a + f + 4h + 4(5a - f + 2h) \alpha^2 + 54\kappa) \mu + 6(7 - 4\alpha^2) \mu^2) \theta] \\
 B_{22}^1 &= \frac{1}{\eta} [6(3b + e - 4n) \alpha^2 \kappa + 2(-24\kappa + \alpha^2(3b + e - 4n + 6\kappa)) \mu + 4(-16 + 13\alpha^2) \mu^2 \\
 &\quad + (-3(5b - e - 4n + 4(b + e - 2n) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (-29b + e + 4n + 4(5b - e + 2n) \alpha^2 + 54\kappa) \mu + 6(7 - 4\alpha^2) \mu^2) \theta] \\
 B_{33}^1 &= \frac{4}{\eta} [-2\alpha^2(3\kappa + \mu)(g + m + 4\mu) + 4c(-3\mu + \alpha^2(3\kappa + 4\mu)) \\
 &\quad + (-3(2c - g - m)(1 + 2\alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (g + m + 2c(5 - 8\alpha^2) + 2\alpha^2(g + m + 18\kappa)) \mu + 12(-1 + 2\alpha^2) \mu^2) \theta] \\
 B_{44}^1 &= 1 + \frac{2}{\eta} (d - 2\mu) (2\alpha^2(3\kappa + \mu) - (9\kappa + 3(5 - 4\alpha^2) \mu) \theta) \\
 B_{12}^1 &= \frac{1}{\eta} [2\alpha^2(b + 3e - 4n - 2\mu)(3\kappa + \mu) + (-3(-b + 5e - 4n + 4(b + e - 2n) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (b - 29e + 4n - 4(b - 5e - 2n) \alpha^2 + 18\kappa) \mu + 6(-3 + 4\alpha^2) \mu^2) \theta] \\
 B_{13}^1 &= \frac{1}{\eta} [-2\alpha^2(4c - 3g - m - 8\mu)(3\kappa + \mu) + (3(4c - 5g + m - 4(-2c + g + m) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (-29g + m + 4(c + 2c\alpha^2 + \alpha^2(5g - m - 18\kappa))) \mu - 24\mu^2) \theta] \\
 B_{14}^1 &= \frac{1}{\eta} [2(3k + p - 4r) \alpha^2(3\kappa + \mu) + (-3k(5 + 4\alpha^2) \kappa + k(-29 + 20\alpha^2) \mu \\
 &\quad - (-p - 4r + 4(p - 2r) \alpha^2)(3\kappa + \mu)) \theta] \\
 B_{21}^1 &= \frac{1}{\eta} [2\alpha^2(a + 3f - 4h - 2\mu)(3\kappa + \mu) + (-3(-a + 5f - 4h + 4(a + f - 2h) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (a - 29f + 4h - 4(a - 5f - 2h) \alpha^2 + 18\kappa) \mu + 6(-3 + 4\alpha^2) \mu^2) \theta] \\
 B_{23}^1 &= \frac{1}{\eta} [-2\alpha^2(4c - g - 3m - 8\mu)(3\kappa + \mu) + (3(4c + g - 5m - 4(-2c + g + m) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (g - 29m + 4(c + 2c\alpha^2 - \alpha^2(g - 5m + 18\kappa))) \mu - 24\mu^2) \theta] \\
 B_{24}^1 &= \frac{1}{\eta} [2(k + 3p - 4r) \alpha^2(3\kappa + \mu) + (-3(-k + 5p - 4r + 4(k + p - 2r) \alpha^2) \kappa \\
 &\quad + (k - 29p + 4r - 4(k - 5p - 2r) \alpha^2) \mu) \theta]
 \end{aligned}$$

...

$$\begin{aligned}
 B_{31}^1 &= \frac{4}{\eta} \left[-6(a+f-2h)\alpha^2\kappa - 2\left((a+f)\alpha^2 + h(6-8\alpha^2) - 6\kappa\right)\mu + 4(-2+3\alpha^2)\mu^2 \right. \\
 &\quad \left. + (3(a+f-2h)(1+2\alpha^2)\kappa + (a+f+10h+2(a+f-8h)\alpha^2 - 18\kappa)\mu \right. \\
 &\quad \left. + 6(1-2\alpha^2)\mu^2\right)\theta \Big] \\
 B_{32}^1 &= \frac{4}{\eta} \left[-6(b+e-2n)\alpha^2\kappa - 2\left((b+e)\alpha^2 + n(6-8\alpha^2) - 6\kappa\right)\mu + 4(-2+3\alpha^2)\mu^2 \right. \\
 &\quad \left. + (3(b+e-2n)(1+2\alpha^2)\kappa + (b+e+10n+2(b+e-8n)\alpha^2 - 18\kappa)\mu \right. \\
 &\quad \left. + 6(1-2\alpha^2)\mu^2\right)\theta \Big] \\
 B_{34}^1 &= \frac{4}{\eta} \left[-6(k+p-2r)\alpha^2\kappa - 2(6r+(k+p-8r)\alpha^2)\mu \right. \\
 &\quad \left. + (3(k+p-2r)(1+2\alpha^2)\kappa + (k+p+10r+2(k+p-8r)\alpha^2)\mu)\theta \right] \\
 B_{41}^1 &= \frac{2}{\eta} l \left(2\alpha^2(3\kappa+\mu) - 3(3\kappa+(5-4\alpha^2)\mu)\theta \right) \\
 B_{42}^1 &= \frac{2}{\eta} q \left(2\alpha^2(3\kappa+\mu) - 3(3\kappa+(5-4\alpha^2)\mu)\theta \right) \\
 B_{43}^1 &= \frac{2}{\eta} s \left(2\alpha^2(3\kappa+\mu) - 3(3\kappa+(5-4\alpha^2)\mu)\theta \right) \\
 B_{11}^2 &= 1 + \frac{4}{\eta} (v-2\mu) \left(-6(1+\alpha^2)\kappa + 4(-2+\alpha^2)\mu + (9(1+\alpha^2)\kappa + 6\mu)\theta \right) \\
 B_{22}^2 &= 1 + \frac{4}{\eta} (w-2\mu) \left(-6(1+\alpha^2)\kappa + 4(-2+\alpha^2)\mu + (9(1+\alpha^2)\kappa + 6\mu)\theta \right) \\
 B_{12}^2 &= \frac{4}{\eta} \left(-6(1+\alpha^2)\kappa + 4(-2+\alpha^2)\mu + (9(1+\alpha^2)\kappa + 6\mu)\theta \right) \\
 B_{21}^2 &= \frac{4}{\eta} z \left(-6(1+\alpha^2)\kappa + 4(-2+\alpha^2)\mu + (9(1+\alpha^2)\kappa + 6\mu)\theta \right)
 \end{aligned} \tag{B.15}$$

où

$$\begin{aligned}
 \theta &= \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{3/2}} \left(\cos^{-1}\alpha - \alpha(1-\alpha^2)^{1/2} \right) \\
 \eta &= -16(1-\alpha^2)(3\kappa+4\mu)\mu
 \end{aligned} \tag{B.16}$$

En adoptant la définition de Tashiro et Tadokoro [139] des vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} (avec $\hat{\alpha} = \hat{\gamma} = 90^\circ \neq \hat{\beta}$) par rapport aux axes cartésiens orthonormés \underline{x}_1 , \underline{x}_2 et \underline{x}_3 , nous obtenons la figure B.1. Les paramètres de la maille élémentaire des cristaux α et γ sont donnés respectivement par : $l_{\underline{a}} = 9.56 \text{ \AA}$, $l_{\underline{b}} = 17.24 \text{ \AA}$, $l_{\underline{c}} = 8.01 \text{ \AA}$, $\hat{\beta} = 67.5^\circ$ et $l_{\underline{a}} = 9.33 \text{ \AA}$, $l_{\underline{b}} = 16.88 \text{ \AA}$, $l_{\underline{c}} = 4.78 \text{ \AA}$,

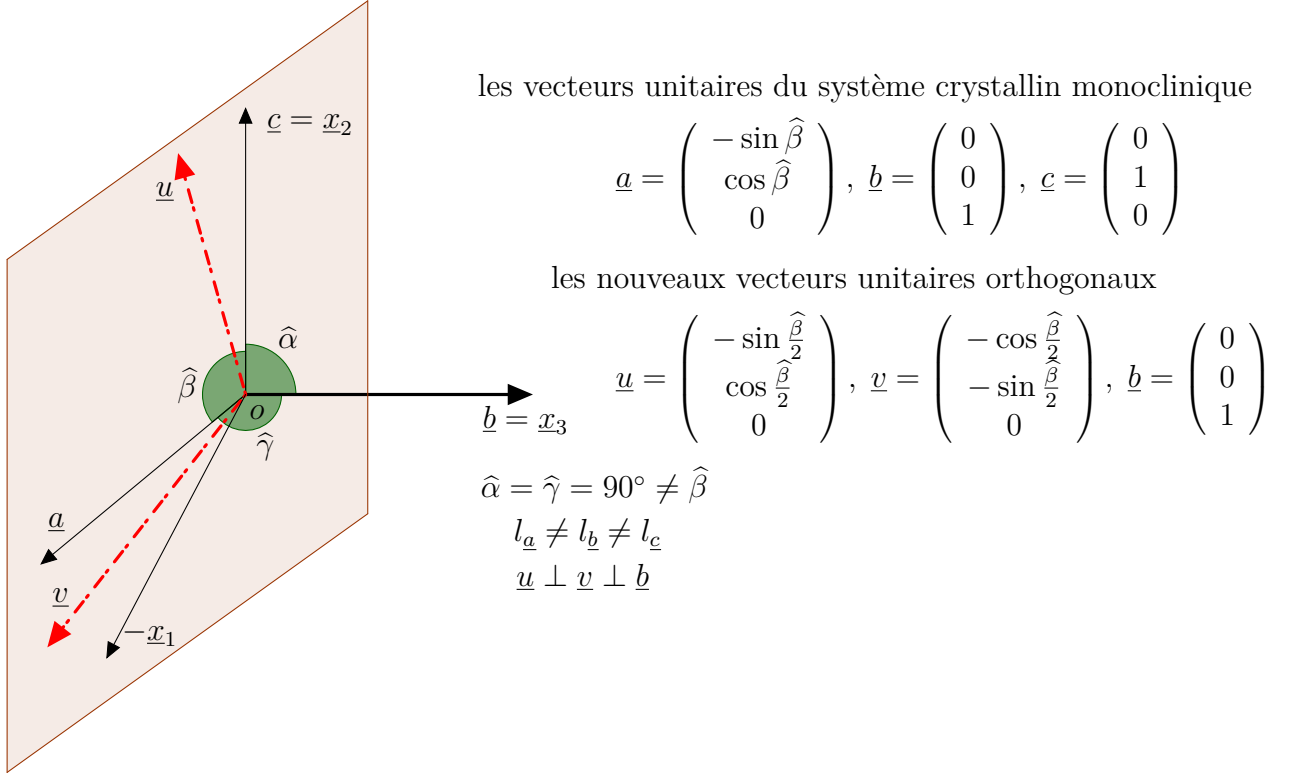


Figure B.1 – Représentation des vecteurs unitaires de la maille élémentaire d'un système cristallin monoclinique selon la définition de Tashiro et Tadokoro [139] pour les cristaux α et γ . La nouvelle base orthonormée directe associée est aussi représentée.

$\hat{\beta} = 121^\circ$. Le tenseur d'élasticité d'un cristal, noté \mathbb{C}_c , de symétrie monoclinique est exprimé en notation de Kelvin comme suit :

$$\mathbb{C}_c = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{3312} \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{2323} & 2C_{2331} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{3123} & 2C_{3131} & 0 \\ \sqrt{2}C_{1211} & \sqrt{2}C_{1222} & \sqrt{2}C_{1233} & 0 & 0 & 2C_{1212} \end{pmatrix} \text{ (GPa)} \quad (\text{B.17})$$

Sa décomposition canonique donne :

$$\mathbb{C}_c = \left\{ \begin{pmatrix} a & e & g & k \\ f & b & m & p \\ h & n & c & r \\ l & q & s & d \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} v & t \\ z & w \end{pmatrix} \right\} \quad (\text{B.18})$$

Les constantes scalaires de l'équation (B.18) sont données par :

$$\begin{aligned}
 a &= \left(\sin^4 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1111} - 2 \left(\sin \hat{\beta} \right) \left[\left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1112} + \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2212} \right] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\sin^2 \hat{\beta} \right) (C_{1122} + 2C_{1212}) + \left(\cos^4 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2222} \\
 b &= \left(\cos^4 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1111} + 2 \left(\sin \hat{\beta} \right) \left[\left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1112} + \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2212} \right] \\
 &\quad + \frac{1}{2} \left(\sin^2 \hat{\beta} \right) (C_{1122} + 2C_{1212}) + \left(\sin^4 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2222} \\
 c &= C_{3333} \\
 d &= \frac{1}{2} \left(\sin^2 \hat{\beta} \right) (C_{1111} - 2C_{1122} + C_{2222}) + 2 \left(\cos^2 \hat{\beta} \right) C_{1212} + \left(\sin 2\hat{\beta} \right) (C_{2212} - C_{1112}) \\
 e = f &= \frac{1}{4} \left(3 + \cos 2\hat{\beta} \right) C_{1122} + \frac{1}{2} \left(\sin 2\hat{\beta} \right) (C_{2212} - C_{1112}) \\
 &\quad + \frac{1}{4} \left(\sin^2 \hat{\beta} \right) (C_{1111} - 4C_{1122} + C_{2222}) \\
 g = h &= \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1133} + \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2233} - \left(\sin \hat{\beta} \right) C_{3312} \\
 k = l &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin \hat{\beta} \right) \left[\left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1111} - \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2222} \right] + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\sin 2\hat{\beta} \right) (C_{1122} + 2C_{1212}) \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \hat{\beta} \right) (C_{1112} + C_{2212}) + \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos 2\hat{\beta} \right) (C_{1112} - C_{2212}) \\
 m = n &= \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1133} + \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2233} + \left(\sin \hat{\beta} \right) C_{3312} \\
 p = q &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin \hat{\beta} \right) \left[\left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{1111} - \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2222} \right] - \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(\sin 2\hat{\beta} \right) (C_{1122} + 2C_{1212}) \\
 &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos \hat{\beta} \right) (C_{1112} + C_{2212}) - \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\cos 2\hat{\beta} \right) (C_{1112} - C_{2212}) \\
 r = s &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sin \hat{\beta} \right) (C_{1133} - C_{2233}) - \sqrt{2} \left(\cos \hat{\beta} \right) C_{3312} \\
 v &= 2 \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2323} - 2 \left(\sin \hat{\beta} \right) C_{2331} + 2 \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{3131} \\
 w &= 2 \left(\sin^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{2323} + 2 \left(\sin \hat{\beta} \right) C_{2331} + 2 \left(\cos^2 \frac{\hat{\beta}}{2} \right) C_{3131} \\
 t = z &= \left(\sin \hat{\beta} \right) (C_{3131} - C_{2323}) - 2 \left(\cos \hat{\beta} \right) C_{2331}
 \end{aligned} \tag{B.19}$$

où $\hat{\beta}$ est l'angle entre les vecteurs unitaires \underline{a} et \underline{c} du système cristallin monoclinique caractérisant la phase α ou la phase γ .

B.2 Relation entre la fraction massique et la fraction volumique d'une particule

B.2.1 Nanoparticules d'argile

La relation entre la fraction massique w_p ¹ et la fraction volumique f_p d'une particule noyée dans une matrice polymère est donnée par :

$$f_p = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{w_p} - 1\right) \frac{\rho_p}{\rho_{pol}}} \quad (\text{B.20})$$

où ρ_p et ρ_{pol} sont respectivement la densité de la particule et de la matrice polymère. La formule (B.20) peut être utilisée directement pour le cas des agrégats de feuillets, et celui de la particule exfoliée où $w_p = w_a$ et $\rho_p = \rho_a$. Cependant, pour une structure intercalée, l'équation (B.20) doit être modifiée pour intégrer les caractéristiques de la particule équivalente. Dans ce cas la fraction massique w_p est donnée par :

$$w_p = \frac{\rho_p V_p}{\rho_a V_a} w_a = \frac{\rho_p}{\rho_a f_a^*} w_a \quad (\text{B.21})$$

avec

$$f_a^* = \frac{N_a t_a}{t_{eq}}, \quad t_{eq} = (N_a - 1) d_{001} + t_a \quad (\text{B.22})$$

où ρ_a la densité de la particule d'argile et f_a^* la fraction volumique d'argile dans la particule équivalente (Eq. (B.22)).

En considérant une faible fraction massique d'argile w_a , l'équation (B.20) devient :

Pour une structure exfoliée

$$f_a \approx \frac{\rho_{pol}}{\rho_a} w_a \quad (\text{B.23})$$

1. p désigne particule

Pour une structure intercalée

$$f_p \approx \frac{f_a}{f_a^*} \quad (\text{B.24})$$

B.2.2 Phases cristallines α et γ

Le taux de cristallinité massique total χ_c est obtenu par :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{(1 - w_a) \Delta H_f^0} \quad (\text{B.25})$$

où ΔH_f est l'enthalpie de fusion apparente du matériau considéré obtenu par une caractérisation DSC. Le terme ΔH_f^0 est égal à 230 J/g pour 100% de cristallinité de PA6 [27].

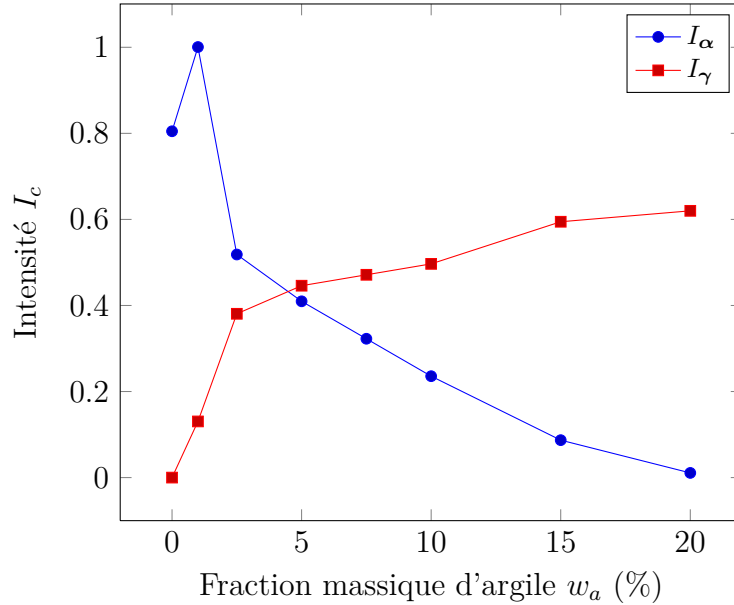


Figure B.2 – Effet de la fraction massique d'argile w_a sur les intensités des bandes d'absorption des phases cristallines α et γ .

La relation entre les taux de cristallinité massique et volumique est donnée par l'équation suivante :

$$f_c = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{w_c} - 1\right) \frac{\rho_c}{\rho_{am}}} \quad (\text{B.26})$$

où $\rho_c = 1.23 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{am} = 1.084 \text{ g/cm}^3$ sont respectivement les densités des phases cristallines et de la phase amorphe. Pour déterminer les fractions volumique et massique de chaque

phase cristalline données aux équations (B.27) et (B.28), nous avons utilisé les résultats de la caractérisation photoacoustique FTIR (voir la figure B.2).

$$\chi_{\alpha} = \chi_c \frac{I_{\alpha}}{I_c}, \quad f_{\alpha} = f_c \frac{I_{\alpha}}{I_c} \quad (\text{B.27})$$

et

$$\chi_{\gamma} = \chi_c \frac{I_{\gamma}}{I_c}, \quad f_{\gamma} = f_c \frac{I_{\gamma}}{I_c} \quad (\text{B.28})$$

avec

$$I_c = I_{\alpha} + I_{\gamma}. \quad (\text{B.29})$$

Calcul des propriétés physiques et mécaniques en simulation de dynamique moléculaire : méthodes et formules

C.1 Pression isostatique et tenseur des contraintes

En simulation de dynamique moléculaire (DM), la pression isostatique dans un système atomique périodique de volume V , en équilibre dans un ensemble thermodynamique, est calculée comme étant la moyenne temporelle des pressions atomiques par le biais du théorème du viriel proposé par Clausius [33] :

$$P = \frac{Nk_B T}{\langle V \rangle} + \frac{1}{3\langle V \rangle} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij} \cdot \underline{f}_i \right\rangle \quad (\text{C.1})$$

L'état de contrainte d'un système moléculaire¹, du point de vue mécanique, est caractérisé par le tenseur des contraintes de Cauchy noté $\underline{\sigma}$. Ce dernier est évalué comme étant la moyenne temporelle des contraintes résultant des forces atomiques. Il est obtenu par la reformulation du théorème du viriel de Clausius (pour plus de détails, voir les références [121, 135, 144, 162]). Ses composantes σ_{mn} s'écrivent :

$$\sigma_{mn} = \frac{Nk_B T}{\langle V \rangle} \delta_{mn} + \frac{1}{\langle V \rangle} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^m f_i^n \right\rangle \quad (\text{C.2})$$

En faisant l'hypothèse d'une transformation thermodynamique quasi-statique, c'est-à-dire en

1. Nous ne parlerons plus de forces en un point matériel d'un milieu continu déformable, mais plutôt de forces atomiques relatives au système moléculaire de nature discrète.

négligeant l'énergie cinétique, l'équation (C.2) devient :

$$\sigma_{mn} = \frac{1}{\langle V \rangle} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^m f_i^n \right\rangle \quad (\text{C.3})$$

où N est le nombre d'atomes, k_B est la constante de Boltzmann, T est la température du système et δ_{mn} est le symbole de Kronecker. La notation $\langle \bullet \rangle$ désigne la moyenne temporelle (moyenne d'ensemble) des quantités de fluctuations \bullet . f_i^n est la composante suivant la direction \underline{n} de la force exercée par l'atome j sur l'atome i via chaque type de potentiel E_{type} (Eq. (1.23) du chapitre 1), r_{ij}^m est la composante suivant la direction \underline{m} de la distance entre les atomes i et j . Par ailleurs, on vérifie aussi la relation suivante :

$$P = \frac{1}{3} \text{Tr} \underline{\underline{\sigma}} \quad (\text{C.4})$$

C.2 Propriétés thermodynamiques

Les propriétés thermodynamiques telles que les chaleurs spécifiques à volume constant c_V et à pression constante c_P , le coefficient de compressibilité isotherme β_T et le coefficient de dilatation thermique α_D peuvent être évaluées avec deux méthodes : la méthode de la réponse linéaire et la méthode de fluctuation statistique.

C.2.1 Méthode de la réponse linéaire

Cette méthode nécessite plus qu'une simulation de DM en utilisant soit l'ensemble NVT ou l'ensemble NPT.

Chaleurs spécifiques c_V et c_P

La chaleur spécifique, encore appelée capacité thermique massique, est déterminée comme étant la quantité d'énergie à apporter par échange thermique pour élever d'un kelvin la température de l'unité de masse d'une substance. Les chaleurs spécifiques à volume constant c_V et à pression constante c_P sont déterminées respectivement en faisant des simulations de DM dans les ensembles NVT et NPT. Elles sont déterminées en utilisant les pentes des courbes

2. $k_B \approx 1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$

3. D désigne la dimension du système dilaté et peut être un volume, une surface, une longueur.

"Température–Energie totale" et sont exprimées en J/kg K.

$$c_V = \frac{1}{m_{tot}} \left(\frac{\partial \Xi_{NVT}}{\partial T} \right)_V \quad (C.5)$$

$$c_P = \frac{1}{m_{tot}} \left(\frac{\partial \Xi_{NPT}}{\partial T} \right)_P \quad (C.6)$$

Coefficient de compressibilité isotherme β_T

Le coefficient de compressibilité isotherme est la variation relative, à température constante, du volume d'un système sous l'effet d'une pression appliquée. Il est évalué à partir de la pente de la courbe "Pression–Volume" après une simulation de DM dans un ensemble NPT. Il est exprimé en Pa⁻¹.

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (C.7)$$

β_T est positif car la variation relative du volume est négative en compression hydrostatique.

Coefficient de dilatation thermique α_D

La dilatation thermique est l'expansion, à pression constante, des dimensions d'un système provoquée par l'augmentation de la température. α_D , exprimé en K⁻¹, est calculé à partir de la pente de la courbe "Température–Dimension (D)" après une simulation de DM dans un ensemble NPT.

$$\alpha_D = \frac{1}{D} \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_P \quad (C.8)$$

C.2.2 Méthode de fluctuation statistique

Cette méthode permet de calculer les propriétés thermodynamiques en utilisant leurs fluctuations au cours du temps. Par opposition à la méthode de la réponse linéaire, une seule simulation de DM permet de déterminer ces quantités physiques.

Chaleur spécifique à volume constant c_V

$$c_V = \frac{1}{m_{tot}} \frac{\langle \Xi_{NVT}^2 \rangle - \langle \Xi_{NVT} \rangle^2}{k_B T^2} \quad (C.9)$$

Chaleur spécifique à pression constante c_P

$$c_P = \frac{1}{m_{tot}} \frac{\langle \Xi_{NPT}^2 \rangle - \langle \Xi_{NPT} \rangle^2}{k_B T^2} \quad (C.10)$$

Coefficient de compressibilité isotherme β_T

$$\beta_T = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2}{\langle V \rangle} \right) \quad (C.11)$$

Coefficient de dilatation thermique α_D

$$\alpha_D = \frac{1}{k_B T^2} \left(\frac{\langle D \Xi_{NPT} \rangle - \langle D \rangle \langle \Xi_{NPT} \rangle}{\langle D \rangle} \right) \quad (C.12)$$

C.3 Propriétés mécaniques : tenseur d'élasticité

Les notations indicielles en i, j, k, l des composantes des tenseurs dans cette section ne doivent pas être confondues avec celles des forces et distances atomiques données précédemment dans ce document.

C.3.1 Tenseur des déformations

En mécanique des milieux continus⁴, l'expression du tenseur des déformations de Green-Lagrange d'un solide déformable soumis à un champ de contraintes s'écrit :

$$\underline{\underline{E}} = \frac{1}{2} \left({}^t \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\underline{F}} - \underline{\underline{I}} \right) \quad (C.13)$$

4. Voir par exemple les références [34, 96] pour plus de détails.

où $\underline{\underline{F}}$ est le gradient de déformation et ${}^t\underline{\underline{F}}$ son transposé. $\underline{\underline{F}}$ est un tenseur d'ordre 2 non-symétrique permettant de caractériser la transformation du milieu continu.

$$F_{ij} = (\nabla_{r^0} \underline{r})_{ij} = \frac{\partial r_i}{\partial r_j^0} \quad (\text{C.14})$$

Les vecteurs \underline{r}^0 et \underline{r} correspondent respectivement aux positions d'un point matériel dans un milieu continu à l'état non déformé (configuration de référence) et à l'état déformé (configuration actuelle).

En faisant l'hypothèse de petites déformations, l'expression du tenseur de Green-Lagrange peut être simplifiée. Ainsi, la composante ij ($i, j = 1, 2, 3$) du tenseur des déformations infinitésimales noté $\underline{\underline{\epsilon}}$, est donnée par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} (\nabla_{r^0} \underline{u} + {}^t\nabla_{r^0} \underline{u})_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j^0} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i^0} \right) \quad (\text{C.15})$$

où $\underline{u} = \underline{r} - \underline{r}^0$ est le champ de déplacement, $\nabla \underline{u}$ est le tenseur gradient de déplacement.

En simulation de DM, l'état de déformation d'un système moléculaire est décrit par un tenseur des déformations, noté $\underline{\underline{\epsilon}}$, fonction du tenseur métrique $\underline{\underline{G}}$. Ce dernier est un tenseur d'ordre 2 utilisé pour la mesure des distances et des angles. Le tenseur métrique est représenté par une matrice carrée 3×3 symétrique.

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \left({}^t\underline{\underline{H}}_0^{-1} \cdot \underline{\underline{G}} \cdot \underline{\underline{H}}_0^{-1} - \underline{\underline{I}} \right) \quad (\text{C.16})$$

avec

$$\underline{\underline{G}} = {}^t\underline{\underline{H}} \cdot \underline{\underline{H}}, \quad \text{d'où} \quad \underline{\underline{F}} = \underline{\underline{H}} \cdot \underline{\underline{H}}_0^{-1} \quad (\text{C.17})$$

où $\underline{\underline{H}}$ est un tenseur d'ordre 2 représenté par une matrice carrée 3×3 dont les colonnes sont les trois vecteurs représentant les dimensions de la boîte de simulation. Soit \underline{l}_a , \underline{l}_b et \underline{l}_c ces vecteurs.

Dans une base orthonormée $(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3)$, si nous choisissons les vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} de la boîte tels que \underline{c} soit colinéaire \underline{x}_3 et \underline{b} appartient au plan $(O\underline{x}_2 \underline{x}_3)$, l'expression de $\underline{\underline{H}}$ est donnée par :

$$\underline{\underline{H}} = \begin{pmatrix} l_a \sin \hat{\beta} \sin \hat{\gamma}^* & 0 & 0 \\ l_a \sin \hat{\beta} \cos \hat{\gamma}^* & l_b \sin \hat{\alpha} & 0 \\ l_a \cos \hat{\beta} & l_b \cos \hat{\alpha} & l_c \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} l_a \\ l_b \\ l_c \end{pmatrix} = {}^t\underline{\underline{H}} \cdot \begin{pmatrix} \underline{x}_1 \\ \underline{x}_2 \\ \underline{x}_3 \end{pmatrix} \quad (\text{C.18})$$

où $\cos \hat{\gamma}^* = (\cos \hat{\gamma} - \cos \hat{\alpha} \cos \hat{\beta}) / (\sin \hat{\alpha} \sin \hat{\beta})$; l_a, l_b, l_c sont les dimensions de la boîte de simula-

tion respectivement suivant les vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} . Les angles $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ et $\hat{\gamma}$ sont les angles de la boîte de simulation formés par ces vecteurs.

En considérant le cas de petites déformations, l'expression de $\underline{\underline{\epsilon}}$ devient :

$$\underline{\underline{\epsilon}} = \frac{1}{2} \left(\underline{\underline{\mathbf{H}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{H}}_0^{-1}} + {}^t \left(\underline{\underline{\mathbf{H}}} \cdot \underline{\underline{\mathbf{H}}_0^{-1}} \right) \right) - \underline{\underline{\mathbf{I}}} \quad (\text{C.19})$$

Le calcul du tenseur d'élasticité en simulation de DM peut se faire par différentes approches, nous allons détailler ici quatre d'entre elles.

C.3.2 Approche énergétique

Théorie

En thermodynamique, le tenseur d'élasticité d'un milieu continu déformable, à température constante, est donné par la dérivée seconde de l'énergie libre de Helmholtz (notée A) par rapport à la déformation. Les composantes de ce tenseur dit isotherme sont données par :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 A}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} \quad \text{avec} \quad A = U - TS \quad (\text{C.20})$$

où V_0 est le volume du milieu dans l'état non déformé (configuration de référence). L'énergie libre A correspond à l'énergie totale Ξ_{NVT} en simulation de DM, définie par l'équation (1.37) du premier chapitre. U est l'énergie interne définie par la somme des énergies cinétique et potentielle.

Par une approximation thermodynamique qui consiste à négliger la contribution de l'entropie S dans la transformation du système soumis à un champ de déformation, donc par conséquent à annuler sa dérivée seconde par rapport à la déformation [142, 143], l'équation (C.20) peut s'écrire comme suit :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}}. \quad (\text{C.21})$$

Cette approche nécessite plus qu'une simulation de DM. Pour une déformation appliquée, on évalue l'énergie interne U de déformation élastique du système. U est une fonction (convexe) quadratique définie positive du champ de déformation. Chaque composante du tenseur d'élasticité est obtenue par un simple lissage de la courbe "Déformation–Energie interne" par une fonction polynomiale du second degré.

Comment déformer un système d'atomes en simulation de dynamique moléculaire ?

Astuce numérique de déformation d'une boîte de simulation

Pour chaque champ de déformation appliqué sur la boîte non déformée définie par $\underline{\underline{H}}_0$, on résout l'équation (C.16) ou (C.19) pour déterminer le tenseur métrique $\underline{\underline{G}}$ ou directement le tenseur $\underline{\underline{H}}$. Le champ de déformation est caractérisé soit par un allongement suivant la direction \underline{x}_i ou soit par une distorsion suivant les directions \underline{x}_i et \underline{x}_j par exemple. Les autres composantes du tenseur des déformations sont nulles pour un allongement imposé ou une distorsion appliquée.

Par l'équation (C.16) on a :

$$\underline{\underline{G}} = {}^t\underline{\underline{H}}_0 \cdot (2\underline{\underline{\epsilon}} + \underline{\underline{I}}) \cdot \underline{\underline{H}}_0 \quad (\text{C.22})$$

Ensuite, en utilisant (C.17) on calcule les nouveaux paramètres (dimensions et angles) de la boîte de simulation pour définir le tenseur $\underline{\underline{H}}$.

$$\begin{aligned} l_{\underline{a}} &= G_{11}^{1/2} \\ l_{\underline{b}} &= G_{22}^{1/2} \\ l_{\underline{c}} &= G_{33}^{1/2} \\ \cos \hat{\alpha} &= G_{32} / (G_{22}G_{33})^{1/2} \\ \cos \hat{\beta} &= G_{31} / (G_{11}G_{33})^{1/2} \\ \cos \hat{\gamma} &= G_{12} / (G_{11}G_{22})^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Enfin, la nouvelle boîte de simulation étant définie par $\underline{\underline{H}}$, on conduit une simulation de DM dans l'ensemble NVT pour évaluer l'énergie interne correspondant au champ de déformation appliqué, et ainsi de suite.

C.3.3 Approche du viriel

Cette approche est similaire à la précédente, mais au lieu de calculer l'énergie interne de déformation, on évalue plutôt pour chaque champ de déformation appliqué, le tenseur des contraintes de Cauchy par le théorème du viriel défini précédemment (Eq. (C.2)). En élasticité linéaire, le tenseur des contraintes est une fonction linéaire du tenseur des déformations (voir l'annexe D.1). Chaque composante C_{ijkl} du tenseur d'élasticité peut être obtenue soit par le lissage de la courbe "Déformation–Contrainte" par une droite affine, ou soit par la méthode des différences finies [38]. Pour le lissage, on a besoin de plusieurs simulations en déformation. Mais la méthode des différences finies permet de réduire le nombre de simulations : deux simulations en déformations positive et négative suffisent pour déterminer 6 composantes du

tenseur d'élasticité.

$$C_{ijkl} = \frac{\sigma_{ij}^+ - \sigma_{ij}^-}{\epsilon_{kl}^+ - \epsilon_{kl}^-} \quad (\text{C.24})$$

Ces deux approches ne garantissent pas la symétrie diagonale du tenseur d'élasticité \mathbb{C} . Cependant, il existe deux autres approches qui sont plus élaborées et moins coûteuses en temps de calcul.

C.3.4 Méthode de fluctuation des contraintes

Le tenseur d'élasticité est calculé à partir des fluctuations du tenseur des contraintes. Cette méthode a été proposée par Yoshimoto *et al.* [169]. D'autres variantes de cette méthode ont été développées par Squire *et al.* [113–117, 134]. Une simple simulation de DM dans l'ensemble NVT de la boîte soumise à un champ de déformation tridimensionnel est nécessaire pour obtenir toutes les composantes du tenseur d'élasticité. Le tenseur des contraintes, correspondant au champ de déformation appliqué, est obtenu par le théorème du viriel.

$$C_{ijkl} = \frac{V_0}{k_B T} (\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle - \langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle) \quad (\text{C.25})$$

C.3.5 Méthode de fluctuation des déformations

Cette méthode a été proposée par Parrinello et Rahman [108]. Elle consiste à calculer le tenseur des souplesses à partir des fluctuations du tenseur des déformations. Le tenseur d'élasticité est obtenu en inversant le tenseur des souplesses, ou plus simplement en déterminant les modules élastiques à partir des relations de l'équation (D.13). Cette approche diffère des trois premiers, car au lieu de piloter une simulation en déformation dans un ensemble NVT, elle est conduite dans un ensemble $N\sigma T$ en imposant un champ de contrainte pour déterminer le champ de déformation correspondant. Le champ de contrainte doit être tridimensionnel, pour que par une seule simulation de DM, on obtienne toutes les composantes du tenseur des souplesses. La taille et la forme de la boîte de simulation changent simultanément contrairement aux deux premières méthodes où les déformations imposées sont unidirectionnelles.

$$S_{ijkl} = \frac{\langle V \rangle}{k_B T} (\langle \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle) \quad (\text{C.26})$$

Elasticité linéaire – Quelques classes de symétrie matérielle

Dans cette partie, nous allons faire un rappel sur la théorie de l'élasticité des matériaux homogènes. Nous allons également présenter brièvement quelques classes (ou groupes) de symétrie du tenseur d'élasticité (il y a au total 8 classes). Les relations entre les composantes du tenseur des souplesses et les modules d'élasticité (λ , μ , ν , κ et E) seront données.

D.1 Elasticité linéaire

En élasticité linéaire, le comportement d'un matériau homogène, dans le cas tridimensionnel, est donné par loi de Hooke généralisée (voir par exemple les ouvrages [34, 96]). Le tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ est une fonction linéaire du tenseur des déformations $\underline{\underline{\epsilon}}$. Ces deux tenseurs sont symétriques, d'ordre 2 et représentés par des matrices carrées 3×3 . En faisant l'hypothèse d'une configuration initiale sans contrainte c'est-à-dire état initial naturel, on a :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon_{kl}} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{D.1})$$

où C_{ijkl} (i, j, k, l prennent les valeurs 1, 2, 3) sont les 81 composantes du tenseur d'élasticité \mathbb{C} d'ordre 4. σ_{ij} et ϵ_{ij} sont respectivement les composantes du tenseur des contraintes $\underline{\underline{\sigma}}$ et du tenseur des déformations $\underline{\underline{\epsilon}}$. La quantité U est l'énergie interne de déformation élastique du matériau. Du point de vue de la thermodynamique, l'hypothèse d'une transformation réversible quasi-statique (énergie cinétique nulle) réduit U à l'énergie potentiel E_{pot} .

Par la symétrie des tenseurs des contraintes et des déformations, le nombre de ces composantes peut être réduit à 36 :

$$C_{ijkl} = C_{jikl} = C_{ijlk} \quad (\text{D.2})$$

En plus, en considérant le critère de stabilité énergétique c'est-à-dire :

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \epsilon_{kl}} = \frac{\partial \sigma_{kl}}{\partial \epsilon_{ij}}, \quad \text{alors} \quad C_{ijkl} = C_{klij}, \quad (\text{D.3})$$

le nombre des composantes indépendantes du tenseur \mathbb{C} devient 21. En appliquant la convention de sommation d'Einstein et en tenant compte de ces propriétés de symétrie, le tenseur d'élasticité \mathbb{C} défini positif, peut être représenté sous la forme d'une matrice carrée 6×6 symétrique.

Notation de Voigt

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{31} \\ 2\epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{D.4})$$

Notation de Kelvin

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sqrt{2}\sigma_{23} \\ \sqrt{2}\sigma_{31} \\ \sqrt{2}\sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & \sqrt{2}C_{1123} & \sqrt{2}C_{1131} & \sqrt{2}C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & \sqrt{2}C_{2223} & \sqrt{2}C_{2231} & \sqrt{2}C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & \sqrt{2}C_{3323} & \sqrt{2}C_{3331} & \sqrt{2}C_{3312} \\ \sqrt{2}C_{2311} & \sqrt{2}C_{2322} & \sqrt{2}C_{2333} & 2C_{2323} & 2C_{2331} & 2C_{2312} \\ \sqrt{2}C_{3111} & \sqrt{2}C_{3122} & \sqrt{2}C_{3133} & 2C_{3123} & 2C_{3131} & 2C_{3112} \\ \sqrt{2}C_{1211} & \sqrt{2}C_{1222} & \sqrt{2}C_{1233} & 2C_{1223} & 2C_{1231} & 2C_{1212} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ \sqrt{2}\epsilon_{23} \\ \sqrt{2}\epsilon_{31} \\ \sqrt{2}\epsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{D.5})$$

Les tenseurs des contraintes et des déformations dans les équations (D.4) et (D.5) sont représentés en notation vectorielle. Les expressions générales ci-dessus du tenseur d'élasticité \mathbb{C} correspond à un matériau complètement anisotrope appartenant au groupe de symétrie triclinique ($\hat{\alpha} \neq \hat{\gamma} \neq \hat{\beta} \neq 90^\circ$ et $l_a \neq l_b \neq l_c$), c'est-à-dire un matériau ne présentant aucune symétrie matérielle. Cependant, le nombre de composantes indépendantes évolue avec le groupe de symétrie. Nous écrirons par la suite les tenseurs d'élasticité (en notation de Kelvin) de quelques classes de symétrie matérielle souvent rencontrées en mécanique des solides.

D.2 Quelques classes de symétrie matérielle

Chaque matériau anisotrope est caractérisé par un système cristallin ou plus exactement par une classe de symétrie matérielle. On distingue, entre autres, les matériaux suivants :

Matériaux monocliniques

Un matériau monoclinique est associé au groupe de symétrie monoclinique dont les paramètres de la maille cristalline vérifient $\hat{\alpha} = \hat{\gamma} = 90^\circ$, $\hat{\beta} \neq 90^\circ$ et $l_a \neq l_b \neq l_c$. Les vecteurs unitaires \underline{a} , \underline{b} et \underline{c} sont les directions cristallographiques. Le matériau monoclinique est un cas particulier d'un matériau triclinique possédant un plan de symétrie. Le tenseur d'élasticité caractéristique d'un tel matériau comporte 13 composantes indépendantes. Son expression dans une base orthonormée $(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3)$, dont l'axe $\underline{b} = \underline{x}_3$ est normal au plan de symétrie formé par les vecteurs \underline{a} et \underline{c} , est donnée par :

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{1112} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{2212} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & 0 & 0 & \sqrt{2}C_{3312} \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{2323} & 2C_{2331} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{3123} & 2C_{3131} & 0 \\ \sqrt{2}C_{1211} & \sqrt{2}C_{1222} & \sqrt{2}C_{1233} & 0 & 0 & 2C_{1212} \end{pmatrix} \quad (\text{D.6})$$

Matériaux orthotropes

Un matériau monoclinique possédant un deuxième plan de symétrie perpendiculaire au premier, donc obligatoirement, l'existence d'un troisième perpendiculaire aux deux premiers, est dit orthotrope. Les paramètres de la maille cristalline sont définis par $\hat{\alpha} = \hat{\gamma} = \hat{\beta} = 90^\circ$ et $l_a \neq l_b \neq l_c$. Ce matériau appartient au système cristallin orthorhombique, et est caractérisé par 9 composantes indépendantes. La matrice 6×6 représentative du tenseur d'élasticité orthotrope dans une base orthonormée, coïncidant avec les trois directions cristallographiques du système orthorhombique, s'écrit :

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2C_{2323} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{3131} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{1212} \end{pmatrix} \quad (\text{D.7})$$

Matériaux isotropes transverses

L'isotropie transverse caractérise un matériau possédant en plus des caractéristiques d'un système orthorhombique, un axe de symétrie orthogonal au plan d'isotropie. Il y a invariance par rotation des propriétés de ce type de matériau par rapport à cet axe de symétrie, appelé axe d'isotropie transverse. Le tenseur d'élasticité d'un matériau isotrope transverse est caractérisé par 5 composantes indépendantes. Son expression, dans une base orthonormée $(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3)$ où \underline{x}_1 est axe de symétrie, est donnée par :

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{3322} & C_{2222} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{2222} - C_{2233} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{1212} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2C_{1212} \end{pmatrix} \quad (\text{D.8})$$

Matériaux isotropes

Un matériau isotrope est caractérisé par l'invariance de ses propriétés vis-à-vis de toutes les transformations orthogonales suivant les axes \underline{x}_1 , \underline{x}_2 ou \underline{x}_3 . Le tenseur d'élasticité n'est défini que par 2 composantes indépendantes C_{1111} et $C_{1122}(= C_{2211})$.

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{1111} & C_{1122} & 0 & 0 & 0 \\ C_{2211} & C_{2211} & C_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{1111} - C_{1122} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1111} - C_{1122} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{1111} - C_{1122} \end{pmatrix} \quad (\text{D.9})$$

ou encore

$$\mathbb{C} = \begin{pmatrix} \lambda + 2\mu & \lambda & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda + 2\mu & \lambda & 0 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda & \lambda + 2\mu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\mu \end{pmatrix} \quad (\text{D.10})$$

	(λ, μ)	(E, μ)	(κ, λ)	(κ, μ)	(λ, ν)	(μ, ν)	(E, ν)	(κ, ν)	(κ, E)
κ	$\lambda + \frac{2\mu}{3}$	$\frac{E\mu}{3(3\mu-E)}$			$\frac{\lambda(1+\nu)}{3\nu}$	$\frac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$	$\frac{E}{3(1-2\nu)}$		
E	$\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}$		$\frac{9\kappa(\kappa-\lambda)}{3\kappa-\lambda}$	$\frac{9\kappa\mu}{3\kappa+\mu}$	$\frac{\lambda(1+\nu)(1-2\nu)}{\nu}$	$2\mu(1+\nu)$		$3\kappa(1-2\nu)$	
λ		$\frac{\mu(E-2\mu)}{3\mu-E}$		$\kappa - \frac{2\mu}{3}$		$\frac{2\mu\nu}{1-2\nu}$	$\frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}$	$\frac{3\kappa\nu}{1+\nu}$	$\frac{3\kappa(3\kappa-E)}{9\kappa-E}$
μ			$\frac{3(\kappa-\lambda)}{2}$		$\frac{\lambda(1-2\nu)}{2\nu}$		$\frac{E}{2(1+\nu)}$	$\frac{3\kappa(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$	$\frac{3\kappa E}{9\kappa-E}$
ν	$\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}$	$\frac{E}{2\mu} - 1$	$\frac{\lambda}{3\kappa-\lambda}$	$\frac{3\kappa-2\mu}{2(3\kappa+\mu)}$					$\frac{3\kappa-E}{6\kappa}$

Tableau D.1 – Formules de conversion des constantes élastiques pour des matériaux isotropes homogènes.

où λ et μ sont les deux coefficients de Lamé.

Les formules de conversion des constantes élastiques des matériaux isotropes homogènes en élasticité linéaire sont données dans le tableau D.1.

D.3 Relation entre les composantes du tenseur des souplesses et les modules élastiques

Le tenseur des souplesses, noté \mathbb{S}^1 , est l'inverse du tenseur d'élasticité. Il est symétrique, défini positif, et relie le tenseur des déformations au tenseur des contraintes élastiques :

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad (\text{D.11})$$

En notation de Kelvin, \mathbb{S} prend la forme suivante :

$$\mathbb{S} = \mathbb{C}^{-1} = \begin{pmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & \sqrt{2}S_{1123} & \sqrt{2}S_{1131} & \sqrt{2}S_{1112} \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & \sqrt{2}S_{2223} & \sqrt{2}S_{2231} & \sqrt{2}S_{2212} \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & \sqrt{2}S_{3323} & \sqrt{2}S_{3331} & \sqrt{2}S_{3312} \\ \sqrt{2}S_{2311} & \sqrt{2}S_{2322} & \sqrt{2}S_{2333} & 2S_{2323} & 2S_{2331} & 2S_{2312} \\ \sqrt{2}S_{3111} & \sqrt{2}S_{3122} & \sqrt{2}S_{3133} & 2S_{3123} & 2S_{3131} & 2S_{3112} \\ \sqrt{2}S_{1211} & \sqrt{2}S_{1222} & \sqrt{2}S_{1233} & 2S_{1223} & 2S_{1231} & 2S_{1212} \end{pmatrix} \quad (\text{D.12})$$

Les 21 composantes S_{ijkl} du tenseur des souplesses \mathbb{S} peuvent s'écrire en fonction des modules élastiques tels que : le module d'Young E , les deux coefficients de Lamé λ et ν , le coefficient de Poisson ν et le module de compressibilité κ .

$$\begin{aligned} S_{iii} &= \frac{1}{E_i} & \forall i \\ S_{ijij} &= \frac{1}{4\mu_{ij}} & \forall i, j \\ S_{iijj} &= -\frac{\nu_{ij}}{E_i} = -\frac{\nu_{ji}}{E_j} & \forall i \neq j \\ S_{ijkk} &= S_{iikl} = \frac{\eta_{ij,k}}{2E_k} = \frac{\eta_{i,kl}}{2\mu_{kl}} & \forall i \neq j \text{ ou } k \neq l \\ S_{ijkl} &= \frac{\eta_{kl,ij}}{4\mu_{ij}} = \frac{\eta_{ij,kl}}{4\mu_{kl}} & \forall i \neq j \text{ et } ij \neq kl \end{aligned} \quad (\text{D.13})$$

1. A ne pas confondre avec le tenseur d'Eshelby dans l'annexe B.1.1 qui est plutôt non-symétrique.

où E_i est le module d'Young suivant la direction \underline{x}_i . μ_{ij} et ν_{ij} sont respectivement le module de cisaillement (deuxième coefficient de Lamé) et le coefficient de Poisson suivant les directions \underline{x}_i et \underline{x}_j avec $i \neq j$. $\eta_{i,jk}(= \eta_{ii,jk})$ et $\eta_{ij,k}(= \eta_{ij,kk})$ sont respectivement les coefficients d'influence mutuelle de 1^{ère} et 2^{ème} espèce de Lekhnitskii. Les coefficients $\eta_{i,jk}$ caractérisent l'allongement dans la direction \underline{x}_i rapporté au glissement dû à un cisaillement dans le plan $(O\underline{x}_j \underline{x}_k)$. Les coefficients $\eta_{ij,k}$ caractérisent le glissement dans le plan $(O\underline{x}_i \underline{x}_j)$ rapporté à un allongement dû à une contrainte normale suivant la direction \underline{x}_k . $\eta_{ij,kl}$ (ou $\eta_{kl,ij}$) sont les coefficients de Chentsov, ils caractérisent le glissement dans le plan $(O\underline{x}_i \underline{x}_j)$ rapporté au glissement dans le plan $(O\underline{x}_k \underline{x}_l)$.

Publications et Conférences

Publications

K. Anoukou, F. Zaïri, M. Nait-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger and J.M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer-clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part I : Theory. *Composites Science and Technology*, 71(2) : 197-205, 2011.

Abstract

Although few investigations recently proposed to describe the overall elastic response of polymer–clay nanocomposite materials using micromechanical-based models, the applicability of such models for nanocomposites is far from being fully established. The main point of criticism to mention is the shelving of crucial physical phenomena, such as interactions and length scale effects, generally associated by material scientists, in addition to the nanofiller aspect ratio, to the remarkable mechanical property enhancement of polymer–clay nanocomposites. In this Part I of two-part paper, we present a micromechanical approach for the prediction of the overall moduli of polymer–clay nanocomposites using a self-consistent scheme based on the double-inclusion model. This approach is used to account for the inter-inclusion and inclusion–matrix interactions. Although neglected in the models presented in the literature, the active interaction between the nanofillers should play a key role in the reinforcing effect of nano-objects dispersed in a polymer matrix. The present micromechanical model incorporates the nanostructure of clay stacks, modeled as transversely isotropic spheroids, and the so-called constrained region, modeled as an interphase around reinforcements. This latter is linked to the interfacial interaction between matrix and reinforcements that forms a region where the polymer chain mobility is reduced. To account for length scale effects, interphase thickness and particle dimensions are taken as explicit model parameters. Instead of solving iteratively the basic homogenization equation of the self-consistent scheme, our formulation yields to a pair of equations that can be solved simultaneously for the overall elastic moduli of composite materials. When the interphase is disregarded for spheroids with zero aspect ratio, our formulation coincides with the Walpole solution (*J. Mech. Phys. Solids* 1969 ;17 :235–251). Using the proposed general form, a parametric study is presented to analyze the respective influence of aspect ratio, number of silicate layers, interlayer spacing and nanoscopic size of the transversely isotropic spheroids on the overall elastic moduli of nanocomposite materials.

K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger and J.M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer-clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part II : Experimental verification. *Composites Science and Technology*, 71(2) : 206-215, 2011.

Abstract

Polyamide-6 (PA6) based nanocomposites were prepared using a modified montmorillonite (MMT) Cloisite 20A as nanofillers. The silicate weight fraction of the prepared nanocomposites, determined by burning off the PA6 matrix, was ranged from 0.2 wt% up to 7.5 wt%. The thermomechanical properties of both the neat PA6 and the PA6 filled with MMT nanoclay were measured by means of uniaxial tension tests and dynamic mechanical thermoanalysis, their crystallinity analyzed by differential scanning calorimetry and their morphology observed by transmission electron microscopy. The elastic stiffness of PA6–clay nanocomposites was examined under two moisture levels and was analyzed with the theory formulated in the Part I of this work. Predicted results are found in good agreement with our experiments. The model capabilities are also critically discussed by comparisons with both experiments issued from the literature and the Mori-Tanaka approach widely used in recent literature. It is demonstrated that the proposed micromechanical model is more efficient than the Mori-Tanaka approach. Moreover, the obtained results support the idea that the elastic stiffness of polymer–clay nanocomposites is governed by the same mechanisms as microcomposites, the effects of particle dimension or constrained region being of a second order.

K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz, A. Zaoui and J.M. Gloaguen. Micromechanical Modeling of the effective Viscoelastic Response of Polyamide-6-based Nanocomposites Reinforced with Modified and Unmodified Montmorillonite Clay. *Materials Science Forum*, Vol. 714 (2012) pp 13-20.

Abstract

A micromechanics-based approach using a self-consistent scheme based on the double-inclusion model is adopted to develop a pertinent model for describing the viscoelastic response of polymer/clay nanocomposites. The relationship between the intercalated nanostructure and the effective nanocomposite stiffness is constructed using an equivalent stiffness method in which the clay stacks are replaced by homogeneous nanoparticles with predetermined equivalent anisotropic stiffness. The capabilities of the proposed micromechanics-based model are checked by comparing with the experimental viscoelastic (glassy to rubbery) response of two polyamide-6-based nanocomposite systems reinforced with a modified montmorillonite clay (Cloisite 30B) and an unmodified sodium montmorillonite clay (Cloisite Na⁺), favoring, respectively, exfoliation and intercalation states.

K. Anoukou, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz and A. Zaoui. Micromechanical approach to predict the contribution of α - and γ -crystalline phases in the stiffening of polyamide 6-clay nanocomposites : a closed-formulation including the crystal symmetry. *Submitted for publication*, 2012.

K. Anoukou, A. Zaoui, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz and J.M. Gloaguen. Structural and thermodynamical properties of organomodified montmorillonite clay using molecular dynamics simulation. *Submitted for publication*, 2012.

K. Anoukou, A. Zaoui, F. Zaïri, M. Naït-Abdelaziz and J.M. Gloaguen. Molecular dynamics study of nylon 6/clay nanocomposites : elastic constants and basal spacing predictions. *Submitted for publication*, 2012.

Conférences

Conférences internationales

Anoukou K., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Zaoui A., Gloaguen J.M. "Micromechanical Modeling of the Effective Viscoelastic Response of Polyamide-6-based Nanocomposites Reinforced with Modified and Unmodified Montmorillonite Clay", Conference and Training school : Multi-phase Polymers and Polymer Composites from Nanoscale to Macro Composites, Paris-Est 7-10 June 2011, Université de Créteil, France.

Anoukou K., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Zaoui A., Gloaguen J.M. "Micromechanics-based Modeling of Effective (visco)Elastic Behavior of Polymer Layered Silicate Nanocomposites", 13th International Congress on mechanics, Vicenza 6-8 July 2011, Departement of Management and Engineering of the University of Padova, Italy.

Anoukou K., **Zaïri F.**, Stoclet G., Naït-Abdelaziz M., Zaoui A., Gloaguen J.M., Lefebvre J.M. "A micromechanical model for the effective viscoelastic response of semi-crystalline polymer-clay nanocomposites", XXIII ICTAM, Beijing 19-24 August 2012, China.

Conférences nationales

Anoukou K., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Zaoui A., Gloaguen J.M. "Predictions of the overall elastic moduli of polymer-clay nanocomposites using a self-consistent model ", 23^{ème} colloque sur la déformation des Polymères Solides (DEPOS23) Guidel-Plages 29 Sept.-1^{er} Oct. 2010, Université de Bretagne-Sud, France.

Anoukou K., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M., Zaoui A., Gloaguen J.M. "Micromechanics-based Modeling of the Effective (visco)Elastic Behavior of Polymer Layered Silicate Nanocomposites", 20^{ème} Congrès Français de Mécanique, Bézanson 28 Août-2 Sept. 2011, Université de Franche-Comté, France.