

Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires.

Vincent Marcadon

▶ **To cite this version:**

Vincent Marcadon. Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires.. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole Polytechnique X, 2005. Français. NNT : . pastel-00001804

HAL Id: pastel-00001804
https://pastel.hal.science/pastel-00001804

Submitted on 28 Jul 2010

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

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

Thèse présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Spécialité : Mécanique et Matériaux

par

Vincent Marcadon

Sujet de thèse

Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires

soutenue le 8 septembre 2005 devant le jury composé de :

Président	Patrick Le Tallec	
Rapporteurs	Samuel Forest	
	Joachim Wittmer	
Examinateurs	Eveline Hervé	*Directeur de thèse*
	David Brown	*co-Directeur de thèse*
	Christophe Fond	
Invités	Nicole Albérola	
	Patrice Mélé	
	André Zaoui	

Remerciements

«Effets de taille et d'interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires» : comme tous les sujets de thèse, le mien était à la fois attirant et intriguant. Que pouvait-il bien se cacher derrière des mots tels que «Dynamique Moléculaire», «nanocomposites» ou «approche par Motifs Morphologiques Représentatifs» ? Je dois avouer qu'il y a trois ans, lorsque je me suis lancé à la découverte du monde des nanomatériaux, je ne savais pas trop dans quelle aventure je m'engageais. Que se cachait-il exactement derrière toutes ces notions, je n'en avais qu'une vague idée.

Trois ans plus tard, j'ai parcouru du chemin dans ce monde des nanomatériaux. Si certaines notions sont encore un peu floues, cet univers me semble moins mystérieux et ces trois années se sont révélées pour moi très enrichissantes sur les plans scientifique et humain. Ce manuscrit de thèse, qui rend compte de mes pérégrinations au travers du monde des nanomatériaux (résultats obtenus mais aussi nombreuses questions soulevées), est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS) et le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS). Je tiens donc à remercier Bernard Halphen, Directeur du LMS, ainsi que l'ensemble des personnes du LMS pour leur accueil durant ces trois années. Je souhaite aussi remercier Nicole Albérola, Directeur-Adjoint du LMOPS, ainsi que l'ensemble des personnes de l'IUT de Chambéry pour leur accueil lors de mes séjours sur les bords du Lac du Bourget ; mes séjours à Chambéry ont été trop courts et trop rares pour avoir pu profiter pleinement des montagnes environnantes !

Je voudrais tout d'abord remercier Samuel Forest et Joachim Wittmer d'avoir accepté la difficile tâche de rapporteur de ma thèse. Comme moi il leur a fallu faire le grand écart entre la modélisation moléculaire et l'approche micromécanique. Je voudrais aussi remercier Patrick Le Tallec d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie Eveline Hervé, Christoph Fond et David Brown d'avoir accepté de faire partie de ce jury. Je remercie aussi Nicole Albérola, Patrice Mélé et André Zaoui, d'avoir accepté de participer à la discussion en tant que membres invités. Toutes et tous ont fait l'effort de lire ce manuscrit, de l'analyser et d'en discuter avec moi ; pour cela je les en remercie.

Une thèse, c'est des personnes avec lesquelles on est amené à travailler. En tout premier lieu, je souhaiterais remercier trois personnes qui ont encadré mes travaux de recherche durant ces trois années. Je remercie Eveline Hervé, Directrice de thèse, d'avoir accepté la charge d'encadrer ces travaux et d'avoir fait avec moi la passerelle entre le monde de la modélisation moléculaire et celui de la micromécanique. Son contact si spontané m'a permis d'être à l'aise dés le début. Je remercie aussi David Brown, co-Directeur de thèse, qui a accepté de partir à la découverte de la micromécanique. Malgré l'éloignement physique et mes nombreuses questions par mails, il s'est toujours montré disponible pour m'initier aux mystères de la modélisation moléculaire. Enfin, je souhaite remercier André

Zaoui. Malgré ses nombreuses occupations, il a toujours montré un grand intérêt à mes travaux et ses questions, souvent embarrassantes mais si pertinentes, ont toujours enrichi nos discussions. Je les remercie aussi tous trois pour l'intérêt qu'ils ont manifesté dans le cadre de mon projet d'après-thèse.

Il y a aussi un second trio de collègues qui a beaucoup contribué à ces travaux. Je tiens donc à remercier Nicole Albérola et Patrice Mélé du LMOPS ainsi que Emmanuelle Chabert du LMS pour les nombreuses discussions que nous avons eues sur les matériaux polymères et la mécanique au cours de ces trois ans.

Ma thèse, c'est aussi trois années au sein du LMS et de l'OR (Opération de Recherche) Micromécanique en particulier. Que ce soit sur un plan scientifique ou non, nous avons eu de nombreuses discussions et moments partagés ensemble. Je tiens donc à remercier Aude Racine, Emmanuelle Chabert, Eva Héripré, Marie Dexet, Graciela Bertolino, Emna Rekik, Nicolas Rupin, Nicolas Bilger, Frédéric Mignot, Alexandre Kane, Kamal El Bachiri, Eveline Hervé, Thien-Nga Le, Veronique Doquet, Jérôme Crépin, Michel Bornert, Daniel Caldemaison, François Auslender, André Zaoui ... Presque tous, vous avez partagé ma passion pour la course à pied, courage ou témérité ? En tout cas, merci pour ces trois années.

Au cours de ma thèse, j'ai aussi eu l'opportunité de découvrir le monde de l'enseignement grâce à mon monitorat. Je souhaite donc remercier les personnes qui m'ont donné cette chance et qui m'ont fait confiance, Xavier Boutillon, Stéphane Andrieux, Gilles Perrin et Alain Ehrlacher. Je souhaite aussi remercier les personnes avec lesquelles j'ai travaillé dans le cadre de mes enseignements, Emmanuelle Chabert, Abdelbacet Oueslati, William Gilbert et Ali Bozetine. J'ai bien sûr aussi une pensée pour les élèves de l'Ecole Polytechnique que j'ai encadré en Modex et Enseignements d'Approfondissement, c'est grâce à eux ... et sur eux ... que j'ai pu m'initier à l'enseignement.

Pour finir, je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée pour tous mes amis, rencontrés dans le cadre de l'athlétisme, de la musique ou même du travail, et à qui ce manuscrit doit beaucoup. Grâce à eux, j'ai pu oublier un peu la thèse dans les moments difficiles, me changer les idées et me confier. Sandra, Anne-Claire, Céline, Marie, Nadège, Claire, Isabelle, Anne, Emmanuelle, Graciela, Céline et Christoph, Céline et Stéphane, Christelle et Guillaume, Aude et Julien, Jean-Sébastien, Max, Gérard, Florent, Bruno ... Nous avons partagé de nombreux moments ensemble, merci !

Pour finir, je remercie mes parents, ainsi que mes frères et sœurs, Sylvane, Solène et Samuel pour leur soutien depuis de nombreuses années.

C'est pour moi une page pleine d'expériences qui se tourne, alors tournons la ensemble et encore un grand MERCI à toutes et tous.

Au Professeur Robert et à toute son équipe,
ainsi qu'à mes parents.

Table des matières

Introduction **9**

1 A la découverte des nanocomposites **11**
1.1 Les nanocomposites et leurs spécificités 12
1.1.1 Les problèmes d'élaboration 12
1.1.2 Une zone perturbée 14
1.1.3 Renforts et comportement mécanique 14
1.1.4 Modélisation du comportement des nanocomposites 16
1.2 Approche micromécanique et longueurs internes caractéristiques 21
1.2.1 Présentation de l'approche micromécanique 21
1.2.2 Principe des méthodes d'homogénéisation 22
1.2.3 L'approche «ponctuelle» 24
1.2.4 L'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs 26
1.2.5 Problème d'inclusion d'Eshelby 29
1.3 L'outil de Dynamique Moléculaire 30
1.3.1 La méthode 31
1.3.2 Algorithme d'intégration 39
1.3.3 Une utilisation mécanicienne de la DM 42
1.4 Les nanocomposites, une réalité complexe 45

2 Elaboration de nanocomposites virtuels **47**
2.1 La simulation numérique des nanocomposites 47
2.1.1 La matrice pure 48
2.1.2 La silice 57
2.1.3 L'assemblage des nanocomposites 61
2.2 Transition vitreuse et mobilité des chaînes de polymère 68
2.2.1 Transition vitreuse et nanoparticules 68
2.2.2 Mobilité des chaînes de polymère 70
2.2.3 La viscosité 75
2.3 Caractérisation de l'interphase 79
2.3.1 Comment se traduisent les perturbations locales de la matrice ? . . 79
2.3.2 L'influence de la taille des particules et du taux de renfort 81
2.3.3 L'effet de la température 83
2.4 Nanoparticules et perturbations de la matrice 85

3 Vers une prise en compte de longueurs internes dans les modèles micromécaniques 87
3.1 Définition du Volume Elementaire Représentatif . . . 88
3.2 Modèles dilués et effet de taille . . . 88
3.2.1 Le modèle des inclusions enrobées diluées . . . 89
3.2.2 Amélioration du modèle des inclusions enrobées diluées . . . 91
3.3 Modèle «n+1-phases» et effet de taille . . . 93
3.3.1 Présentation du modèle «n+1-phases» . . . 93
3.3.2 Passage du matériau au motif . . . 94
3.3.3 Importance de l'épaisseur d'interphase . . . 95
3.3.4 Prédiction d'effets de taille et d'interphase . . . 96
3.3.5 Rôle du rapport entre épaisseur d'interphase et rayon d'inclusions . 99
3.4 Modèles dilués ou modèle «n+1-phases» ? . . . 100
3.5 Influence du choix des motifs . . . 102
3.5.1 Prise en compte d'un second motif . . . 102
3.5.2 Homogénéisation en deux temps . . . 103
3.5.3 Confrontation entre ces différentes approches . . . 104
3.6 Des effets de taille relatifs . . . 106
3.6.1 Compacité et distance inter-particulaire . . . 106
3.6.2 Inclusions bidisperses . . . 108
3.7 Une démarche prometteuse . . . 111

4 Interphase et effet de taille 113
4.1 Le comportement mécanique des nanocomposites modèles . . . 114
4.1.1 Un effet de taille . . . 114
4.1.2 Le rôle de la rigidité de la matrice . . . 118
4.1.3 L'effet de la fraction volumique de renforts . . . 119
4.1.4 Des effets inattendus . . . 122
4.2 Confrontation entre Dynamique Moléculaire et approche micromécanique . 123
4.2.1 Problématique de la confrontation . . . 123
4.2.2 Une interphase plus souple que la matrice . . . 125
4.3 Une confrontation entre deux approches . . . 129

Conclusions et perspectives 131

A Liste des symboles et abréviations 141

B Relations entre les modules élastiques 145

C Paramètres des simulations de DM 147
C.1 La silice . . . 147
C.2 Les matériaux à base de polymère . . . 148
C.3 Estimation des temps de calcul . . . 148

D La découpe des nanoparticules de silice 149
D.1 Contexte d'application de la méthode . . . 149
D.2 Description de la méthode . . . 149
D.3 Implémentation de la méthode . . . 150

E Module de cisaillement effectif et effet de taille dans le modèle «3+1-phases» 153

Introduction

L'engouement pour les nanomatériaux tient au fait que l'on attend beaucoup de leur développement. On espère des propriétés particulières résultant d'une augmentation de la surface spécifique et d'une diminution des longueurs caractéristiques considérées. Dans le cas des nanocomposites particulaires, en plus d'un effet classique de mélange, l'ajout de particules de taille nanoscopique à diverses matrices entraînerait une modification des propriétés, notamment mécaniques, de la matrice elle-même et simultanément un effet de « sur-renforcement » plus marqué pour de faibles tailles de particules. La compréhension des phénomènes qui apparaissent à l'interface entre les inclusions et la matrice, ainsi que l'analyse de l'influence des dimensions caractéristiques des différentes phases sur le comportement mécanique se révèlent être d'un intérêt particulier pour l'étude de ces matériaux.

La motivation de ce travail est la mise au point d'outils permettant de prédire des effets de taille sur le comportement mécanique de nanocomposites particulaires. Pour cela, une confrontation entre deux approches issues de deux échelles distinctes est entreprise. D'un côté, l'approche micromécanique classique, basée sur la Mécanique des Milieux Continus, semble apriori inadaptée à l'étude des matériaux à l'échelle atomique. De l'autre côté, la Dynamique Moléculaire permet de simuler des nanocomposites modèles à l'échelle de leur structure atomique mais se trouve limitée pour rendre compte du comportement macroscopique du matériau. Si cette étude a pu être menée à bien, c'est grâce à une étroite collaboration entre le Laboratoire de Mécanique des Solides (LMS) de l'Ecole Polytechnique et le Laboratoire des Matériaux Organiques à Propriétés Spécifiques (LMOPS) de l'Université de Savoie qui a débuté en 2001 dans le cadre de l'ACI (Action Concertée Incitative) «Surfaces, interfaces et conception de nouveaux matériaux» ayant pour thème «Couplage Micromécanique et Dynamique Moléculaire aux interfaces dans les systèmes hétérogènes : développement d'outils prédictifs».

On se propose d'introduire des informations spécifiques du comportement de nanocomposites particulaires à l'échelle atomique, issues de simulations de Dynamique Moléculaire, dans des modèles micromécaniques (notamment dans l'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs qui, en considérant des voisinages finis de particules, est susceptible d'intégrer des données physiques sur des longueurs internes) permettant de prédire le comportement mécanique global du matériau composite. Pour cette confrontation, les nanocomposites simulés sont des systèmes modèles. Les nanoparticules, sphériques et de même taille, sont réparties de façon périodique dans une matrice constituée d'un polymère idéal amorphe.

Pour essayer de cerner davantage les différentes spécificités du comportement mécanique des nanocomposites particulaires, le premier chapitre présente un tour d'horizon des travaux antérieurs réalisés dans ce domaine, un intérêt plus particulier étant porté

sur les études, tant au niveau expérimental que de celui modélisation, des effets de taille existants. C'est aussi l'occasion d'introduire les outils qui sont utilisés dans la suite de ces travaux. D'un part, sont présentés les modèles classiques de la micromécanique des milieux hétérogènes. D'autre part, les principes de base de la Dynamique Moléculaire sont décrits.

Dans le second chapitre sont présentés les différents nanocomposites modèles étudiés. Ces nanocomposites sont constitués d'inclusions de silice enrobées dans une matrice polymère. Dans un premier temps chaque phase est élaborée puis, la structure de chacune de ces phases ainsi que leur comportement sont étudiés. Dans un second temps, l'assemblage de ces différentes phases est effectué pour réaliser les différents nanocomposites modèles. L'effet de taille étant le problème majeur de ces travaux, pour chaque fraction volumique d'inclusions, plusieurs nanocomposites, avec des inclusions de rayons différents, sont considérés. L'analyse de ces nanocomposites virtuels révèle la présence de perturbations locales, dues à la présence des particules, sur l'architecture moléculaire de la matrice polymère. En particulier l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les nanoparticules, à structure et donc à comportement spécifique, dont l'épaisseur est indépendante de la taille des particules, est mise en évidence.

Le troisième chapitre est centré sur la question de l'introduction de longueurs caractéristiques de l'échelle nanométrique dans les modèles micromécaniques. La première manière d'introduire une telle longueur dans les modèles est, en accord avec les résultats de la Dynamique Moléculaire, de considérer une épaisseur d'interphase indépendante de la taille des particules, on parle d'effet de taille absolu. Pour cela le modèle d'inclusions diluées, valable pour les faibles fractions volumiques d'inclusions est d'abord appliqué au cas d'inclusions enrobées, puis amélioré en vue de son extension à des fractions volumiques d'inclusions enrobées plus élevées. Pour s'affranchir de la limitation due à l'hypothèse de dilution, tout en prenant toujours en compte cette épaisseur d'interphase fixe, une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs est utilisée. Le passage entre le matériau étudié et les motifs choisis est dans ce cas effectué de manière à prendre en compte cette longueur caractéristique. Une façon complémentaire d'introduire des longueurs caractéristiques dans les modèles est de prendre en compte, au travers d'une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs, des effets de taille relatifs.

C'est dans le quatrième chapitre que la confrontation entre les simulations de Dynamique Moléculaire et les modèles micromécaniques est effectuée pour la prise en compte d'un effet de taille des particules dû à la présence d'une interphase de matrice perturbée d'épaisseur fixe. Pour cela, dans un premier temps le comportement mécanique des différents nanocomposites simulés est déterminé. En plus de l'effet de taille des particules, des informations concernant l'influence de la fraction volumique et de la rigidité de la matrice sont obtenues. Dans un second temps, l'effet (en l'occurrence négatif) de renfort observé à partir des simulations de Dynamique Moléculaire est expliqué grâce à la présence d'une interphase plus souple que la matrice, dont la proportion varie en fonction de la taille des particules.

Une conclusion générale sur l'ensemble de ces travaux permet de revenir sur les résultats importants mis en avant. C'est aussi l'occasion d'évoquer de nombreuses perspectives dans le cadre de l'étude d'effets d'échelles dans les matériaux hétérogènes.

Chapitre 1

A la découverte des nanocomposites

En science des matériaux, l'effet de taille (taille des grains dans les aciers, taille des granulats dans les bétons, taille des renforts dans les composites, etc) fait l'objet de recherches depuis longtemps. Cependant, avec l'arrivée des nanomatériaux, matériaux dont les longueurs caractéristiques des phases ne dépassent pas quelques centaines de nanomètres, les chercheurs et les industriels se trouvent confrontés à des échelles encore plus fines et à de nouveaux phénomènes. Ces nouveaux matériaux suscitent un énorme intérêt dans de nombreux domaines d'applications. Par exemple, les films polymères chargés de nanotubes de carbone étudiés par Delozier *et al.* [32] ont montré des propriétés mécaniques, optiques et électriques intéressantes. Par rapport aux films utilisés habituellement dans le domaine aérospatial, ces films nanocomposites ont révélé de meilleures propriétés mécaniques (module de Young plus élevé) et électriques tout en conservant de bonnes propriétés optiques.

D'après Andrievski et Glezer [4], il existe trois principaux effets de taille dans les nanomatériaux :

- la taille des grains ou des renforts et les longueurs pertinentes pour la compréhension des phénomènes physiques à considérer sont du même ordre de grandeur ;
- la réduction de la taille des cristaux (ou des renforts) à l'échelle nanométrique entraîne une augmentation du rôle des interfaces entre les différentes phases ;
- des changements de structures des différentes phases sont observés aux différentes échelles.

Que faut-il attendre de ces effets « nano » ?

Dans ce chapitre, nous essayons dans un premier temps de rendre compte des travaux effectués et des résultats déjà obtenus dans ce domaine, du point de vue de l'expérience comme de celui de la modélisation. Par la suite, sont présentés les outils utilisés au cours de cette étude. Tout d'abord, le principe de l'approche micromécanique de changement d'échelle, permettant de prédire le comportement mécanique effectif des matériaux hétérogénes, est décrit. Pour finir, on présente les grands principes des simulations de Dynamique Moléculaire (DM), tout en essayant de porter un regard mécanicien sur cet outil développé pour la physique.

L'essor des nanomatériaux est en grande partie dû au domaine de la microéléctronique et des revêtements sur couches minces. En effet, dans ces domaines, l'importance de la miniaturisation a conduit à une étude précoce des effets de taille à l'échelle du nanomètre. De nombreuses études font référence à ces applications. D'un point de vue expérimental, des études ont mis en évidence des effets de taille sur les propriétés électromagnétiques

(permittivité, conductivité, etc), par exemple les travaux de Tajima *et al.* [78], mais aussi mécaniques, en particulier pour la microdureté dans les travaux de Veprek et Argon [91].

Un intérêt particulier est porté aux matériaux composites de type inclusions/matrice, qui ont la particularité de posséder une phase continue. Il existe deux grandes familles de renforts distinctes par leur géométrie : les particules (nanoparticules, plus ou moins sphériques) et les fibres (nanotubes, unidirectionnels). Quant à la nature de la matrice, elle peut-être polymère, céramique ou métallique. Dans le cadre de cette étude, on se restreint au cas des composites à matrice polymère.

1.1 Les nanocomposites et leurs spécificités

Lors de l'ajout de particules de renfort dans une matrice polymère, de nombreux paramètres tels que la longueur et le poids moléculaire des chaînes, la taille et la distribution des renforts, ou encore la nature des surfaces de contact et des interactions jouent un rôle sur le comportement local (à l'interface) et global du matériau composite.

Pour des inclusions de taille macroscopique, la matrice apparaît comme une phase homogène et continue. L'etendue des perturbations locales, dues par exemple à la nature des agents liants, est négligeable devant les autres longueurs caractéristiques, elles n'ont ainsi pas d'influence significative sur le comportement global. Au contraire, pour des inclusions de taille nanométrique, de nouveaux paramètres sont à prendre en considération. La longueur des chaînes, la mobilité locale de ces chaînes au voisinage de la nanoparticule vont alors devenir des éléments dont la prise en compte s'avère nécessaire à la compréhension des phénomènes.

De plus, pour une fraction volumique de renforts donnée, plus la taille des particules décroît, plus elles sont nombreuses et proches. Par conséquent, lorsque la taille des particules atteint l'échelle du nanomètre, il peut s'avérer essentiel de considérer les interactions entre particules en plus des interactions particules/matrice.

Dans ce paragraphe, un bilan des spécificités de « l'échelle nano » déjà observées (expérimentations) ou prédites (modélisations) est dressé. On essaye de dégager progressivement un effet de taille des particules.

1.1.1 Les problèmes d'élaboration

D'un point de vue expérimental, il est encore difficile parmi les effets spécifiques à l'échelle nanométrique d'en isoler un en particulier car les scientifiques comme les industriels ont du mal à réaliser des échantillons bien dispersés, avec des nanoparticules de même taille, en conservant les mêmes procédés d'élaboration. La confrontation avec la modélisation nécessite donc souvent la formulation d'hypothèses simplificatrices pour la mise au point des modèles. Cependant, compte tenu des nombreuses avancées dans le domaine des procédés d'élaboration, ces différents effets devraient pouvoir être découplés les uns des autres.

Forme des particules et agrégation

Pour les très petites tailles de particules, la forme et l'agrégation de ces particules peuvent avoir beaucoup d'influence sur le comportement global du composite.

Dans ce domaine, on peut citer les travaux de Reynaud *et al.* [67] sur des polyamides (PA6) renforcés de particules de silice nanométriques (d'un diamètre de l'ordre de 25 nm). Le PA6 est un polymère semi-cristallin ; néanmoins, contrairement aux résultats observés par Petrovic *et al.* [66] sur du polyuréthane, la présence des nanoparticules ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure de la phase cristalline. En revanche, même si aucun effet de taille des particules n'est observé, l'ajout des particules de renfort se traduit par une augmentation du module de Young du composite, augmentation d'autant plus marquée que la fraction volumique d'inclusions croît. Cette étude montre aussi l'importance de la forme des particules sur le comportement mécanique du composite. Une forme complexe du renfort permet d'assurer une meilleure cohésion entre la particule et la matrice et ainsi accroît la rigidité du composite par rapport à des particules sphériques. De même, les phénomènes de renfort sont plus marqués et les couplages mécaniques plus efficaces s'il y a présence d'agrégats au lieu de particules bien dispersées. La percolation peut posséder un effet bénéfique sur le renforcement ; pour un mauvais état de dispersion, la limite d'élasticité est plus élevée que pour des particules parfaitement dispersées. Il est important de noter que la taille des particules joue un rôle sur la dispersion : plus elles sont petites et plus les phénomènes d'agrégation sont fréquents, d'où l'importance des effets couplés (effet de taille, de percolation, etc) à l'échelle nanométrique.

L'existence d'agrégation est aussi mise en évidence dans les travaux de Steenbrink, Litvinov et Gaymans [76] sur un styrène acrylonitrile chargé de particules de type cœur/écorce de 100 à 600 nm de diamètre. Le cœur est composé de polyacrylate de butyle (PABu) et l'écorce de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Pour les plus petites particules, environ 100 à 150 nm de diamètre, on observe des problèmes d'agrégation, ce qui n'est pas le cas pour des particules plus grosses. Des essais de traction ont montré que le module décroît lorsque le taux de renforts augmente (ce qui peut s'expliquer par le fait que les particules sont plus souples que la matrice), mais n'ont pas pu révèler un effet de taille des particules sur le module de Young ou la limite d'élasticité.

Les travaux de Thompson *et al.* [79] sur des films minces de polyamide renforcés par des billes d'oxydes métalliques de 11 à 44 nm de rayon suspectent aussi la dispersion des oxydes de jouer un rôle sur le comportement global du film. Pour les faibles taux de renforts, il n'existe pas de percolation et les films nanostructurés montrent un comportement fragile, plus fragile que celui attendu classiquement pour des films minces polymères. Des essais de traction révèlent que l'ajout de renforts nanométriques rend les films plus raides que le matériau de base dans la plupart des cas. En revanche, pour des taux de renforts plus élevés, l'augmentation de l'allongement à rupture laisse penser que la dispersion des oxydes métalliques n'est pas complète.

Nature des agents couplants

En ce qui concerne l'influence du liant, on peut par exemple citer les travaux de Albérola *et al.* [1] sur les effets d'interface sur des élastomères renforcés de nanoparticules de silice. En comparant des matériaux avec différents liants, ils ont montré que tout changement de la réactivité de la surface de silice peut induire des modifications de la mobilité des chaînes de polymère à plus ou moins longue distance de la surface. La nature du liant modifie donc les interactions entre la particule et la matrice, entraînant une perturbation locale de la structure et du comportement de la matrice. Dans certains cas, il est possible d'observer la formation d'une troisième phase rigide, placée en interphase entre l'inclusion

et la matrice, au cours du procédé d'élaboration. Les travaux de Bergeret et Albérola [8] sur un copolymère styrène - acide méthacrylique chargé de billes de verre micrométriques (5 μm et 20 μm) montrent que l'influence du traitement de surface du renfort observée sur la transition vitreuse dépend notamment de la compatibilité chimique entre l'agent couplant et la matrice. La diminution de la mobilité due à l'ajout des particules de renfort résulte principalement de la formation de liens physico-chimiques entre les chaînes de polymère et le renfort.

1.1.2 Une zone perturbée

De nombreuses études expérimentales mettent en avant l'existence d'une zone spécifique entourant les nanoparticules. Les causes de cette existence peuvent être la nature des liants utilisés lors de l'élaboration (comme précédemment évoqué dans les travaux de Albérola *et al.* [1, 8]) ou encore la présence des renforts.

L'ajout de nanoparticules de renfort se traduit aussi sur la microstructure de la matrice. Le matériau étudié par Petrovic *et al.* [66] consiste en une matrice polymère en polyuréthane (PU) renforcée par des nanoparticules de silice de 12 nm de rayon. L'observation par microscopie à force atomique de la structure de ce composite a révélé une distribution assez homogène des particules. Le PU étudié est un polymère semi-cristallin, donc déjà biphasé au départ. Il possède d'un côté des sphérolites avec une structure ordonnée et de l'autre des chaînes libres reliant ces phases cristallines. Leur étude montre que l'ajout de nanoparticules lors de l'élaboration joue un rôle sur la microstructure des sphérolites, effet d'autant plus grand que la fraction massique de renfort croît. Cette modification de la microstructure, observée par microscopie, est surtout visible au voisinage des inclusions.

Pour observer à l'échelle du nanomètre, on peut avoir recours à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du solide. Cette méthode repose sur l'étude de la relaxation des moments magnétiques des atomes. En particulier, si on se focalise sur les atomes de carbone, il est possible de rendre compte de la mobilité des chaînes carbonées dans les matériaux hybrides inorganique/organique (par exemple composites de type inclusions de silice/matrice polymère) ou les matériaux polymères.

Au cours de leurs travaux sur des nanocomposites particulaires, Berriot *et al.* [9] ont mis en évidence l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les particules de renfort. La perturbation se traduit par une diminution locale de la mobilité des chaînes de polymère, c'est à dire une rigidification locale de la matrice. Les matériaux étudiés sont constitués d'inclusions sphériques de silice, de 60 nm de rayon, noyées dans une matrice élastomère. La fraction volumique des inclusions est de 7 à 18 % suivant les échantillons testés. Au cours de cette étude, il a aussi été montré que l'épaisseur de l'interphase décroît lorsque la température augmente. Une étude complémentaire de Berriot *et al.* [10] a permis de mettre en évidence l'influence de la dispersion des particules de renfort et de la nature du liant sur le comportement de cette interphase en terme de mobilité moléculaire.

1.1.3 Renforts et comportement mécanique

La confrontation entre différents nanocomposites à matrice polymère réalisée par Gubin [42] montre que pour des sollicitations identiques, les propriétés macroscopiques du matériau hétérogène reflètent l'action combinée :

- des interfaces entre les renforts et la matrice ;
- des propriétés des différentes phases ;
- de l'effet de taille des renforts ;
- de la morphologie de la microstructure.

Les différentes matrices sont du polyéthylène (PE), du polypropylène (PP) et du polyacrylate (PA), renforcées par des nanoparticules métalliques de 10 nm de diamètre environ. La matrice ne joue pas seulement un rôle d'environnement, mais elle influence le comportement global du composite par la nature de ses interactions avec les particules de renfort. Les matériaux obtenus ont montré de meilleures propriétés mécaniques et une plus haute stabilité thermique que le polymère initial.

Dans leurs travaux, Schadler, Siegel, et leurs collaborateurs, se sont intéressés au cas des polymères renforcés par des particules sphériques. Au cours d'une étude avec Ash [5], ils ont pu mettre en évidence une influence de la présence des nanoparticules de renfort sur la transition vitreuse. Le matériau étudié est du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) chargé de particules d'alumine d'un diamètre moyen de 39 nm. Au delà d'une fraction volumique seuil de renforts (dans le cas étudié de 1,7 %), une chute importante de la température de transition vitreuse T_g est observée. Cette chute s'explique par des phénomènes de confinement de la matrice, dont la mobilité des chaînes est perturbée, entre les renforts. En revanche, au dessous de ce seuil aucun effet de ce type n'est observé. Une étude antérieure de Siegel *et al.* [69] sur les mêmes matériaux avait déjà mis en évidence un comportement en tension plus ductile et une augmentation importante de la déformation à rupture pour le matériau chargé par rapport à la matrice pure. Ng, Schadler et Siegel, sur des époxy chargés de particules de TiO_2 [59], ont fait la comparaison entre un système avec des particules micrométriques, un système avec des particules nanométriques et la matrice pure. Des essais de microdureté, de traction et de rayurage ont été réalisés. Le nanocomposite se révèle plus raide que le composite classique (avec des renforts micrométriques), lui même plus raide que la matrice pure.

Concernant la dureté des nanocomposites, l'étude de microdureté de Perrin, Nguyen et Vernet [65], sur des polyacrylates renforcés d'oxyde de titane (TiO_2), montre que la dureté du matériau hybride croît linéairement avec le taux de renfort, et ce jusqu'au seuil de percolation (de l'ordre de 11 % en fraction volumique). En ce qui concerne le comportement viscoélastique du nanocomposite, la vitesse de fluage décroît lorsque la fraction volumique de renforts augmente.

Pour enrichir la compréhension du comportement viscoélastique de ces matériaux, les phénomènes de viscosité étant très présents dès que l'on parle de polymères, on peut noter les travaux réalisés par Chabert au cours de sa thèse [27, 29]. L'étude d'une matrice de polyacrylate de butyle (PABu) renforcée par des particules de polystyrène (PS) submicroniques (100 nm) a mis en avant un effet de la fraction volumique de renforts et de l'interaction particules/particules sur le comportement viscoélastique du nanocomposite. Par rapport au comportement des deux phases pures (PS et PABu), le composite montre un creux dans le plateau caoutchoutique, creux d'autant plus marqué que le taux de renforts augmente. La confrontation avec une approche d'homogénéisation a permis d'expliquer le phénomène par la prise en compte d'une interphase, supposée vitreuse dans l'étude, dont l'épaisseur décroît lorsque la température augmente. Les modèles ont permis de mettre en avant l'importance de la caractérisation mécanique de cette interphase et des interactions entre, d'une part les inclusions et la matrice et, d'autre part, les inclusions entre elles. L'étude expérimentale a aussi permis de mettre en évidence l'existence d'un

seuil de percolation au-delà de 20 % de fraction volumique de renforts. Au-dessus de ce seuil de percolation, le module de cisaillement élastique $G^{'}$ augmente de façon significative. Une étude complémentaire de Chabert *et al.* [28] souligne l'influence particulière de la nature des interactions particules/particules sur le comportement global des nanocomposites. Lorsque les particules deviennent de très petite taille et très nombreuses, la distance inter-particulaire devient de l'ordre de grandeur du rayon de giration des chaînes de polymère. Les interactions entre les particules perturbent donc davantage le comportement de la matrice.

Par l'intermédiaire d'une confrontation entre expérience et modélisation numérique, Colombini et Maurer [31] se sont intéressés au comportement viscoélastique de polymères chargés en introduisant une troisième phase entre le renfort et la matrice. Cette interphase est constituée d'un matériau différent, elle n'est pas due au seul fait de la présence des renforts. L'étude des évolutions de $\tan\alpha$ et $G^{"}$ (représentant respectivement le facteur d'amortissement et le module de dissipation ou de perte) en fonction de la température, a mis en évidence une grande influence du comportement de cette troisième phase sur les propriétés viscoélastiques. Au cours de cette étude, les résultats expérimentaux et les prédictions de l'approche numérique ont montré un bon accord entre eux.

1.1.4 Modélisation du comportement des nanocomposites

Pour modéliser le comportement des nanomatériaux, on peut distinguer deux grandes voies. La première, la Dynamique Moléculaire, se place d'emblée à l'échelle du nanomètre en considérant la structure au niveau atomique et moléculaire. Le désavantage de cette méthode est la taille très restreinte des systèmes qui peuvent être simulés. Le second type, la Mécanique des Milieux Continus (MMC), concerne des méthodes plus globales. Cette fois-ci, on considère le système dans son entité et on introduit dans les modèles certaines grandeurs spécifiques de l'échelle nanométrique. Les systémes étudiés sont plus gros, mais, en contrepartie, certaines informations sont perdues lors du passage nano-macro.

Analyse de l'architecture des chaînes grâce à la Dynamique Moléculaire

L'un des outils couramment utilisés pour l'étude des nanomatériaux est la Dynamique Moléculaire (DM). Elle permet de simuler le comportement de matériaux à l'échelle de l'atome en fournissant des informations sur la structure et la mobilité du système. En revanche, la taille des systèmes étudiés est vite restreinte par leur complexité. De plus amples détails sur la DM sont fournis dans le paragraphe 1.3. En DM, l'étude des polymères est souvent réalisée au dessus de leur température de transition vitreuse, donc dans un état proche d'un état liquide.

La plupart des études de DM sur des nanoparticules solides noyées dans une matrice polymère font référence à des particules plus ou moins sphériques (comme des dodécaèdres) pour lesquelles aucun détail à l'échelle atomique n'est fourni. La nanoparticule se comporte comme une sphère dure. Ce modèle, très efficace du point de vue du gain en temps de calcul, s'avère discutable lorsque l'on souhaite parler d'effet de taille des particules car il n'y a alors aucune longueur interne caractéristique de l'inclusion. On peut cependant noter les travaux de Brown *et al.* [24] qui utilisent un modèle de silice atomique à la base du modèle développé dans cette étude. Ce modèle fait référence à la distance silicium-oxygène comme longueur interne caractéristique des nanoparticules de

silice ; nous reviendrons sur ce point par la suite.

Au cours de simulations de type Monte Carlo sur des polymères denses contenant des nanoparticules sphériques dures, Vacatello [82, 83, 84, 85, 86, 87] s'est intéressé à l'étude de la mobilité des chaînes au voisinage de la nanoparticule. La différence entre les simulations de type Monte Carlo et de DM est abordée dans le paragraphe 1.3, et dépend de la façon dont les limitations des mouvements des chaînes sont définies. La taille des particules de renfort est comparable à la longueur des chaînes de polymère, d'une distribution conformationnelle identique à celle d'un polyméthylène. Les segments de chaînes en contact avec les nanoparticules forment des coquilles ordonnées dans lesquelles la conformation et la mobilité sont différentes de celles de la matrice pure. A l'échelle nanométrique, comme à l'échelle macroscopique, une particule est en contact avec plusieurs chaînes. En outre, à l'échelle du nanomètre, une chaîne peut aussi entrer en contact avec plusieurs nanoparticules. Une chaîne peut donc être divisée en trois parties :

- les extrémités libres ;
- des boucles, parties de chaîne entre deux points d'ancrage (physique ou chimique) sur une même particule ;
- des ponts, parties de chaîne entre deux points d'ancrage sur deux particules voisines.

La proportion de chacune de ces parties dépend de la fraction volumique et de la taille des renforts [84]. Il s'avère que ces proportions peuvent être prédites de façon approximative [87], sauf dans le cas de faibles fractions volumiques avec de grosses particules [86]. L'ajout des nanoparticules se traduit de plus par un recroquevillement des chaînes sur elles-mêmes, ce qui tend à diminuer leur mobilité.

Les travaux récents de Ozmusul *et al.* [62] sur des nanocomposites particulaires modèles ont apporté des informations complémentaires sur le comportement des différentes portions de chaînes en fonction du confinement de la matrice. Les systèmes étudiés, par Pivots de Monte Carlo, sont constitués d'une matrice polymère idéale chargée de 27 inclusions monodisperses. Le rayon des inclusions est du même ordre de grandeur que le rayon de giration des chaînes de polymère, et la taille de la cellule de base, donc le confinement des chaînes, varie pour un rayon de giration donné. Les résultats obtenus sur l'architecture des chaînes de polymère ont mis en évidence une influence marquée des phénomènes de confinement sur les différentes proportions entre les boucles, les ponts et les extremités de chaînes.

Les travaux de Starr [73, 74, 75], cette fois-ci grâce à des simulations de DM, confirment les résultats obtenus par Vacatello. Le système étudié est constitué d'une particule de forme icosaédrale, censée représenter les facettes des renforts de type noir de carbone, entourée de chaînes de 20 monomères et interagissant via un potentiel de Lennard-Jones (se référer au paragraphe 1.3). L'icosaèdre, tout comme le dodécaèdre, fait partie des cinq solides réguliers (ou platoniciens). Le dodécaèdre est un polyèdre à douze faces, chacune de ses faces étant un pentagone régulier (tous les côtés ont même longueur). L'icosaèdre est quant à lui composé de 20 faces triangulaires équilatérales. Au voisinage du renfort, les chaînes adoptent une configuration plus allongée et plus aplatie qu'au sein de la matrice pure [74, 75]. Ces simulations ont aussi permis de mettre en évidence la forte influence de la présence des nanoparticules (en particulier au travers de la nature des interactions entre les inclusions et la matrice et de la fraction volumique de renforts) sur la mobilité des chaînes, ainsi que sur la température de transition vitreuse [75].

Une étude détaillée des perturbations locales engendrées par la présence des nanoparticules sur la matrice a été réalisée par Barbier *et al.* [6]. Le système étudié est un

polyéthylène oxide (PEO), polymère semi-cristallin, renforcé de particules de silice de 1,6 nm de rayon, et de fraction volumique 8 %. La silice est représentée à l'échelle atomique et les simulations sont effectuées à 400 K. L'analyse de la mobilité des chaînes, par l'intermédiaire de fonctions de corrélation, met en évidence une diminution de la mobilité en présence de la nanoparticule. En regardant plus finement l'évolution du taux de conformation trans dans les chaînes carbonées au cours du temps, il s'avère que la mobilité des chaînes est surtout réduite à proximité du renfort. De même, la perturbation de la matrice au voisinage de la nanoparticule se traduit par une réorientation des chaînes tangentiellement à la surface du renfort, accompagnée de l'apparition de couches concentriques de matrice de densités différentes. En comparant différents systèmes de PEO, c'est-à-dire en jouant sur la nature des extrêmités de chaînes ainsi que sur la rigidité de ces chaînes, cette étude souligne le fait que l'intensité et l'étendue des perturbations locales de la matrice sont fortement liées à la nature du polymère, ainsi qu'à la nature des interactions entre le renfort et la matrice.

Le comportement mécanique des nanocomposites au travers de la DM

En ce qui concerne le comportement mécanique, on peut citer les travaux de Smith *et al.* [70, 71] qui se sont intéressés plus particulièrement au comportement viscoélastique de polymères renforcés par des nanoparticules sphériques dures. Ces travaux mettent en évidence le fait que la fraction volumique de renforts, leur surface spécifique (donc leur taille) et la nature des interactions inclusions/matrice, ont une influence marquée sur la viscosité et le module de cisaillement viscoélastique. Au cours de cette étude, la boîte simulée contenait plusieurs particules. L'étude de tels systèmes avec plusieurs particules est peu développée car elle nécessite des systèmes assez complexes et assez gros, donc très coûteux en temps de calcul. On peut cependant noter les travaux de Starr [73] qui s'est aussi intéressé au comportement mécanique de systèmes contenant plusieurs particules, en l'occurence 125 inclusions icosahèdrales dans une matrice polymère constituée de chaînes courtes. Il s'avère que la nature des interactions particules/polymère a une forte influence sur les phénomènes d'agrégation. Cette influence de l'interaction particules/matrice, ainsi que celle de la masse molaire des chaînes, sur les phénomènes d'agrégation dans les cellules contenant plusieurs nanoparticules s'observe aussi dans les travaux de Smith [70].

Lors de sa thèse, Marceau [55] s'est intéressée au cas du polybutylméthacrylate (PBMA) renforcé de charges de silice. Les simulations de DM réalisées sur des systèmes complexes, représentatifs du PBMA pour la matrice et d'une silice amorphe comprenant des groupements silanol à sa surface pour l'inclusion, ont mis en évidence des problèmes de diffusion d'eau (toujours présente lors de l'élaboration des matériaux). Une étude supplémentaire [24], cette fois-ci réalisée sur un nanocomposite modèle, révele des problèmes de perturbations locales de la matrice dues à la présence des nanoparticules. Le système étudié au cours de cette étude est très intéressant car il définit les bases des modèles qui sont simulés dans notre étude. La particule de silice est représentée à l'échelle des distances inter-atomiques et possède un rayon de 2 nm. La matrice est un polymère idéal amorphe constitué d'une seule chaîne de 30000 sites CH_2. Les simulations sont effectuées à 300 K. Ces travaux ont, une fois encore, confirmé la présence d'une zone de matrice perturbée entourant la nanoparticule. Les perturbations se traduisent par un réarrangement local des chaînes de polymères en couches concentriques de densités différentes, s'accompagnant d'une réorientation locale des segments de chaînes de façon tangentielle à la surface de

la nanoparticule. De plus une étude du module de compressibilité de ce système [24, 55] montre que l'ajout de particules de renfort ne se traduit pas forcément par une augmentation du module du nanocomposite, laissant supposer que la présence de cette interphase joue un rôle non négligeable sur le comportement mécanique global. Cette diminution des modules du composite malgré l'ajout de renforts rigides est aussi observée dans les travaux de Odegard *et al.* [60].

Pour la détermination des modules élastiques de matériaux polymères, on peut noter l'approche intéressante de de Pablo *et al.* [89, 90, 92] basée sur la théorie des fluctuations des déformations obtenues lors de simulations moléculaires. Cette méthode, qui consiste en l'analyse des fluctuations des déformations locales dans la boîte simulée, permet de remonter aux valeurs locales des modules élastiques dans les matériaux hétérogènes. Pour cela, on considère un environnement élastique de référence, les auteurs utilisent le terme de «bain élastique», dans lequel le système est baigné. Le choix des modules élastiques du «bain élastique» permet de jouer sur la précison de la méthode. Elle a l'avantage de pouvoir s'appliquer pour la caractérisation mécanique de la phase amorphe de polymères comme pour celle cristalline [89]. De plus, elle ne nécessite pas la discrétisation de la cellule de base en sous-volumes, ce qui évite les problèmes de représentativité des grandeurs moyennes calculées sur ces sous-volumes lorsque le nombre d'atomes devient trop faible. Dans le cas de films polymères minces [90], Workum et de Pablo ont montré que les modules élastiques de la matrice diminuent au voisinage de la surface du substrat, en comparaison des modules de la matrice pure ; des fluctuations locales des modules élastiques sont donc bien mises en évidence par cette approche. Cette méthode présente certaines similitudes avec l'approche micromécanique (paragraphe 1.2) pour laquelle le «bain élastique» peut être associé à un milieu linéaire élastique de comparaison. Néanmoins, avant de l'appliquer dans le cadre d'une confrontation avec la Mécanique des Milieux Continus, il faut rester prudent. En effet, lors des travaux de Yoshimoto *et al.* [92], l'utilisation de cette méthode a abouti à la détermination de domaines dans lesquels les modules élastiques étaient négatifs, ce qui du point de vue des mécaniciens est surprenant. Dans le cadre de cette confrontation, les auteurs posent la question de savoir quelle est la corrélation entre le signe des modules élastiques et la mobilité des chaînes de polymère, ce qui permettrait peut-être de mieux comprendre la nature des résultats obtenus.

On note aussi l'existence de simulations réalisées sur des nanotubes. Par exemple, les travaux de Frankland *et al.* [38] mettent en avant une raideur accrue du nanocomposite, suivant l'axe du nanotube, par rapport à la matrice pure. Les travaux de Grigoras, Gusev, Santos et Suter [41] sur des nanotubes de carbone sont très intéréssants en ce sens qu'ils développent une méthode permettant de déterminer les modules élastiques du matériau à partir de l'évolution des dimensions du nanotube. Le nanotube simulé, constitué de 190 atomes de carbone, a une longueur de 25,82 nm pour un diamètre de 9,82 nm (son facteur de forme est donc relativement faible). Il a la forme d'un cylindre fermé à ses extrémités par des demi-sphères et est constitué de petites facettes hexagonales. La détermination des modules de Young longitudinal et transversal se fait en regardant comment évoluent les dimensions et la forme du nanotube en fonction de la sollicitation imposée. Cette méthode, validée pour des simulations de type DM, mais aussi de type Monte Carlo, est utilisée dans les travaux concernant la caractérisation mécanique de nanocomposites particulaires présentés dans cette thèse. Néanmoins, les travaux sur les nanotubes soulignent la forte anisotropie des matériaux étudiés. C'est par exemple le cas des travaux de Griebel et Hameakers [40] sur des nanocomposites modèles à matrice polymère renforcée de nanotubes

de carbone. Cette étude par simulations de DM ne révèle aucun effet de renforcement sur le module de Young transverse, contrairement au cas du module de Young longitudinal pour lequel il existe un effet de renforcement net qui augmente avec le facteur de forme des nanotubes. A cause de ce comportement particulier, différent du cas abordé par la suite, nous ne poursuivons pas les recherches dans cette voie.

L'apport de la Mécanique des Milieux Continus

A la frontière entre la Dynamique Moléculaire et la modélisation micromécanique, on peut noter les travaux de Odegard *et al.* [60] sur la simulation de polyamides chargés de nanoparticules de silice. Par le biais d'une confrontation entre la DM et la Mécanique des Milieux Continus, ces travaux étudient l'influence de la nature des interactions entre la nanoparticule et la matrice sur le comportement global du composite et sur celui de l'interphase de matrice perturbée. Les systèmes simulés sont constitués de 7 chaînes de 10 monomères pour la matrice et d'inclusions de silice atomique de 0,6 nm de rayon. Compte tenu du faible rayon, les inclusions ne sont donc pas parfaitement sphériques. Quatre systèmes différents, prenant en compte des interfaces différentes entre l'inclusion et la matrice (interaction répulsive pure, présence de groupements silanol, présence de groupements benzéniques et liens chimiques entre la silice et la matrice), sont étudiés. Pour tous les systèmes considérés, les simulations de DM mettent en avant l'existence d'une interphase de matrice perturbée dont l'étendue dépend de la nature de l'interaction silice/matrice. La prise en compte de cette interphase d'épaisseur constante (de l'ordre de 1,2 nm) dans le modèle de Mori-Tanaka [57] permet d'introduire un effet de taille des particules. Concernant les résultats de DM, l'étude des modules de Young et de cisaillement révèle que, quelle que soit la nature de l'interface, ces modules sont plus faibles pour le composite que pour la matrice pure.

La méthode des éléments finis est aussi utilisée dans la modélisation des nanocomposites. Dans ce cas, les systèmes étudiés, comme en DM, sont périodiques. Dans ce domaine, en supposant l'existence d'une interphase entre la particule sphérique et la matrice, Llorca, Elices et Termonia [54] ont comparé les prédictions d'une approche par éléments finis à une approche de type micromécanique sur le comportement élastique de nanocomposites. Les modèles micromécaniques considérés sont de types Mori-Tanaka [57] et auto-cohérent (voir paragraphe 1.2). Des différences significatives entre les prédictions du comportement mécanique des différents modèles apparaissent lorsque la fraction volumique de renforts croît. Dans leur étude ils font l'hypothèse d'une interphase d'épaisseur fixe plus dure que la matrice, ce qui leur permet de prévoir, au travers des éléments finis, un effet de renfort lorsque la taille des particules décroît.

Dans le cas d'une modélisation par éléments finis en 2D, Ozmusul et Picu [61] ont regardé de plus près le cas d'une interphase plus dure que la matrice, mais avec gradient de propriété (allant des propriétés de l'inclusion à celles plus faibles de la matrice). Dans leur cas, l'hypothèse d'existence d'une interphase de matrice perturbée se base sur des résultats de Résonance Magnétique Nucléaire mettant en évidence des effets de confinement et de réorientation locale des chaînes de polymère au voisinage de la nanoparticule. La présence de cette interphase se traduit par un effet de renfort sur les modules du composite (modules de Young et de cisaillement). L'épaisseur d'interphase étant supposée constante, cet effet de renfort est plus marqué pour les faibles fractions volumiques d'inclusions car les particules sont plus nombreuses et la zone à gradient de propriété s'étend d'avantage.

Le fait de supposer que le comportement de cette interphase est isotrope, ou au contraire anisotrope, ne semble pas avoir d'influence marquée sur les résultats obtenus.

1.2 Approche micromécanique et longueurs internes caractéristiques

L'objectif de la micromécanique des matériaux hétérogènes est de prédire le comportement macroscopique d'un matériau en prenant en compte des informations relatives à sa microstructure. Pour cela, il est nécessaire de détenir des informations sur les comportements des phases constitutives, et sur la répartition spatiale de ces phases, leurs géométries et leurs orientations.

L'approche micromécanique n'est pas la seule voie possible pour rendre compte du comportement local des matériaux hétérogènes. Deux théories, la théorie des milieux de Cosserat et la théorie des milieux du second gradient, ont été développées pour modéliser les phénomènes de localisation des déformations dans les matériaux. Dans la théorie classique de la Mécanique des Milieux Continus, dont est issue l'approche micromécanique, il est apriori impossible d'introduire la notion de longueur absolue à cause de l'utilisation du tenseur des déformations qui est sans dimension ; c'est pour cette raison que, au cours de ces travaux, nous essayons d'enrichir cette approche. Au contraire, dans la Mécanique des Milieux Continus «généralisés» (milieux de Cosserat et milieux du second gradient) on introduit une variable cinématique supplémentaire qui est un champ de tenseur d'ordre 2, interprétée comme une déformation de la microstructure, permettant de prendre en compte un paramètre homogène à une longueur dans les modèles. Dans le cas des milieux de Cosserat, cette variable cinématique n'est autre qu'un champ de rotation pure. Dans le cas des milieux du second gradient, on prend en compte les dérivées secondes des déplacements au travers de la dérivée du tenseur des déformations.

1.2.1 Présentation de l'approche micromécanique

Classiquement on définit trois longueurs caractéristiques de la structure hétérogène étudiée. Le choix de l'échelle microscopique d dépend des phénomènes physiques étudiés. Cette échelle doit être jugée comme suffisamment pertinente pour que l'on puisse rendre compte de l'impact principal sur le comportement macroscopique. La longueur caractéristique d est associée à la taille des hétérogénéités, par exemple la taille des inclusions pour des microstructures de type inclusions/matrice, ou celle des agrégats en cas de percolation. La longueur l, liée à la taille du volume sur lequel les calculs sont effectués, est prise comme intermédiaire entre l'échelle de la structure macroscopique L et l'échelle des hétérogénéités, avec $d << l << L$ (Fig. 1.1).

Il est possible de définir un Volume Elémentaire Représentatif (VER) du matériau hétérogène considéré, caractéristique de la microstructure du matériau. On remplace le matériau hétérogène par un Milieu Homogène Equivalent (MHE) ayant même comportement effectif que le matériau de départ.

La condition $d << l << L$ traduit le fait que, d'une part les grandeurs calculées sur le VER sont les mêmes que celles effectives du matériau hétérogène et, d'autre part, que, sur tout sous-volume de la structure, de volume au moins égal à celui du VER, les grandeurs calculées sont les mêmes.

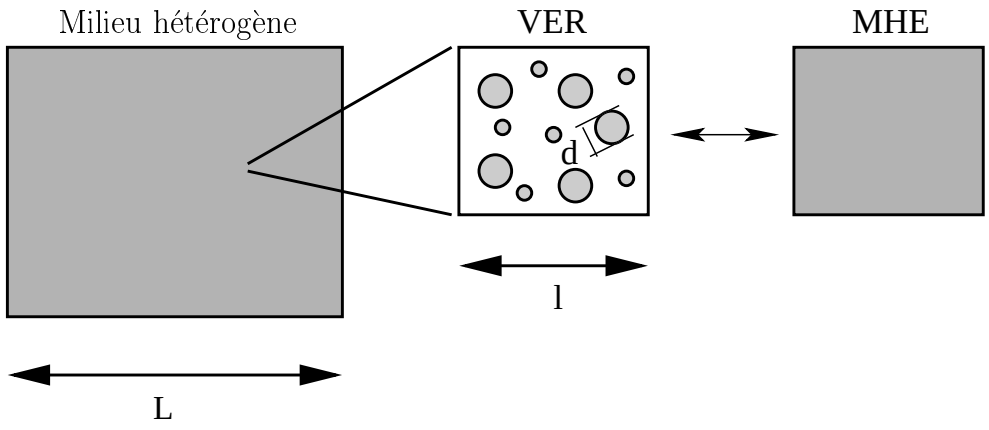


FIG. 1.1 – *Les différentes échelles du matériau*

1.2.2 Principe des méthodes d'homogénéisation

Le développement des méthodes d'homogénéisation se décompose en trois étapes : l'étape de représentation, l'étape de localisation et l'étape d'homogénéisation.

L'étape de représentation

La phase de représentation est la phase de description du VER considéré à partir de la définition des différentes longueurs caractéristiques du matériau étudié.

Pour des milieux périodiques, le VER est en fait une cellule de base de l'arrangement périodique. Dans ce cas, on obtient une détermination du comportement effectif du matériau.

Dans le cas plus général de milieux aléatoires, deux VER voisins ne seront jamais identiques, bien que leur comportement macroscopique, lui, puisse l'être. Il est donc nécessaire d'avoir une approche statistique en identifiant les différentes phases du matériau et leurs comportements respectifs. Il faut aussi extraire les informations sur la microstructure (fractions volumiques, longueurs caractéristiques, etc) pertinentes pour l'analyse du comportement du matériau.

L'étape de localisation

Il s'agit d'analyser les champs locaux de contraintes $\boldsymbol{\sigma}(\vec{x})$ et de déformations $\boldsymbol{\varepsilon}(\vec{x})$ en tout point x du VER pour une sollicitation macroscopique en contraintes $\overrightarrow{T} = \boldsymbol{\Sigma}.\overrightarrow{n}$ (ou $\overrightarrow{u} = \boldsymbol{E}.\vec{x}$ en déplacements) imposée sur le contour. Les vecteurs $\overrightarrow{T}$ et $\overrightarrow{u}$ sont, respectivement, les vecteurs contrainte et déplacement sur le contour de normale $\overrightarrow{n}$. Le vecteur $\vec{x}$ se compose des coordonnées du point. Pour alléger l'écriture des équations, dans la suite, la notation fléchée pour ce vecteur est omise.

Cette étape nécessite de connaître les expressions des tenseurs des modules (ou souplesses) locaux, ainsi que les expressions des tenseurs de localisation (Fig. 1.2).

Localement, on a $\boldsymbol{\sigma}(x) = \boldsymbol{c}(x) : \boldsymbol{\varepsilon}(x)$ ou, en faisant appel au tenseur des souplesses, $\boldsymbol{\varepsilon}(x) = \boldsymbol{s}(x) : \boldsymbol{\sigma}(x)$. Au niveau macroscopique nous avons $\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{C^{eff}} : \boldsymbol{E}$ en utilisant le tenseur des modules (respectivement $\boldsymbol{E} = \boldsymbol{S^{eff}} : \boldsymbol{\Sigma}$ avec le tenseur des souplesses). Les grandeurs locales et macroscopiques sont liées par l'intermédiaire des tenseurs de

localisation $\boldsymbol{A}(x)$ et $\boldsymbol{B}(x)$ par les relations $\boldsymbol{\varepsilon}(x) = \boldsymbol{A}(x) : \boldsymbol{E}$ pour les déformations et $\boldsymbol{\sigma}(x) = \boldsymbol{B}(x) : \boldsymbol{\Sigma}$ pour les contraintes. Les tenseurs de localisation sont des tenseurs d'ordre 4 vérifiant les égalités suivantes :

$$< \boldsymbol{A}(x) >_{VER} = \boldsymbol{I_4} \text{ et } < \boldsymbol{B}(x) >_{VER} = \boldsymbol{I_4} \tag{1.1}$$

avec $\boldsymbol{I_4}$ le tenseur identité d'ordre 4.

La notation $< * >_{VER}$ indique l'opération de moyenne spatiale sur le VER de la grandeur $*$. Pour alléger les notations, par la suite la notation indicielle $_{VER}$ est sous-entendue et l'opération de moyenne est simplement notée $< * >$.

Cette phase est la plus délicate des trois car, à cause de la description incomplète du VER, il est très rare que l'on obtienne une solution exacte au problème considéré.

L'étape d'homogénéisation

La troisième et dernière étape constitue l'étape d'homogénéisation proprement dite. Les grandeurs macroscopiques duales de celles imposées sont calculées en fonction des grandeurs locales.

$$\boldsymbol{\Sigma} =< \boldsymbol{\sigma}(x) > \text{ et } \boldsymbol{E} =< \boldsymbol{\varepsilon}(x) > \tag{1.2}$$

En reliant les grandeurs macroscopiques entre elles, on peut caractériser le comportement effectif du matériau. Les propriétés effectives se calculent alors grâce aux relations suivantes :

$$\begin{cases} \boldsymbol{C^{eff}} =< \boldsymbol{c}(x) : \boldsymbol{A}(x) > & \text{pour les modules} \\ \boldsymbol{S^{eff}} =< \boldsymbol{s}(x) : \boldsymbol{B}(x) > & \text{pour les souplesses} \end{cases} \tag{1.3}$$

Du point de vue de la méthodologie, le comportement du VER et l'état des grandeurs locales à l'échelle des hétérogénéités sont déterminés à l'aide de méthodes analytiques, expérimentales ou numériques. Bien que des extensions aux comportements plus complexes existent, nous nous limiterons dans cette étude au cas particulier de l'élasticité linéaire isotrope.

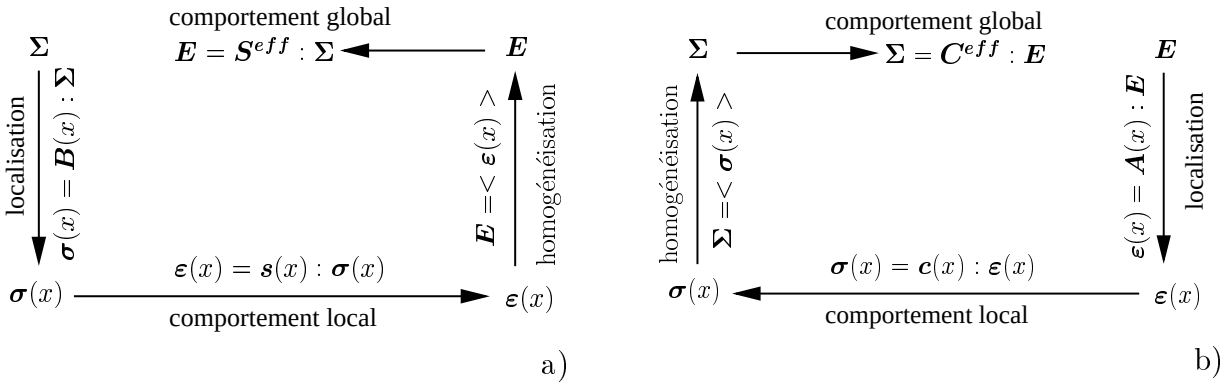


FIG. 1.2 – *Principe de la détermination du comportement effectif a) en contraintes homogènes (CH) b) en déformations homogènes (DH).*

L'approche variationnelle

La détermination des propriétés mécaniques d'un matériau hétérogène à l'échelle du VER pour des conditions aux limites données revient à résoudre le problème suivant :

$$\begin{cases} \overrightarrow{\text{div}}\,\boldsymbol{\sigma}(x) + \overrightarrow{f_V} = \overrightarrow{0} & \forall x \in V \\ \boldsymbol{\sigma}(x) = \boldsymbol{c}(x) : \boldsymbol{\varepsilon}(x) & \forall x \in V \\ 2\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\nabla}\overrightarrow{u} + \boldsymbol{\nabla}\overrightarrow{u}^t & \forall x \in V \\ \text{conditions aux limites sur } \partial V \end{cases} \tag{1.4}$$

où V représente le volume du VER, de contour ∂V et de vecteur normal $\vec{n}$. Le vecteur $\overrightarrow{u}$ représente le vecteur déplacement. $\overrightarrow{f_V}$ représente l'ensemble des forces volumiques.

Dans le cas de l'hypothèse de contraintes homogènes (CH), la condition aux limites est du type $\boldsymbol{\Sigma}.\vec{n} = \boldsymbol{\sigma}.\vec{n}$. Pour les déformations homogènes (DH), la condition aux limites sur le contour ∂V s'exprime sous la forme $\vec{v} = \boldsymbol{E}.x$ (ou $\vec{v} = \boldsymbol{E}.x + \vec{v}^*$ avec $\vec{v}^*$ périodique).

L'approche variationnelle a l'avantage de conduire naturellement à un encadrement des propriétés mécaniques du milieu hétérogène. A partir de cet encadrement, on peut définir des bornes plus ou moins ressérrées. Les bornes les plus triviales sont les propriétés de la phase la plus molle et de la phase la plus dure constitutives du matériau hétérogène. Cependant, en prenant des informations complémentaires sur la structure, il est possible d'affiner progressivement cet encadrement.

Déterminations, estimations et bornes

Lorsque la connaissance de la distribution spatiale des phases est complète (comme c'est le cas pour les arrangements périodiques) il est possible d'obtenir une détermination du comportement effectif du matériau, c'est-à-dire une solution exacte au problème d'homogénéisation.

Néanmoins, dans la plupart des cas, la connaissance de la distribution spatiale des phases reste incomplète. Il existe alors trois démarches possibles pour résoudre le problème d'homogénéisation. Dans certains cas, assez rares (géométrie et dispersion simples des hétérogénéités), les calculs conduisent à une détermination des propriétés effectives. Par exemple, pour le module de compressibilté des assemblages de Hashin, il est possible d'obtenir une expression analytique exacte de la solution au problème. Dans la plupart des cas, la détermination du comportement effectif demeure impossible. On peut alors, soit considérer une distribution spatiale particulière pour laquelle on a une résolution effective du problème, soit chercher un encadrement du comportement effectif. Dans le premier cas, sous certaines hypothèses appropriées on obtient une solution approchée, on parle alors d'estimation des modules effectifs. Dans le second cas on définit des bornes strictes, plus ou moins resserrées en fonction des hypothèses, permettant d'encadrer les propriétés effectives du matériau.

1.2.3 L'approche «ponctuelle»

Deux approches possibles pour la détermination des tenseurs effectifs associés au comportement effectif du Matériau Homogène Equivalent (MHE), matériau ayant un comportement mécanique équivalent à celui du matériau hétérogène, sont : l'approche classique (ou «ponctuelle»), ou l'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs. L'approche

classique, présentée au cours de ce paragraphe, est basée sur une description statistique de la distribution des constituants, par exemple à l'aide de méthodes de corrélation. Les informations extraites le sont ponctuellement, elles ne permettent pas de rendre compte de l'agencement respectif local des différentes phases entre elles. On ne peut donc pas introduire d'effets de longueurs caractéristiques des phases dans ce type d'approche. L'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs, plus adaptée lorsque l'on traite de microstructures de type inclusions/matrice, permet quant à elle de parler d'effets de taille, elle est décrite dans le paragraphe 1.2.4.

Bornes de Voigt et Reuss

Les premières bornes qui sont définies sont celles de Voigt et Reuss. Ces bornes ne prennent en compte que des informations d'ordre 1 sur la structure ; c'est à dire qu'elles ne font appel qu'aux fractions volumiques des différentes phases, en plus des propriétés mécaniques. Les déformations (respectivement les contraintes) sont supposées uniformes dans le cas du calcul de la borne de Voigt (respectivement de Reuss).

Ces bornes sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\Sigma} : (< \boldsymbol{s} > - \boldsymbol{S^{eff}}) : \boldsymbol{\Sigma} \geq 0 \quad \forall \boldsymbol{\Sigma} & \text{borne inférieure de Reuss} \\ \boldsymbol{E} : (< \boldsymbol{c} > - \boldsymbol{C^{eff}}) : \boldsymbol{E} \geq 0 \quad \forall \boldsymbol{E} & \text{borne supérieure de Voigt} \end{cases} \tag{1.5}$$

Pour un contraste important entre les modules des phases, ces bornes donnent un encadrement très large, leur utilité est donc relativement restreinte.

Bornes de Hashin et Strikman

Des bornes plus pertinentes, les bornes de Hashin et Strikman [44], reposent sur une reformulation du problème variationnel permettant de prendre en compte une information supplémentaire sur l'isotropie de la distribution des phases. Ceci conduit à la définition de bornes plus resserrées. Les lignes suivantes présentent succinctement le principe de cette démarche, pour plus de détails se référer aux cours de Zaoui [94].

Pour le calcul de ces nouvelles bornes, on introduit un milieu homogène linéaire de comparaison, de module C^0, soumis aux mêmes conditions aux limites que le milieu hétérogène. De plus, on fait appel à un champ de polarisation de la forme :

$$\boldsymbol{p^*} = \sum_{i=1}^{n} \chi_i(x) \boldsymbol{p_i}^* \tag{1.6}$$

avec χ_i et $\boldsymbol{p_i}^*$ respectivement la fonction caractéristique et le champ de polarisation de la phase i. Ces champs de polarisation, supposés uniformes par phases, permettent de trouver des champs admissibles à partir de la définition du milieu linéaire de comparaison. Le calcul de bornes optimales nécessite l'obtention du champ de polarisation optimal.

Sous l'hypothèse d'une répartition isotrope ou ellipsoïdale des phases, il est possible d'aboutir à une expression des bornes de Hashin et Shtrikman, améliorant ainsi les bornes de Voigt et Reuss.

Si le milieu de référence possède les propriétés du MHE, on obtient une estimation auto-cohérente [53].

La démarche décrite précédemment est valable pour les matériaux multiphasés en général mais ne traduit pas le rôle particulier de la phase continue de matrice. Une démarche plus pertinente pour les matériaux de type inclusions/matrice est présentée dans le paragraphe qui suit.

1.2.4 L'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs

Pour la dérivation de bornes et d'estimations des propriétés mécaniques du MHE, Stolz et Zaoui [77] ont présenté une démarche plus générale introduisant la notion de Motif Morphologique Représentatif (MMR). Au travers de cette méthode, de nouveaux domaines, des phases morphologiques prenant en compte des informations plus locales sur la morphologie du matériau, sont considérés de façon individuelle pour mieux rendre compte de la microstructure. Ces nouveaux domaines sont différents de ceux formés par les phases constitutives. Cela consiste en la décomposition du VER de volume V en différents domaines disjoints identiques, de dimension finie λ et de volume total V_λ, appelés motifs (Fig. 1.3). La proportion c_λ de chacun des motifs s'exprime selon la relation $c_\lambda = \frac{V_\lambda}{V}$. Ces motifs peuvent avoir une géométrie quelconque et sont localement représentatifs de la structure hétérogène considérée. Une famille de motifs morphologiques constitue alors l'ensemble des motifs de géométrie et de caractéristiques mécaniques identiques. Cette famille est représentée par un MMR. Par rapport à l'approche «ponctuelle», l'approche par MMR prend en considération des domaines de phase individuels, et non des phases prises dans leur globalité. Si l'approche par MMR ne permet pas de rendre compte naturellement d'effets de taille absolus, elle permet néanmoins de faire apparaître des effets de taille relatifs associés aux rapports entre les longueurs internes caractéristiques des domaines de phase considérés.

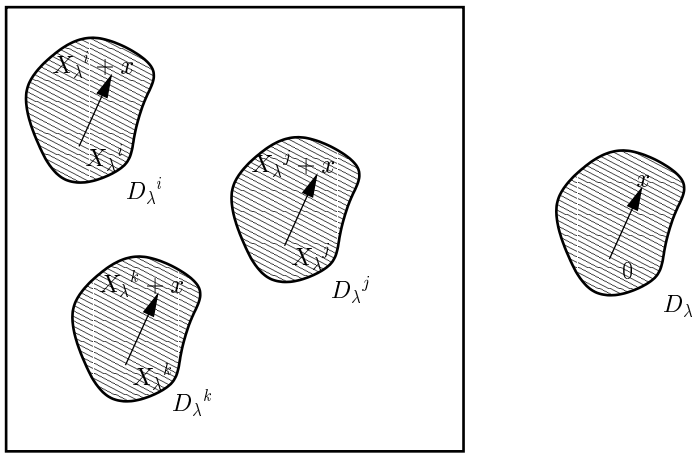


FIG. 1.3 – *Définition d'un Motif Morphologique Représentatif*

Principe de l'approche par MMR

Une reformulation adéquate de la formulation variationnelle de Hashin et Shtrikman, prenant en compte des champs de polarisation non uniformes au sein d'une même phase, permet de construire des encadrements du comportement effectif du matériau hétérogène.

On considère que le milieu homogène de module $\boldsymbol{C^0}$ est soumis aux mêmes conditions aux limites que le milieu hétérogène. On suppose que les champs de polarisation prennent des valeurs identiques aux points homologues (Fig. 1.3) de chaque motif i de la famille λ :

$$\boldsymbol{p_\lambda}^*({X_\lambda}^i + x) = \boldsymbol{p_\lambda}^*(x)\ \forall x \in D_\lambda,\ \forall i,\ \forall \lambda \tag{1.7}$$

Le point ${X_\lambda}^i$ représente le centre du motif i appartenant à la famille λ. Contrairement à l'approche «ponctuelle», cette fois-ci, les champs de polarisation considérés ne sont plus uniformes par phases.

Une opération de moyenne sur les motifs homologues permet de déterminer la valeur moyenne g_λ^M du champ local g en x sur le MMR λ résultant de la moyenne du champ local g sur l'ensemble des points homologues des N_λ motifs λ

$${g_\lambda}^M(x) = \frac{1}{N_\lambda}\sum_{i=1}^{N_\lambda} g({X_\lambda}^i + x) \tag{1.8}$$

Le champ local g peut être un champ de contraintes ou de déformations en fonction de la nature du problème considéré (contraintes homogènes ou déformations homogènes).

De la même manière que pour l'approche variationnelle, une opération de moyenne en utilisant des champs de polarisation appropriés permet de définir, soit une borne inférieure lorsque le milieu de référence est plus souple que toutes les phases, soit une borne supérieure dans le cas où le milieu de référence est le plus raide.

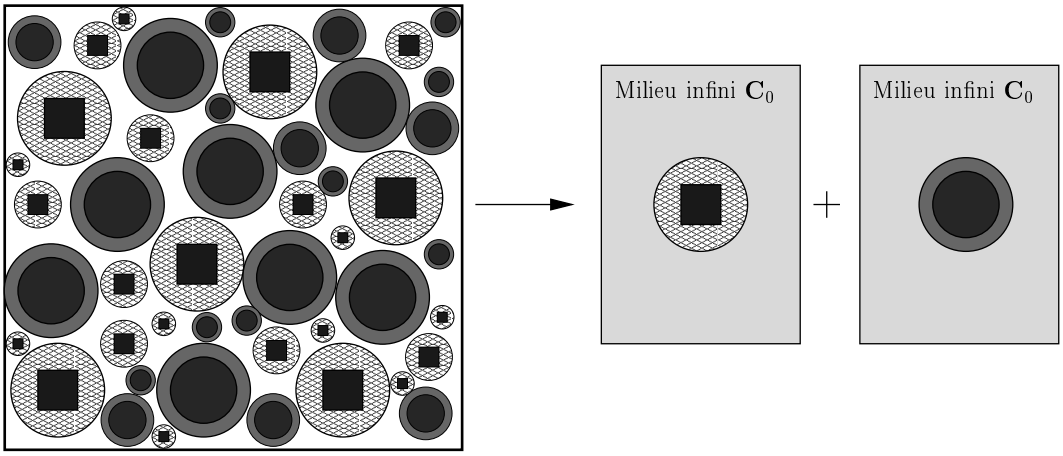


FIG. 1.4 – *Approche par Motifs Morphologiques Représentatifs. Exemple de microstructure pouvant être décrite à l'aide de deux motifs et pour laquelle la résolution du problème se fait en considérant deux inclusions composites noyées dans le milieu de référence.*

L'approche par MMR permet la prise en compte d'informations supplémentaires sur la répartition des différentes phases au sein du matériau hétérogène en jouant sur les éléments des motifs ou la distribution de leurs centres. La connaissance de données sur la localisation des centres des phases permet, en faisant l'hypothèse d'une distribution isotrope ou ellipsoïdale des centres des motifs, de traiter le cas particulier de configurations de type inclusions/matrice. Calculer les propriétés effectives d'un matériau par une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs revient à résoudre plusieurs problèmes d'inclusions

composites noyées dans un milieu infini (Fig. 1.4), en fait, autant de problèmes qu'il y a de motifs différents (géométrie, propriétés mécaniques, etc). Plus de précisions sur cette méthode, et en particulier sur la signification physique des champs locaux, sont fournies dans les travaux de Bornert *et al.* [12, 13] et de Zaoui [93].

Les assemblages de Hashin : un cas particulier

Un cas particulier de l'approche par MMR est celui des assemblages de sphères composites de Hashin [43]. Cet assemblage de sphères composites est un cas particulier de microstructures pouvant être décrites avantageusement par des Motifs Morphologiques Représentatifs. Un motif correspond à toutes les sphères composites de Hashin qui sont homothétiques. C'est un moyen simple de représenter des microstructures de type inclusions/matrice. Les sphères composites, composées d'une inclusion sphérique entourée d'une couche de matrice sphérique, peuvent entrer en contact mais en aucun cas s'interpénétrer. Tout l'espace du VER est rempli par des sphères homothétiques (Fig. 1.5).

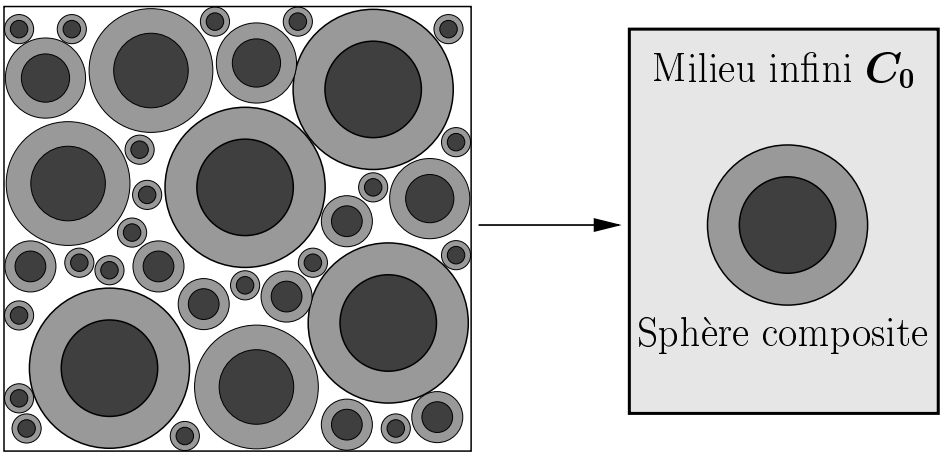


FIG. 1.5 – *Assemblage de sphères composites de Hashin*

La caractérisation des propriétés mécaniques d'une telle microstructure conduit à la résolution d'un problème de sphères composites soumises en leur bord externe à des conditions aux limites homogènes en contraintes (ou en déformations). Ceci équivaut à la résolution d'un problème d'une sphère composite (de fraction volumique égale à la fraction volumique macroscopique) plongée dans un milieu infini possédant des propriétés mécaniques infiniment souples (ou infiniment dures) et soumis à un chargement homogène à l'infini. Concernant la partie sphérique, on obtient une détermination du module de compressibilité. En revanche, pour la partie déviatorique, à chaque assemblage de sphères composites de Hashin correspond un module de cisaillement ; on obtient donc un encadrement du module de cisaillement effectif, de type Voigt et Reuss par analogie à l'approche «ponctuelle».

Dans le cas d'une distribution isotrope des centres des motifs, le calcul analytique permet l'obtention d'un encadrement rigoureux des propriétés mécaniques plus fin que celui de Hashin [43]. Les bornes de Hervé-Stoltz-Zaoui (HSZ) [45] sont ainsi obtenues en prenant pour le milieu infini les propriétés mécaniques de la plus raide (ou de la plus souple) de toutes les phases.

Si maintenant le milieu infini possède les propriétés mécaniques du milieu effectif (Milieu Homogène Equivalent), on n'aboutit plus à un encadrement, mais à une estimation de type auto-cohérente. Cela conduit au modèle de Christensen et Lo [30], souvent appelé modèle «auto-cohérent généralisé» ou des «3 phases». Le modèle des «3 phases» apparaît comme le traitement autocohérent d'un assemblage de Hashin pour lequel la répartition des centres des motifs est parfaitement désordonnée.

L'assemblage de sphères composites de Hashin généralisé est un ensemble infini de sous-domaines pouvant être regroupés dans des familles de motifs en fonction de leur géométrie et de leurs propriétés mécaniques. Cette démarche, dont une illustration est fournie à la figure 1.4, permet de traiter le cas de microstructures complexes avec plusieurs populations d'inclusions de natures différentes par exemple.

Par le biais de cette approche, il est aussi possible de considérer le cas de milieux inclusionnaires plus complexes noyés dans une matrice. Par exemple, le modèle «n+1-phases» développé par Hervé et Zaoui [47] propose une généralisation du modéle des «3 phases» au cas de motifs sphériques multi-couches. Ceci permet par exemple de résoudre des problèmes de type inclusions enrobées, où la présence d'une interphase entre les inclusions et la matrice peut être prise en compte. Une description plus complète du modèle «n+1-phases» sera faite lors de la prise en compte d'effets de taille dans les modèles micromécaniques (chapitre 3). Une extension au cas de renforts de type fibres a été proposée par les mêmes auteurs [48] sur la base d'un comportement isotrope transverse.

Dans le cas de défauts non sphériques, la même démarche est applicable mais en raisonnant cette fois-ci sur des motifs de formes similaires à celles des défauts considérés. La détermination des propriétés mécaniques de ce type de microstructures consiste toujours à résoudre un problème de motif noyé dans une matrice infinie, mais cette fois-ci, la résolution se fait plutôt de manière numérique et non analytique [11].

1.2.5 Problème d'inclusion d'Eshelby

En marge des approches «ponctuelles» et par MMR, le problème d'inclusion d'Eshelby [34] offre une alternative pour parler de longeurs internes dans les matériaux hétérogènes de type inclusions/matrice. Cette approche se réfère aux hétérogénéités elles-mêmes, de façon individuelle, et non plus de façon globale au travers de domaines de phase.

Le problème d'inclusion d'Eshelby consiste à considérer une inclusion ellipsoïdale élastique dans une matrice infinie élastique. On définit un milieu infini, homogène, linéaire et élastique de modules $\boldsymbol{C}$, qui n'est soumis à aucune contrainte ni déformation. L'inclusion représente un domaine I de ce milieu infini (Fig. 1.6).

Dans l'inclusion, on a :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma_I} = \mathbf{0_2} \\ \boldsymbol{\varepsilon_I} = \mathbf{0_2} \end{cases} \tag{1.9}$$

et dans la matrice :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma_M} = \mathbf{0_2} \\ \boldsymbol{\varepsilon_M} = \mathbf{0_2} \end{cases} \tag{1.10}$$

avec $\mathbf{0_2}$ le tenseur nul du second ordre. Si l'inclusion subit une transformation, en l'absence de matrice elle peut se déformer librement sans contraintes, on a alors $\boldsymbol{\sigma_I} = \mathbf{0_2}$ et $\boldsymbol{\varepsilon_I} = \boldsymbol{\varepsilon_L}$ avec $\boldsymbol{\varepsilon_L}$ la déformation libre de l'inclusion. Cependant, la présence de la

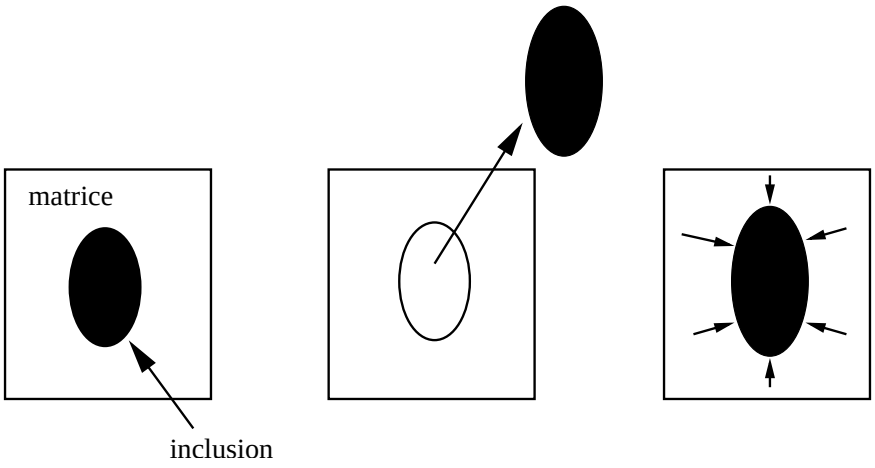


FIG. 1.6 – *Problème d'inclusion d'Eshelby*

matrice empêche l'inclusion de se déformer librement. Il s'intalle alors un état d'équilibre pour lequel l'inclusion et la matrice sont déformées :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\sigma_I} = \boldsymbol{C} : (\boldsymbol{\varepsilon_I} - \boldsymbol{\varepsilon_L}) \\ \boldsymbol{\sigma_M} = \boldsymbol{C} : \boldsymbol{\varepsilon_M} \end{cases} \tag{1.11}$$

Toutefois, comme l'étendue du domaine de l'inclusion est négligeable devant celle du domaine de matrice infinie, les perturbations induites par la transformation de l'inclusion restent locales : loin de l'inclusion, le milieu infini reste dans son état naturel à contraintes et déformations nulles.

Si maintenant l'inclusion n'est plus seulement une partie du milieu infini mais une hétérogénéitè (elle-même linéaire, homogène, élastique de modules $\boldsymbol{C_I}$), la solution fondamentale au problème d'inclusion d'Eshelby peut être adaptée au cas d'une inclusion noyée dans une matrice infinie et se dilatant sous l'effet de la chaleur par exemple. Ce nouveau problème est appelé problème de l'inhomogénéité d'Eshelby.

Jusqu'à présent, les déformations et les contraintes sont supposées s'annuler à l'infini. La superposition du problème de l'inhomogénéité d'Eshelby avec des champs de déformations et de contraintes homogènes en tout point permet de résoudre le problème d'une inclusion noyée dans une matrice infinie et soumise à un chargement homogène à l'infini. Ce modèle est appelé modèle des inclusions diluées : chaque inclusion ne voit que la matrice qui l'entoure sans tenir compte des autres inclusions.

Ce modèle a l'avantage de considérer directement les inclusions de façon individuelle, ce qui permet de faire référence à la notion de taille des inclusions très faible devant les dimensions de la matrice.

1.3 L'outil de Dynamique Moléculaire

Dans le cadre de cette étude sur les nanocomposites, la modélisation moléculaire permet de rendre compte du comportement d'assemblages inclusions/matrice à l'échelle atomique et, ainsi, de mieux comprendre l'interaction particules/matrice.

De manière plus générale, la Dynamique Moléculaire (DM) est un outil prédictif du comportement des matériaux à l'échelle de la structure atomique. Le système étudié est

représenté par les atomes ou les molécules qui le constituent, ainsi que par l'ensemble des interactions entre ces différents atomes et les efforts appliqués sur le système. On observe alors une dynamique des atomes du système, engendrée par la résolution numérique des équations du mouvement par la méthode des différences finies. Cette méthode nécessite la détermination des forces à partir de différents potentiels ($\overrightarrow{f} = -\overrightarrow{grad}\Phi$), contrairement à une technique de Monte Carlo pour laquelle les déplacements des atomes sont purement aléatoires, et acceptés ou rejetés sur de simples critères probabilistes de changement d'énergie.

Au cours des différents pas de simulations, le système atteint un état d'équilibre thermodynamique. Les atomes de l'ensemble du système continuent de se déplacer à chaque pas de calcul, créant de ce fait une nouvelle configuration des positions. Les grandeurs thermodynamiques (énergie interne, enthalpie, pression, température, *etc.*) fluctuent de façon plus ou moins importante en fonction de la taille du système, néanmoins les moyennes de ces grandeurs sur le système n'évoluent plus. On parlera d'état d'équilibre même si le système reste mobile.

Dans notre cas, le code utilisé pour les simulations de DM est le code *gmq* [15], ainsi que sa version parallélisée *ddgmq* [25, 22], développés par Brown. Ce code est utilisé pour la simulation de matériaux denses dans des systèmes 3D avec des conditions aux limites périodiques.

1.3.1 La méthode

Dans ce qui suit, une attention particulière est portée sur la description de la nature des interactions utilisées en DM de manière générale. Ce point sera abordé de façon plus spécifique lors de la description des systèmes étudiés au cours de ces travaux (paragraphe 2.1).

La cellule de base

Le système de départ de toute étude de DM peut être représenté par une boîte contenant l'ensemble des atomes générés lors de la configuration initiale (chapitre 2). La forme et la taille de cette boîte de départ sont définies par un tenseur $\boldsymbol{h}$ du second ordre, dont les composantes sont données par la matrice colonne $[\overrightarrow{a}, \overrightarrow{b}, \overrightarrow{c}]$ où $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$ sont les vecteurs de base. Cette méthode permet de générer des boîtes non orthorhombiques. Les vecteurs de base peuvent être, soit fixés et dans ce cas le volume de la boîte est constant, soit des variables dynamiques traduisant les changements de la forme de la boîte au cours des simulations.

De manière générale, les changements de la boîte traduisent la réponse du système à la différence entre la pression interne calculée et la pression externe requise. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans la partie concernant le « tenseur des pressions » et les différentes façons de commander les simulations (paragraphe 1.3.2).

La boîte obtenue représente la cellule de base de notre système. Au départ, cette cellule de base est dupliquée dans les trois directions de l'espace. Le système complet est constitué de reproductions de la cellule de base, permettant, via des conditions aux limites périodiques, de travailler sur un système de taille infinie. Cette méthode de construction engendre une certaine périodicité de notre matériau car toutes les cellules sont corrélées. Pour des conditions aux limites données, le code de calcul intègre les équations du

mouvement sur notre ensemble de particules soumises à des champs de force et à certaines contraintes rigides. Ces particules sont en fait des masses ponctuelles entourées d'une coquille fictive traduisant la taille des atomes et empêchant le recouvrement de ces derniers. Au cours des simulations, les atomes peuvent sortir de la boîte de départ et se déplacer dans les cellules voisines. Toutes les cellules étant corrélées, ils laissent leur place dans la cellule de base aux atomes images de cellules voisines (Fig. 1.7). A chaque pas d'intégration correspond une nouvelle configuration de la position de tous les atomes du système.

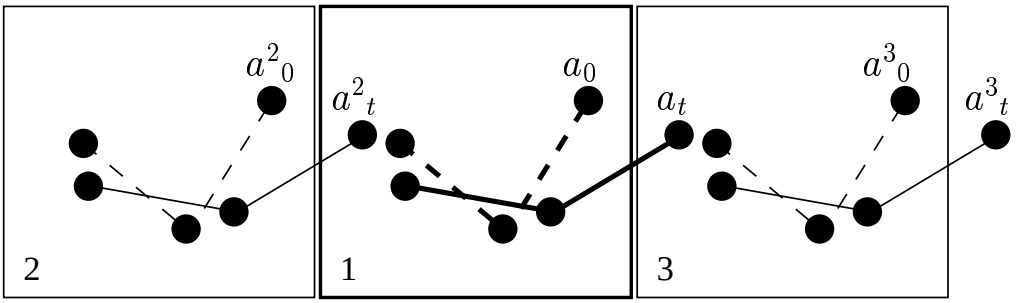


FIG. 1.7 – *Images voisines et déplacements des atomes (vision 2D). L'atome a initialement dans la boîte 1 (position a_0) entre dans la boîte 3 à l'instant t, laissant la place à son image a^2 qui entre dans la boîte 1 à cet instant t (position $a^2{}_t$).*

Les conditions de périodicité se traduisent, d'une part, en terme de déplacements, c'est à dire que lorsqu'un atome quitte la cellule de base son image la plus proche entre dans la boîte, et, d'autre part, en terme d'interactions. En effet, les interactions entre les atomes restés dans la boîte de départ et ceux qui en sont sortis ne sont prises en compte qu'au travers des plus proches images de ces derniers (Fig 1.8). En fait, les frontières de la boîte sont virtuelles et le système est totalement invariant par translation suivant les trois directions de l'espace. Pour ne pas prendre en compte trop d'interactions entre les différents atomes et leurs images, on définit toujours un rayon de coupure $r_c < \frac{l}{2}$ (l longueur caractéristique de la boîte) pour ne prendre en compte que l'image la plus proche.

Cette méthode donne la possibilité de lier les différents atomes entre eux pour former des molécules plus ou moins complexes. Autre avantage, il est possible d'établir des connections entre un atome de la cellule de base et une image périodique d'un autre atome, permettant ainsi de générer des chaînes infinies. Ceci est tout particulierement intéréssant pour la simulation des réseaux cristallins.

Les champs de force

Les interactions entre atomes se divisent en deux grandes catégories. D'un côté, les interactions à distance comprennent les interactions entre des atomes non liés de molécules voisines ou ceux non liés d'une même molécule. De l'autre côté, les interactions entre voisins d'une même molécule sont représentées par des liaisons rigides ou flexibles en fonction du système étudié. On entend par liaison flexible, une liaison dont la position d'équilibre est gérée par un potentiel harmonique, ce qui permet quelques petites fluctuations autour de cette position d'équlibre. Dans le cas des liaisons rigides, il n'y a aucune

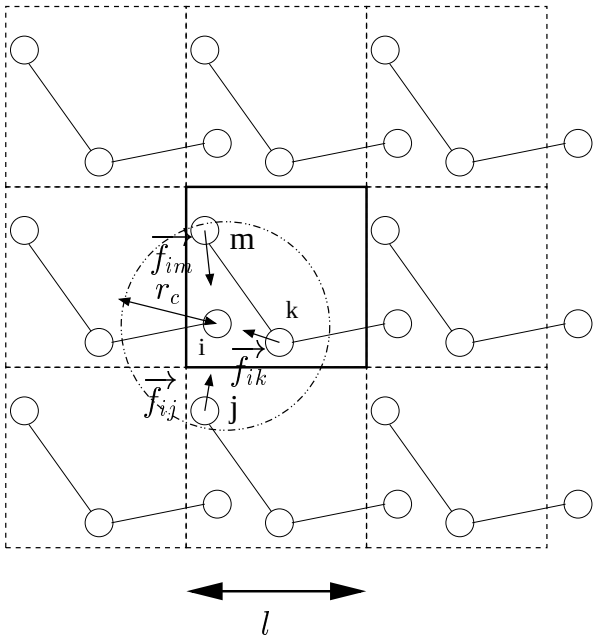


FIG. 1.8 – *Prise en compte des interactions entre les atomes (vision 2D).*

latitude possible.

En DM, pour le calcul des interactions à distance, on fait l'hypothèse que deux atomes de différentes molécules exercent entre eux une interaction indépendante de tous les autres atomes (on ne considère que des problèmes à deux corps). En réalité, les interactions entre atomes sont plus complexes, mais cette hypothèse permet un gain important en temps de calcul. Les interactions à distance ont pour but, d'un part d'empêcher que deux atomes occupent le même endroit de l'espace (partie répulsive), d'autre part d'assurer la cohésion de l'ensemble (partie attractive).

La première interaction à distance est celle de Van der Waals. C'est une interaction de faible intensité qui est liée aux dipôles induits entre des atomes voisins par la déformation de leurs nuages électroniques réspectifs (Fig 1.9).

Pour représenter cette interaction à distance, il existe plusieurs types de potentiels :

– le potentiel de Lennard-Jones (LJ 12-6) :

$$\Phi_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{r_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{6} \right) \tag{1.12}$$

avec ϵ et r_{LJ} les paramètres du modèle. La norme du vecteur $\overrightarrow{r_{ij}}$, notée $r_{ij} = \|\overrightarrow{r_{ij}}\|$, représente la distance entre les atomes i et j. En réalité, il existe toute une famille de potentiels de Lennard-Jones pour lesquels les puissances peuvent prendre des valeurs entières N et M quelconques (les LJ N-M). Par abus de langage, le terme de potentiel de Lennard-Jones sera utilisé pour le LJ 12-6 ;

– le potentiel de Weekes-Chandler-Andersen (WCA) :

$$\begin{cases} \Phi_{WCA}(r_{ij}) = 4\epsilon \left(\left(\frac{r_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{6} \right) + \epsilon & \text{pour } r_{ij} < 2^{\frac{1}{6}} r_{LJ} \\ \Phi_{WCA}(r_{ij}) = 0 & \text{pour } r_{ij} > 2^{\frac{1}{6}} r_{LJ} \end{cases} \tag{1.13}$$

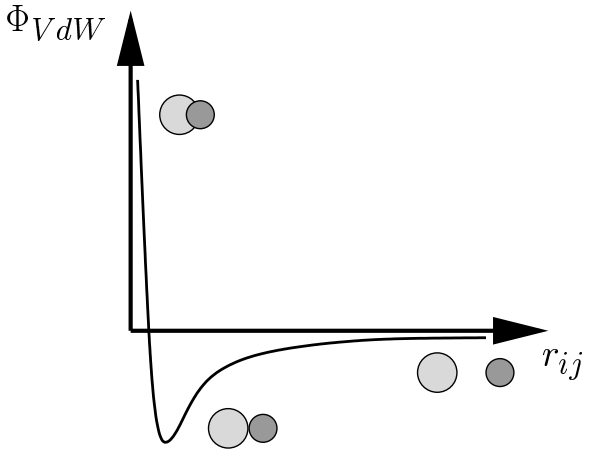


FIG. 1.9 – *Interaction de Van der Waals.*

Ce potentiel est en fait un potentiel LJ 12-6 tronqué à son minimum et translaté pour obtenir un potentiel qui décroît doucement vers une valeur nulle (Fig 1.10). Il ne prend en compte que la partie répulsive de l'interaction ;

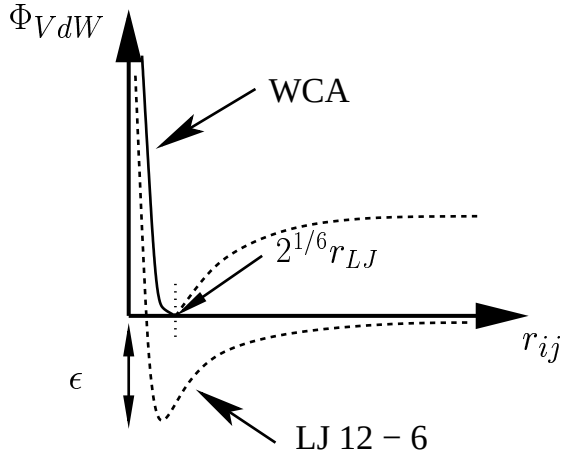


FIG. 1.10 – *Potentiels LJ 12-6 et WCA.*

– le potentiel de Buckingham (exp-6) :

$$\Phi_{Buck}(r_{ij}) = Ae^{\left(-\frac{r_{ij}}{B}\right)} - \frac{C}{{r_{ij}}^6} \tag{1.14}$$

avec A, B et C paramètres du potentiel.

Les potentiels de Lennard-Jones, de Weekes-Chandler-Andersen et de Buckingham sont utilisés pour représenter les interactions de type Van der Waals. Le choix du type de potentiel dépend de la nature des atomes simulés. En pratique, un seul type de potentiel de Van der Waals est utilisé à la fois.

La seconde interaction à distance, l'interaction de Coulomb (Fig 1.11) est due aux charges électriques des atomes et est décrite à l'aide du potentiel suivant :

$$\Phi_C(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{1.15}$$

avec q_i et q_j les charges des atomes i et j. ϵ_0 représente la permittivité du vide.

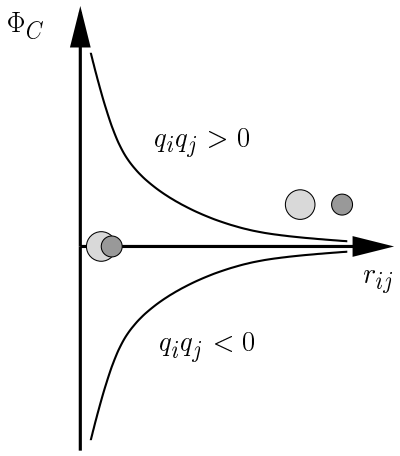


FIG. 1.11 – *Interaction de Coulomb.*

En principe, les potentiels de Van der Waals et de Coulomb sont actifs pour toute distance entre les atomes. Cependant, comme ils prennent des valeurs très faibles assez rapidement, dans les simulations les potentiels sont tronqués à partir d'une certaine distance de coupure r_c. Pour compenser cette approximation, le code *gmq* prend en compte les interactions au delà de r_c par l'intermédiaire d'un facteur correctif. Pour les interactions de Van der Waals ce facteur est faible car la décroissance des potentiels (en exponentiel ou en puissances 6 et 12) est très rapide. Dans le cas des interactions de Coulomb, la décroissance se fait en $\frac{1}{r}$, par conséquent la correction se fait de façon plus précise au travers de la sommation d'Ewald [36, 72]. Cette sommation est détaillée par la suite (paragraphe 1.3.1).

Les interactions à distance concernent aussi les interactions entre atomes d'une même molécule, soit séparés par 3 liaisons au minimum « 1 .. 5 », soit séparés par 2 liaisons et plus « 1 .. 4 ». Le choix du nombre de liaisons dépend du paramétrage de l'énergie de torsion en terme d'angle de torsion τ (Fig. 1.12).

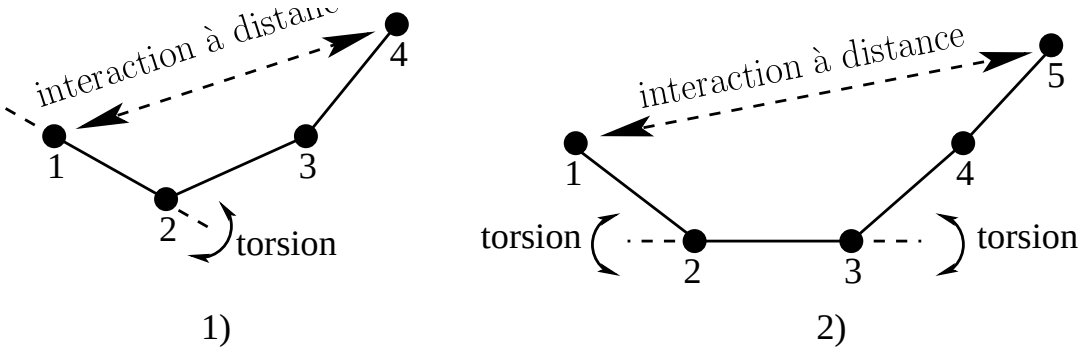


FIG. 1.12 – *Paramétrage en terme d'énergie de torsion et définition des atomes liés au sein d'une même molécule 1) les atomes 1 et 4 sont considérés comme non liés 2) les atomes 1 et 5 sont considérés comme non liés.*

Dans le cas des interactions « liées » entre proches voisins d'une même molécule on

peut, soit utiliser des potentiels harmoniques, soit des contraines rigides.

Les paires d'atomes formant un lien chimique peuvent être maintenues à distance par une contrainte rigide :

$$r_{ij}{}^2 - b_0{}^2 = 0 \tag{1.16}$$

ou par un potentiel (Fig 1.13) :

$$\Phi_b(r_{ij}) = \frac{1}{2} k_b (r_{ij} - b_0)^2 \tag{1.17}$$

avec k_b constante de force et b_0 longueur d'équilibre de la liaison.

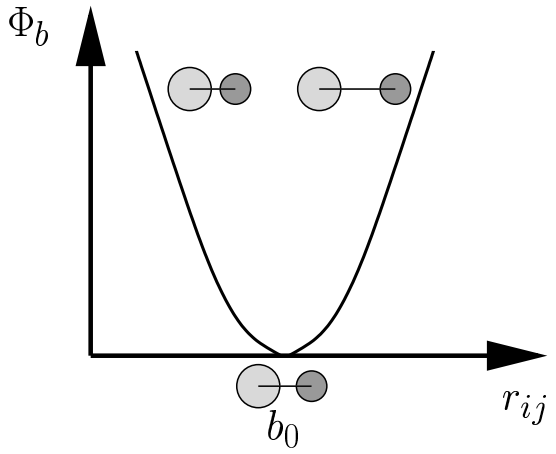


FIG. 1.13 – *Potentiel harmonique gérant les distances entre atomes.*

Dans le cas de mouvements d'atomes de faibles amplitudes, la constante de force k_b doit avoir une valeur assez élevée, entraînant des fréquences de vibration des liaisons très élevées. Ces vibrations haute fréquence nécessitent d'avoir des pas d'intégration très courts et peuvent poser certains problèmes en ce qui concerne l'équipartition d'énergie au cours des simulations. En fait, ce n'est pas le faible pas qui est directement en cause, mais plutôt la forte disparité entre les fréquences propres. Ceci entraîne un faible couplage entre les différents modes et donc une mauvaise équipartition de l'énergie cinétique. Il est donc souvent préférable d'utiliser des contraintes rigides pour gérer les distances entre atomes.

En plus des distances entre atomes, il faut aussi prendre en compte les angles de flexion et de torsion entre les atomes. Le potentiel de flexion (Fig 1.14) a pour but de maintenir la valeur de l'angle de valence θ de la liaison du triplet d'atomes $\{i, j, k\}$ autour de sa valeur d'équilibre θ_0.

$$\Phi_\theta(\theta) = \frac{1}{2} k_\theta (cos\theta - cos\theta_0)^2 \tag{1.18}$$

où k_θ, constante homogène à une énergie, détermine la flexibilité de l'angle de valence. La valeur du cosinus se détermine directement à partir des vecteurs de base, ce qui entraîne un faible coût de la méthode en temps de calcul.

De la même façon, on définit un potentiel de torsion (Fig 1.15) contrôlant la rotation des atomes autour des liaisons. Nous avons vu précédemment que le paramétrage en terme d'angle de torsion τ joue un rôle important pour la définition des interactions à distance. Dans l'algorithme de résolution, on peut prendre en compte soit une partie seulement de

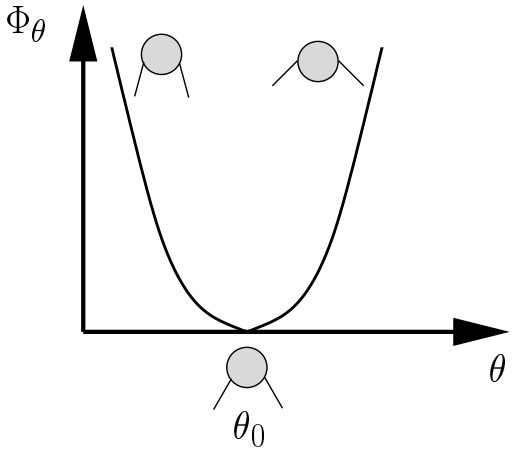


FIG. 1.14 – *Potentiel de flexion.*

l'énergie de torsion en considérant que tous les atomes séparés par plus de deux liaisons se comportent comme des atomes non liés, soit l'énergie de torsion totale et, alors, seulement les atomes séparés par plus de trois liaisons sont définis comme non liés. Pour un ensemble d'atomes successifs $\{i, j, k, l\}$, l'angle de torsion entre les plans des deux groupes $\{i, j, k\}$ et $\{j, k, l\}$ est défini de la façon suivante :

$$cos(\tau) = -\frac{(\overrightarrow{r_{ij}} \wedge \overrightarrow{r_{jk}}) \cdot (\overrightarrow{r_{jk}} \wedge \overrightarrow{r_{kl}})}{\|\overrightarrow{r_{ij}} \wedge \overrightarrow{r_{jk}}\| \|\overrightarrow{r_{jk}} \wedge \overrightarrow{r_{kl}}\|} \tag{1.19}$$

avec $\tau \in [-\pi, \pi]$, le cas $\tau = 0$ correspondant à la conformation trans. Dans ce cas le potentiel de torsion est défini comme suit :

$$\Phi_\tau(\tau) = \sum_{m=0}^{6} C_m cos^m \tau \tag{1.20}$$

où les C_m sont les paramètres du potentiel et dépendent de la nature du système simulé.

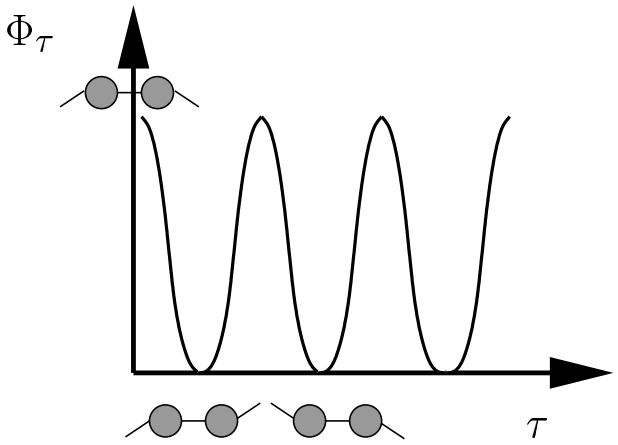


FIG. 1.15 – *Potentiel de torsion.*

Il existe aussi des contraintes supplémentaires, rajoutées à ces conditions de liaisons rigides, qui permettent de geler les modes haute fréquence associés aux atomes d'hydrogène des groupes CH_2 et CH_3. Pour les groupes méthyle, des liaisons rigides sont ajoutées pour bloquer les degrés de liberté des atomes d'hydrogène. Pour les groupes de type $X-CH_2-Y$, on conserve le milieu de la liaison $H-H$ sur la bissectrice de l'angle $X-CH_2-Y$ tout en gardant le vecteur $H-H$ perpendiculaire au vecteur joignant les groupements X et Y. Cela revient à supprimer tous les degrés de liberté de l'hydrogène.

La méthode utilisée par le code de calcul *gmq* pour la prise en compte des contraintes de liaisons rigides est une méthode de type « SHAKE » [68]. Chaque contrainte est vérifiée à tour de rôle sur tous les atomes et le processus se répète tant que toutes les contraintes ne satisfont pas à la condition que l'écart relatif par rapport à la position d'équilibre soit inférieure à une valeur donnée δ :

$$\frac{|r_{ij}-b_0|}{b_0} < \delta \tag{1.21}$$

par exemple dans le cas des distances entre atomes dans une liaison rigide. Une condition de même type peut être utilisée pour les contraintes appliquées aux groupes CH_2 et CH_3.

Interaction de Coulomb et sommation d'Ewald

Comme cela a déjà été évoqué précédemment, une simple troncature du potentiel de Coulomb, étant donnée la lente décroissance du potentiel, n'est pas suffisante pour une bonne prise en compte des interactions de Coulomb au sein du système. On a alors recours à la sommation d'Ewald permettant de définir l'énergie totale de Coulomb U_C pour un système 3D périodique :

$$\begin{aligned} U_C = \; & \frac{1}{2V\epsilon_0}\sum_{k\neq 0}^{\infty} A_k |Q_\Sigma^k|^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\sum_{m>j}^{N}\frac{q_j q_m}{\|\overrightarrow{r_{jm}}\|} erfc(\alpha\|\overrightarrow{r_{jm}}\|) \\ & -\frac{\alpha}{4\pi^{\frac{3}{2}}\epsilon_0}\sum_{j=1}^{N} {q_j}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{j=1}^{N}\sum_{m>j}^{m \text{ liée à } j}\frac{q_j q_m}{\|\overrightarrow{r_{jm}}\|} \end{aligned} \tag{1.22}$$

avec α paramètre de séparation d'Ewald et $\|\overrightarrow{r_{jm}}\|$ la distance entre les atomes j et m. La fonction $erfc(*)$ représente la fonction erreur sur la grandeur $*$, $erfc(*) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_*^{+\infty} e^{-t^2}dt$. Les termes A_k et Q_Σ^k sont définis de la façon suivante :

$$A_k = \frac{exp(-\frac{k^2}{4\alpha^2})}{k^2} \text{ et } Q_\Sigma^k = \sum_{j=1}^{N} q_j exp(-ik\cdot r_j) \tag{1.23}$$

où k représente le tenseur dont les composantes sont celles des vecteurs de base de l'espace réciproque associé à h.

Un choix judicieux du paramètre α peut limiter le nombre de vecteurs de l'espace réciproque à prendre en compte. Dans *gmq* tout l'espace réel n'est pas pris en considération dans les calculs, mais seulement les images les plus proches de la boîte initiale, dans un rayon r_c. Dans la sommation d'Ewald, toutes les paires possibles d'atomes sont prises en compte. Néanmoins, dans le code de calcul, les atomes appartenant à la même molécule n'interagissent via un potentiel d'interaction non liée que s'ils sont séparés par au moins 2 (ou 3) atomes. Toutes les interactions entre deux atomes de la même molécule séparés par moins de 2 (ou 3) atomes sont donc supprimées de la sommation.

1.3.2 Algorithme d'intégration

Dans *gmq* l'évolution du système est contrôlée par un outil appelé « tenseur des pressions ». Ce tenseur $\boldsymbol{P}$ se mesure en terme de structure atomique, c'est à dire que les quantités de mouvements sont localisées sur la position des atomes contrairement au cas général de calcul en DM où le tenseur des pressions se calcule à l'échelle moléculaire (les quantités de mouvements sont localisées aux centres de masse des molécules). L'algorithme d'intégration est décrit de façon plus détaillée dans les travaux de Brown *et al.* [16, 17, 18].

La méthode de résolution utilisée dans le code permet, en plus d'un contrôle classique en énergie, de pouvoir travailler en contrôle de température et de pression lors des simulations.

Le « tenseur des pressions »

Le système étudié peut se déformer sous l'effet de sollicitations mécaniques et/ou sous l'effet d'une modification de la température. Dans le code *gmq* ces deux effets sont contrôlés par le tenseur des pressions pour les sollicitations mécaniques et par la température pour les sollicitations thermiques. Le tenseur des pressions $\boldsymbol{P}$ est un tenseur du 2^{nd} ordre symétrique.

Classiquement, c'est le tenseur des contraintes qui est utilisé lors de la résolution de problèmes mécaniques. Or, dans ce cas, on fait appel au tenseur des pressions. Le problème du lien entre ces deux tenseurs doit donc être abordé. Ce point sera développé par la suite lorsqu'un œil plus mécanicien sera posé sur l'outil de Dynamique Moléculaire (paragraphe 1.3.3).

Une description plus complète de la méthode de calcul du tenseur des pressions est fournie dans l'article de Brown et Neyertz [26]. La méthode de calcul est assez générale et peut être appliquée à la plupart des systèmes en DM sous des conditions de périodicité. Ce tenseur est la somme des différentes contributions dues aux potentiels et aux contraintes définies précédemment, ainsi que la contribution due à la partie cinétique induite par les déplacements des atomes. Le calcul de ce tenseur consiste en une méthode hybride entre les définitions thermodynamique et mécanique de la pression.

Il existe plusieurs contributions, de natures différentes, au calcul du tenseur des pressions qui sont :

- les potentiels intramoléculaires « liés » de liaison, flexion, torsion, *etc.* ;
- les contraintes rigides ;
- les interactions de Van der Waals ;
- les interactions de Coulomb ;
- la partie cinétique.

Le calcul de la pression peut se faire au travers d'une approche thermodynamique au moyen de la dérivation par rapport au volume d'une énergie libre de Helmoltz calculée en différents points du système. De manière générale, les quantités de mouvement peuvent être définies sur tout sous groupe d'atomes (appartenants à la même molécule ou non) ou sur les atomes isolés. Le calcul de la pression peut se faire soit en des points particuliers, les centres de masse des molécules, soit directement aux centres de masse des atomes. Néanmoins, avec l'approche thermodynamique, les deux méthodes de calcul peuvent poser des difficultés. Dans le cas de systèmes avec des chaînes infinies ou des réseaux cristallins, les centres de masse des molécules ne peuvent être définis, il est donc

impossible d'appliquer la première méthode. Avec la seconde méthode, on rencontre des problèmes liés aux contraintes rigides régissant les distances et les angles entre les atomes.

Une alternative à l'approche thermodynamique consiste à se placer dans le cadre de la cinétique des gaz et à calculer la pression comme une quantité de mouvement au travers d'une surface virtuelle. On se place au centre de masse d'un atome constitutif du système, on considère une surface parallèle à l'une des faces de la boîte et on calcule la quantité de mouvement au travers de cette surface au cours d'un pas de calcul. En effectuant ce calcul pour les N atomes de la cellule de base (de volume V) et dans les trois directions de l'espace on obtient la définition suivante pour le tenseur des pressions :

$$\boldsymbol{P} = \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\{\frac{1}{m_i}\overrightarrow{p_i}\otimes\overrightarrow{p_i} + \sum_{j\neq i}\overrightarrow{r_{ij}}\otimes\overrightarrow{f_{ij}}\} \tag{1.24}$$

avec m_i et $\overrightarrow{p_i}$ la masse et la quantité de mouvement de l'atome i. L'opérateur $\otimes$ définit le produit tensoriel. La sommation sur j représente une sommation sur l'ensemble des atomes j situés à une distance de l'atome i inférieure au rayon de coupure. $\overrightarrow{f_{ij}}$ représente l'ensemble des forces, induites par les potentiels d'interactions et les contraintes, exercées sur l'atome i par l'atome j situé à la distance r_{ij}. On distingue deux termes pour le calcul du tenseur des pressions. A un instant t donné, on a, d'une part un mouvement des atomes généré par les interactions mutuelles entre les atomes à l'instant précédent, et d'autre part des interactions entre les atomes qui engendreront les déplacements des atomes à l'instant suivant. A chaque pas d'intégration, on différentie la partie cinétique (1^{er} terme de l'équation) de la partie due aux interactions (2^{nd} terme de l'équation), l'une induisant l'autre à chaque pas de calcul.

Dans le calcul effectif du tenseur des pressions, c'est la seconde définition de la pression qui est majoritairement utilisée. Néanmoins, elle n'est pas utilisée pour traiter le cas des interactions de Coulomb et de la sommation d'Ewald, pour lequel l'approche thermodynamique est conservée. On peut cependant noter que les deux définitions (cinétique des gaz et thermodynamique) sont équivalentes et peuvent être utilisées indépendamment.

De façon plus pratique, le tenseur des pressions s'écrit comme la somme des différentes contributions de la manière suivante :

$$\boldsymbol{P} = \{\frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N}\frac{1}{m_i}\overrightarrow{p_i}\otimes\overrightarrow{p_i}\} + \boldsymbol{P_b} + \boldsymbol{P_\theta} + \boldsymbol{P_\tau} + \boldsymbol{P_{VdW}} + \boldsymbol{P_C} \tag{1.25}$$

Le terme $\boldsymbol{P_b}$ représente la contribution totale des contraintes associée à la modification de la position des atomes du système. Le terme $\boldsymbol{P_\theta}$ représente la contribution des angles de flexion entre tout triplet d'atomes $\{i,j,k\}$. Le terme $\boldsymbol{P_\tau}$ représente la contribution des angles de torsion du système. En ce qui concerne les contributions des interactions à distances, les contributions des interactions de Van der Waals et de Coulomb sont respectivement représentées par les termes $\boldsymbol{P_{VdW}}$ et $\boldsymbol{P_C}$. De plus amples détails sur le calcul de $\boldsymbol{P}$ sont fournis dans l'article de Brown et Neyertz [26]. Le lecteur désireux d'obtenir des informations complémentaires sur une approche physicienne de la pression peut se référer aux travaux de Irving et Kirkwood [51] et de Todd *et al.* [80].

La conduite des simulations

La méthode de couplage de Berendsen [7] permet le contrôle de la température du système (noté NVT). La température interne mesurée, $T(t)$, est couplée à une température externe requise $T_{req}(t)$. Le temps de relaxation τ_T détermine le taux de transfert de chaleur. L'utilisateur contrôle T_{req} avec la possibilité d'imposer $T_{req}(0)$ et $\dot{T}_{req}$ constantes :

$$\dot{T}(t) = -\frac{1}{\tau_T}(T(t) - T_{req}(t)) \tag{1.26}$$

Lors du contrôle NVT, la forme et la taille de la boîte n'évoluent pas. Seule la température du système varie par l'intermédiaire de l'équation différentielle 1.26.

Une alternative consiste à contrôler la température et le tenseur des pressions (noté NPT). En plus du contrôle en température du système, on peut contrôler le tenseur des pressions [18]. Le contrôle peut s'effectuer de façon indépendante pour les six composantes du tenseur (le tenseur étant un tenseur du 2^{nd} ordre symétrique). Dans ce cas, l'évolution de la forme et de la taille de la boîte est liée au tenseur des pressions par la relation :

$$\dot{\boldsymbol{h}}(t) = \frac{\boldsymbol{P}(t) - \boldsymbol{P_{req}}(t)}{\tau_P \mu_P} \tag{1.27}$$

où τ_P représente le temps de relaxation et détermine le taux d'évolution de $\boldsymbol{h}$, et μ_P est une constante prédéfinie. Le paramètre μ_P a les dimensions d'une force volumique, cependant, il n'a pas de signification physique particulière. $\boldsymbol{P}(t)$ est le tenseur des pressions interne calculé et $\boldsymbol{P_{req}}(t)$ le tenseur des pressions requis. Comme dans le cas de la température, l'utilisateur contrôle là aussi $\boldsymbol{P_{req}}$ par l'intermédiaire des constantes $\boldsymbol{P_{req}}(0)$ et $\dot{\boldsymbol{P}}_{\boldsymbol{req}}$.

Il est aussi possible d'effectuer un contrôle en température et en pression (noté NpT). Cette fois-ci, en plus de la température, le contrôle s'effectue sur la pression p dans le système (le scalaire et non plus le tenseur). Cette méthode est surtout utilisée dans le cas des liquides, pour lesquels il n'y a aucun risque d'apparition d'anisotropie dans le système. Les tenseurs considérés sont donc sphériques. La pression est reliée aux composantes du tenseur des pressions par la relation suivante :

$$p = \frac{1}{3} Tr(\boldsymbol{P}) = \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3} \tag{1.28}$$

Dans ce cas, l'évolution de la boîte suit la loi :

$$\dot{\boldsymbol{h}}(t) = \frac{p(t) - p_{req}(t)}{\tau_P \mu_P} \boldsymbol{I_2} \tag{1.29}$$

où $\boldsymbol{I_2}$ est le tenseur identité du 2^{nd} ordre.

Dans le code de calcul, la minimisation d'énergie peut se faire, soit à pression constante, soit à volume constant. Cette étape ce fait avant de débuter toute simulation juste aprés la création du système. En fait, lors de la création du système, on impose aux chaînes que leurs centres de masse se trouvent dans la boîte de départ, les phénomènes de repliement des chaînes sont donc très importants et les énergies du système trop élevées. Il faut diminuer ces énergies au maximum avant de lancer les simulations. Une fois que les simulations ont débuté, les chaînes ne sont plus confinées dans la cellule de base et elles peuvent s'allonger, diminuant de ce fait les phénomènes de repliement. L'algorithme de

minimisation de l'énergie est tout simplement un algorithme classique de DM pour lequel les vitesses des atomes sont annulées à chaque pas d'intégration. Tous les mouvements découlent uniquement des forces appliquées, ceci implique qu'il n'y a alors pas d'inertie dans le système. Les déplacements sont limités par un maximum, défini arbitrairement, pour éviter tout problème de divergence de l'algorithme. Cette méthode n'est pas vraiment efficace pour trouver le véritable minimum d'énergie du système. Cependant, elle permet de supprimer rapidement les fortes énergies observées pour les configurations initiales, ce qui s'avère essentiel pour la conduite des simulations de DM.

Le choix des temps de relaxation τ_P et τ_T fait entrer deux facteurs en compétition. Si on veut minimiser les fluctuations dans le système dues à la pression (ou à la température) extérieure environnante imposée, il est préférable de prendre des valeurs élevées pour ces temps de relaxation. En contrepartie, pour réduire les temps de calcul, il vaut mieux de faibles valeurs de τ_P et de τ_T. Ces valeurs idéales ne sont pas universelles et dépendent du système étudié, des conditions appliquées, des taux de chargement. Il est important de noter que le choix de τ_P est plus critique que celui de τ_T car des valeurs trop petites de τ_P peuvent entraîner des changements dans la boîte trop importants et une défaillance de l'algorithme d'intégration. Dans *gmq*, il existe une valeur maximale pour les changements dans les composantes de $\boldsymbol{h}$.

1.3.3 Une utilisation mécanicienne de la DM

A la base, la Dynamique Moléculaire est un outil plutôt développé par les physiciens. Comment avec des yeux de mécanicien, peut-on analyser les grandeurs obtenues par DM, comme le tenseur des pressions ou les déformations de la boîte, et les relier aux grandeurs classiquement utilisées en mécanique (tenseur des contraintes, des déformations) ?

De la même manière, est-il possible de définir des modules au sens mécanicien ; modules de Young, de compressibilité, de cisaillement et coefficient de Poisson ?

Dans ce paragraphe, sont abordés les points clef de ce regard croisé entre la Dynamique Moléculaire et la Mécanique des Milieux Continus.

Tenseur des pressions et tenseur des contraintes

Comme cela a été vu dans le paragraphe précédent, le tenseur des pressions est une grandeur très importante pour la conduite des simulations. Si l'on considère une surface perpendiculaire à l'un des axes de la boîte, surface virtuelle ou réelle, dans notre cellule de base, il existe à un instant t deux phénomènes qui vont générer une pression sur cette surface. A cause du déplacement des atomes du système, on observe un flux de matière au travers de la surface qui engendre la partie d'origine cinétique de la pression (1^{er} terme de l'équation 1.24). De la même manière, les forces qui s'exercent entre les atomes de chaque côté de la surface vont générer un effort sur la surface, se traduisant par une pression (2^{nd} terme de l'équation 1.24). Il est donc possible pour toute surface virtuelle ou réelle de notre système de définir une pression et donc une contrainte.

Ce qui est assez délicat à analyser vient du fait que l'on fait ensuite la moyenne de la pression sur l'ensemble des surfaces virtuelles de la boîte, discrétisées dans les trois directions de l'espace. Le fait de travailler avec des grandeurs moyennes permet d'avoir un calcul statistique plus fiable de la pression et de s'affranchir des problèmes de fluctuations, l'amplitude des fluctuations de la pression étant inversement proportionnelles à la taille du

système. Cela revient à travailler en terme de contrainte moyenne dans la boîte. Lorsque, par l'intermédiaire du tenseur des pressions requis, on impose une sollicitation à la boîte, il ne s'agît pas de conditions aux limites sur les différentes faces de la boîte (comme c'est pratiquement toujours le cas dans les problèmes de Mécanique des Milieux Continus), mais d'une contrainte moyenne dans la boîte. Même si pour des systèmes hétérogènes le champ de pression n'est pas uniforme dans la boîte et dépend de la position où cette pression est calculée, le raisonnement est toujours établi sur des valeurs moyennes dans la boîte.

Il est alors possible de simuler des essais de traction uniaxiale et de compression isotrope (en jouant sur les composantes diagonales du tenseur des pressions), des essais de cisaillement (en jouant sur les composantes hors-diagonale), ou tout autre état de sollicitations plus complexe.

Le fait de contrôler les simulations en terme de contrainte est aussi relativement déroutant par rapport aux habitudes des mécaniciens car, expérimentalement, les essais sont plutôt conduits en force (ou en déplacement).

Dans la mesure où la façon d'imposer les contraintes se fait en terme de contrainte moyenne et non en terme de condition aux limites en surface, et que d'un autre côté les déformations sont elles aussi calculées en tant que valeurs moyennes dans la boîte (paragraphe suivant), il est alors tout à fait possible de calculer des modules effectifs. Par conséquent, dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope, il est tout à fait possible de parler de modules de Young, de cisaillement et de compressibilité ou de coefficient de Poisson.

Le calcul des déformations

Le calcul de la déformation est aussi un point essentiel pour le couplage entre la Mécanique des Milieux Continus et la Dynamique Moléculaire.

Dans le code de calcul *gmq*, le calcul de la déformation au sens mécanicien se fait par l'intermédiaire des changements de forme et de taille de la boîte. En fait, lorsque les atomes de la boîte bougent, cela entraîne un déplacement des frontières de cette boîte. Ces déplacements, se traduisant par des variations des composantes du tenseur $\boldsymbol{h}$, permettent de remonter aux déformations.

Au cours des simulations, la taille et la forme de la boîte changent, par le biais de l'algorithme de couplage, en réponse à la différence entre les tenseurs des pressions mesuré et requis. Avant de simuler l'essai mécanique, on effectue toujours une ligne de base NPT à partir de laquelle est déterminé la dimension initiale l_0 de la boîte suivant la direction de traction. Par la suite, on détermine à tout instant la longueur l de la boîte, et on peut ainsi calculer la déformation longitudinale en utilisant la formule classique $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$. Lorsque l'on simule un essai de traction suivant l'un des axes $\vec{i}$ de la boîte, l'allongement est tout simplement donné par la variation de la composante h_{ii}. Pour la déformation transversale, on calcule la surface de la section droite à l'axe de traction et on définit une longueur caractéristique de la dimension transverse (la racine carrée de la surface de la section droite). A partir du moment où l'on dispose de la contrainte de traction, des déformations longitudinales et transversales, il est alors possible de déterminer le module de Young et le coefficient de Poisson. Le calcul de la section se fait en prenant en compte l'allongement dans les deux directions transverses, mais aussi les projections dans le plan de la section des allongements hors-plan ; ceci permet de ne pas travailler que sur des boîtes parallélépipédiques uniquement.

Pour le cisaillement, la déformation est déterminée à partir du tenseur $\boldsymbol{h}$ et du calcul des angles entre les axes de la boîte. Si on applique un cisaillement dans le plan $\{\vec{x}, \vec{y}\}$, on observe une variation de l'angle β par rapport à sa position initiale β_0 (Fig. 1.16), calculée à partir de la ligne de base NPT. En supposant que les déformations parasites dans les autres plans ne sont pas trop importantes, et sous l'hypothèse de petites perturbations, la déformation est alors calculée à l'aide de la formule $2\varepsilon_{xy} = tan(\beta - \beta_0)$. Connaissant la contrainte $\sigma_{xy} = -P_{xy}$, le module de cisaillement μ se calcule en utilisant la relation $\sigma_{xy} = 2\mu\varepsilon_{xy}$. La méthode est bien entendu la même dans les autres plans de la boîte.

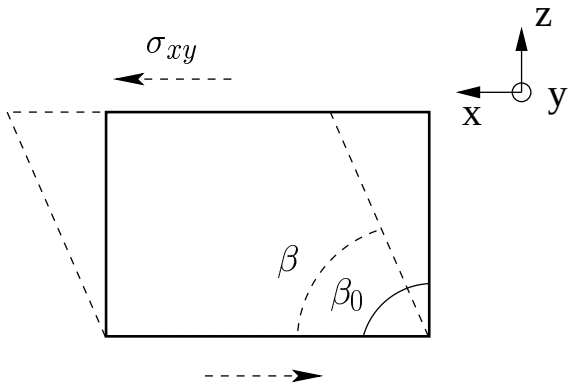


FIG. 1.16 – *Cisaillement de la boîte.*

Le module de compressibilité est quand à lui déterminé de façon plus simple à partir de la densité. On simule un essai de compression isotrope et on regarde comment évolue la densité ρ de notre système en fonction de la pression p ; dans ce cas, parler du scalaire ou des composantes diagonales du tenseur revient au même. Le module de compressibilité est alors défini par la formule $k = \rho\dfrac{dp}{d\rho}$.

Le côté dynamique des simulations

L'une des spécificités des simulations de Dynamique Moléculaire, est justement le côté dynamique. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (paragraphe 1.3.2) quel que soit le réglage des temps de relaxation (τ_P et τ_T), il y a toujours un temps nécessaire pour que les grandeurs calculées au sein de la boîte atteignent les consignes correspondant à notre environnement à l'infini. Par conséquent, il est impossible d'appliquer une sollicitation en échelon à notre système ; il y aura toujours un certain retard dans la réponse avant que le système ne se stabilise.

Dans la pratique, ce temps de relaxation dépend très fortement de la mobilité des atomes du système étudié. En effet, pour des systèmes très rigides et peu mobiles (comme la silice dans notre cas), ce temps est extrêmement court et il est possible de travailler avec des échelons. En revanche, pour les systèmes plus mobiles, comme les polymères (en particulier à l'état caoutchoutique), il est absolument impossible d'avoir une réponse instantanée de la boîte à un saut de sollicitation.

Par conséquent, les essais réalisés par la suite sont conduits par des sollicitations de type rampe pour avoir un équilibre quasi-statique entre $\boldsymbol{P}$ et $\boldsymbol{P_{req}}$ au cours de la simulation. Ce dernier point est développé plus en détails dans la partie concernant l'étude des nanocomposites.

1.4 Les nanocomposites, une réalité complexe

L'étude des nanocomposites réels se révèle souvent très délicate car à cette échelle il faut faire face à la complexité et au recouvrement des phénomènes observés. Il y a tout d'abord la difficulté d'observation à cause de l'échelle considérée. Ensuite il y a de nombreuses difficultés d'élaboration, notamment pour obtenir des matériaux bien dispersés sur plusieurs tailles de renforts, tout en concervant le même procédé de fabrication, c'est-à-dire en ne modifiant pas la nature des interactions entre le renfort et la matrice par l'utilisation de liants de nature différente. De plus, les expérimentateurs sont confrontés à des phénomènes d'agrégation.

En revanche, d'après ces nombreuses études, le fait que l'ajout de nanoparticules entraîne une perturbation locale du comportement de la matrice semble incontestable. Par la suite, l'accent est mis sur ce phénomène de perturbation locale de la matrice, ainsi que sur l'influence de la taille des particules sur le comportement global du nanocomposite.

Pour s'attaquer à l'étude du comportement mécanique des nanocomposites et, il faut bien le reconnaître, devant l'incapacité de modéliser correctement un tel enchevêtrement des phénomènes, nous avons recours à une représentation simplifiée de ces matériaux. Les renforts sont sphériques et parfaitement dispersés dans la matrice polymère. La représentation de tels systèmes virtuels se fait grâce à des simulations de DM et nous allons voir par la suite comment des longueurs caractéristiques de l'échelle nanométrique peuvent être prises en compte dans les modèles micromécaniques. Plus précisément, nous nous attachons à mettre en évidence un effet de taille des particules sur le comportement mécanique des nanocomposites particulaires.

Chapitre 2

Elaboration de nanocomposites virtuels

Dans le but de se focaliser sur un effet de taille des particules, les nanocomposites étudiés sont des nanocomposites modèles. Cela sous-entend que les inclusions sont monodisperses, elles ont toutes le même rayon R_{inc} et sont parfaitement dispersées dans la matrice (il n'y a pas de phénomènes d'agrégation).

Concernant le choix des matériaux, les nanoparticules sont représentatives d'une silice amorphe. La matrice est relativement simple pour avoir un gain maximum en temps de calcul ; elle consiste en un polymère idéal amorphe. Au niveau de l'interface entre les inclusions et la matrice, là aussi on simplifie le modèle au maximum en ne prenant pas en compte d'éventuels groupements silanols présents dans les systèmes réels ; seule l'interaction inclusions/matrice est considérée.

Pour simuler de tels systèmes idéaux à l'échelle du nanomètre, la Dynamique Moléculaire apparait comme un moyen efficace d'y parvenir. En considérant une cellule de base constituée d'une inclusion entourée de matrice, on est sûr de travailler sur un système infini et parfaitement monodisperse. Le seul bémol vient du fait que la dispersion est parfaite, mais périodique et non aléatoire comme c'est le cas dans l'approche micromécanique (ce point sera approfondi lors de la confrontation entre DM et approche micromécanique dans le chapitre 4).

Au cours de ce chapitre, sont décrites la préparation des nanocomposites, ainsi que les perturbations engendrées par l'ajout des nanoparticules. L'effet de taille sur les propriétés mécaniques sera abordé dans le chapitre 4 lors de la confrontation avec l'approche mécanique. Dans un premier temps, la procédure de préparation des nanocomposites est décrite, en commençant par les phases constitutives (matrice et silice) puis en poursuivant par les phases d'assemblage et de préparation des nanocomposites à proprement parler. Par la suite, on s'intéresse au comportement global des composites et en particulier aux spécificités dues à la matrice polymère (mobilité des chaînes, transition vitreuse, viscosité). Pour finir, l'accent est mis sur la caractérisation de l'interphase de matrice perturbée entourant les nanoparticules.

2.1 La simulation numérique des nanocomposites

Comment sont préparées les différentes phases constitutives des nanocomposites, à savoir la matrice polymère et la silice ? Quel est leur comportement mécanique ? Est-il en accord avec les hypothèses d'élasticité linéaire isotrope faites dans les modèles micromécaniques ? Comment sont réalisés les nanocomposites virtuels ?

Voici autant de questions auxquelles ce paragraphe est dédié et tente d'apporter toutes les réponses.

2.1.1 La matrice pure

Tout d'abord portons notre regard sur la préparation et la caractérisation de la matrice (phase continue du système) constituée d'un polymère idéal amorphe.

La préparation de la matrice

La matrice polymère utilisée est une représentation modèle couramment employée pour décrire les systèmes polymères amorphes. Il s'agit de chaînes de n sites CH_2 liés les uns aux autres par des liaisons rigides. La masse molaire des sites CH_2 est de 14,02730 g/mol. La structure conformationnelle et les rotations des segments de chaînes sont contrôlées par les potentiels de flexion et de torsion définis précédemment (paragraphe 1.3). Concernant les interactions à distance, l'interaction de Van der Waals est représentée par un potentiel de Weekes-Chandler-Andersen (WCA) qui prend effet pour des atomes séparés par plus de trois liaisons (soit «1..5») lorsqu'ils sont au sein d'une même chaîne. Le potentiel WCA ne prend en compte que la partie répulsive de l'interaction de Van de Waals. La partie attractive des interactions à distance est prise en compte en appliquant une pression isotrope de 5000 bars ($P_{reqxx} = P_{reqyy} = P_{reqzz} = 5000$ bars). La notation P_{reqij} définit la composante ij du tenseur des pressions requis $\boldsymbol{P_{req}}$. L'utilisation couplée d'un potentiel de WCA et d'une sur-pression est une première approximation des systèmes moléculaires contenant des interactions attractives. L'application d'une pression isotrope est une méthode couramment utilisée en DM pour prendre en compte la partie attractive des interactions à distance [19, 20, 21].

L'interaction de Coulomb n'est quant à elle pas prise en compte car il n'y a pas de charges électriques sur les sites CH_2. Les valeurs des paramètres des différents potentiels utilisés sont fournies dans le tableau 2.1. La distance entre les sites CH_2 au sein d'une même chaîne est gérée par une liaison rigide de longeur b_0=0,153 nm.

Potentiel	Valeurs des paramètres
Φ_{VdW}	r_{LJ}=0,428 nm ϵ/k_B=57 K
Φ_θ	θ_0=112,813 ° k_θ=520 kJ/mol
Φ_τ	C_1=8832,181 kJ/mol C_2=18087,066 kJ/mol C_3=4880,804 kJ/mol C_4=-31800.051 kJ/mol $C_5 = C_6$=0 kJ/mol

TAB. 2.1 – *Paramètres des potentiels d'interaction pour le modèle de matrice. k_B représente la constante de Boltzmann, k_B=1,38062 10^{-23} $J.K^{-1}$.*

Le choix de chaînes de $n = 1000$ sites CH_2 répond à un souhait d'adaptabilité des systèmes. Comme on garde les mêmes fractions volumiques d'inclusions, lorsque la taille du renfort est multipliée par 2, le volume total de la cellule de base est quant à lui multiplié par 8, ainsi que le nombre d'atomes de la matrice. Il faut donc prendre des chaînes dont la longueur (ou le nombre de monomères) est un diviseur pratique, c'est à dire pas trop élevé. Comme cela on s'affranchit totalement du paramètre «longueur de chaîne» dans la confrontation des systèmes. Néanmoins, la longueur des chaînes ne doit pas être trop

petite pour que ces chaînes soient représentatives des polymères réels. Le choix s'est donc porté sur des chaînes de $n = 1000$ monomères.

Pour les différents systèmes qui sont étudiés par la suite, quatre boîtes de matrice (Fig. 2.1), constituées respectivement de 10, 30, 80 et 640 chaînes sont préparées. Le système de 30 chaînes sert uniquement pour l'analyse du comportement de la matrice pure, il se doit d'être assez grand pour que la caractérisation de la matrice soit fiable (en terme d'incertitudes et de fluctuations) et en même temps d'une taille raisonnable pour ne pas être trop gourmand en temps de calcul. Les trois autres systèmes sont utilisés par la suite pour la préparation des nanocomposites.

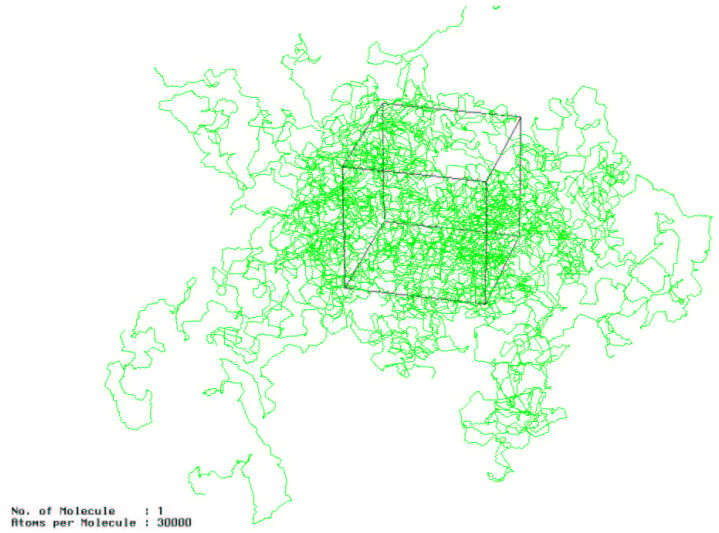


FIG. 2.1 – *Boîte de matrice de 30 chaînes.*

La méthode employée pour générer les chaînes de polymère est une méthode hybride entre Pivot de Monte Carlo (PMC) et Dynamique Moléculaire (DM). Lorsque la matrice est créée, il faut que les atomes des différentes chaînes soient positionnés, dans la boîte de départ, de façon à ce que la distribution des conformations soit respectée et que le recouvrement des atomes soit évité. Tout ceci se fait bien évidemment en tenant compte des différentes interactions entre les atomes. Pour cela, on positionne les chaînes et on effectue des mouvements de rotation des segments de chaînes. Les mouvements de grande amplitude sont effectués à l'aide de simulations de PMC et, entre chaque pas de calcul de PMC, on insère 100 pas de calcul de DM pour relaxer le système et permettre les petites oscillations des segments de chaînes. La méthode hybride PMC/DM est basée sur l'hypothèse de Flory [37] qui stipule que la prise en compte d'un nombre restreint d'interactions intra-moléculaires suffit à déterminer les conformations des chaînes, les intéractions à distance des macromolécules étant écrantées à l'état fondu. La validation de cette méthode au cas des polymères à l'état solide a été effectuée par Brown *et al.* [19, 20, 21]. L'énergie est calculée avant et après le pivot en ne prenant en compte que les interactions à distance. La nouvelle configuration est acceptée ou rejetée sur la base

d'un critère de Métropolis [56]. L'utilisation des Pivots de Monte Carlo permet de gagner du temps pour relaxer le système par rapport à une méthode de DM pure. Une description plus complète de cette méthode hybride PMC/DM, ainsi que sa confrontation avec les méthodes classiques de génération des systèmes polymères, sont présentées dans les travaux de Neyertz et Brown [58]. Dans le cas des systèmes considérés, cette opération est réalisée à 500 K pour permettre une très grande mobilité des atomes. De plus, une température élevée lors de cette opération permet d'éviter d'éventuels problèmes liés à une cristallisation partielle des chaînes. Le placement des chaînes dans la boîte, ainsi que leur orientation sont totalement aléatoires.

Le critère de Métropolis est un critère de type probabiliste. Lorsque l'on passe d'une configuration 1 à une configuration 2, on calcule la différence d'énergie totale du système entre les deux configurations, $\Delta E_{tot} = E_{tot}(2) - E_{tot}(1)$. La transformation est acceptée selon la probabilité $p(1,2) = e^{-\frac{\Delta E_{tot}}{T}}$, avec T la température. Lorsque la variation $\Delta E_{tot} \leq 0$, l'exponentielle est supérieure ou égale à 1, la nouvelle configuration doit être acceptée, on lui affecte alors la probabilité maximale de 1. Si $\Delta E_{tot} > 0$, on compare $p(1,2)$ à un nombre aléatoire $a \in [0;1[$, si $a < p(1,2)$ la configuration 2 est acceptée, sinon elle est rejetée et on essaie une autre configuration.

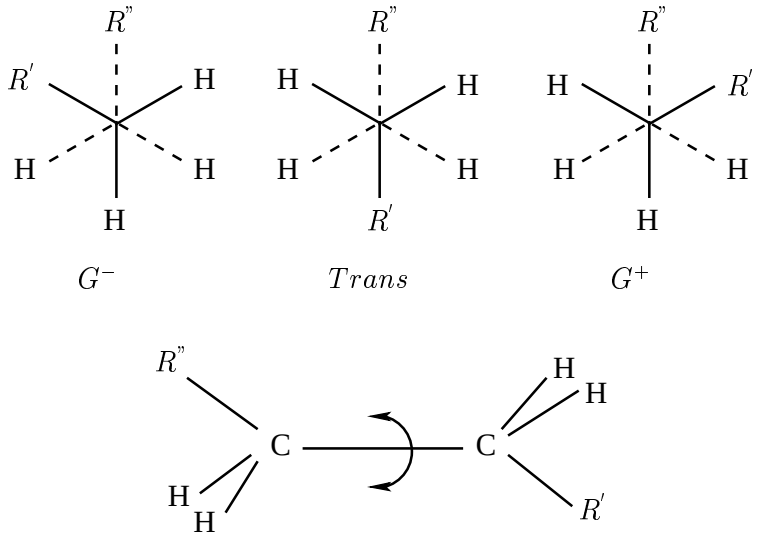


FIG. 2.2 – *Conformations des chaînes de polymères. R' et $R"$ représentent les segments de chaînes carbonées de part et d'autre de la liaison $C-C$ considérée.*

La répartition conformationnelle de ce type de systèmes polymères est théoriquement de 59,7 % pour la conformation trans (Fig. 2.2), le reste se divisant en parts égales entre conformations gauche moins et gauche plus (respectivement notées G^- et G^+). Ces valeurs théoriques sont basées sur la seule considération du potentiel de torsion. La prise en compte des interactions à distance de type «1..5» uniquement se traduit par une augmentation du pourcentage de conformations trans. Les valeurs moyennes obtenues font plutôt état de 72,7 % de conformation trans, 13,7 % de G^- et 13,6 % de G^+. Néanmoins, les travaux de Flory [37] ont montré qu'il n'est pas nécessaire de prendre en compte toutes les interactions à distance pour obtenir des taux de conformations réalistes. La proportion précise des conformations pour chacune des boîtes de matrice est fournie dans le tableau 2.2. La méthode hybride PMC/DM utilisée génère des chaînes dont la configuration et

la conformation sont similaires à celles obtenues pour un milieu polymère pur lorsque les temps de relaxation permettent d'utiliser des simulations de DM simplement pour relaxer le système.

nombre de chaînes	10	30	80	640	théorique
trans %	72,7 ± 0,1	72,6 ± 0,1	72,7 ± 0,1	72,7 ± 0,1	59,7
G^- %	13,5 ± 0,1	13,7 ± 0,1	13,7 ± 0,1	13,7 ± 0,1	20,15
G^+ %	13,8 ± 0,1	13,7 ± 0,1	13,6 ± 0,1	13,6 ± 0,1	20,15

TAB. 2.2 – *Distribution des conformations pour les différentes boîtes de matrice.*

Pour les systèmes de 10, 30 et 80 chaînes, une fois que la toute première configuration est créée à l'aide de la méthode hybride PMC/DM, on applique 20 ps (picosecondes) de minimisation d'énergie pour permettre de passer aux différentes étapes de traitement thermique et de relaxation du système. Pour le système de 640 chaînes, la procédure de minimisation d'énergie et d'introduction des interactions liées se révèle plus délicate à cause du grand nombre d'atomes considérés (640000 au total). Il faut introduire progessivement les interactions liées au cours de l'étape de minimisation d'énergie car la probabilité d'observer des phénomènes de recouvrement des atomes, entraînant des énergies internes trop élevées et pouvant conduire à une défaillance de l'algorithme, augmente avec leur nombre. Par la suite, le processus de relaxation est le même pour toutes les boîtes de matrice. Les paramètres des simulations (rayons de coupure des potentiels, temps de relaxation, etc) sont fournis à l'annexe C. Dans un premier temps, pour bien décorréler tous les mouvements des atomes, on applique une distribution suivant une gaussienne des champs de vitesse permettant de donner des vitesses initiales indépendantes pour tous les atomes, l'affectation des vitesses étant aléatoire sur l'ensemble des atomes de la cellule de base. Ensuite on applique 100 ps de simulations NVT à 100 K pour permettre aux chaînes d'atteindre un équilibre thermique, puis 100 ps NVT à 1000 K en guise de traitement thermique. Le retour du système à la température de référence (100 K) se fait par l'intermédiaire de 100 ps de simulations NVT à 100 K. Pour finir on laisse le système se stabiliser en appliquant 1000 ps NPT à 5000 bars et 100 K. Pour le système de 30 chaînes qui sert pour la caractérisation de la matrice, pour avoir une statistique fiable, il faut que les valeurs soient moyennées sur 1,5 ns. Par conséquent, pour ce système uniquement, la dernière phase de relaxation dure 2 ns. Ceci n'a pas de conséquences car au bout de 500 ps les grandeurs internes du système n'évoluent plus. L'état de référence des systèmes de matrice est donc à 5000 bars et 100 K. On a alors une matrice amorphe dont la masse volumique moyenne ρ_{mat} est de 767,3 ± 0,1 $kg.m^{-3}$ (respectivement 768,7 ± 0,1, 768,6 ± 0,1, 766,2 ± 0,1 et 765,5 ± 0,1 $kg.m^{-3}$ pour 10, 30, 80 et 640 chaînes).

Lorsque l'on parle d'état d'équilibre en DM, il faut distinguer l'équilibre thermique, correspondant à une équipartition de l'énergie cinétique dans le système, de l'équilibre mécanique, associé à la stabilisation des composantes du tenseur des pressions $\boldsymbol{P}$.

Même si la matrice est constituée de chaînes de 1000 sites CH_2, il ne s'agit pas d'un modèle de polyéthylène, ce dernier étant semi-cristallin contrairement à notre modèle de matrice complètement amorphe.

Le comportement mécanique de la matrice

A partir de la configuration de référence de la matrice pure, on effectue des simulations d'essais mécaniques sur la boîte de 30 chaînes de 1000 sites CH_2. Ces essais sont réalisés à 100 K. On part de la configuration relaxée pendant 2 ns NPT à 5000 bars et à la température de 100 K. Toute simulation d'essai mécanique, débute par une ligne de base NPT à 5000 bars et 100 K pendant 100 ps. Cette ligne de base permet de définir les dimensions initiales de la boîte.

La sollicitation est appliquée à l'aide d'une rampe, pour que le système soit dans un état d'équilibre mécanique tout au long de l'essai (Fig. 2.3), avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1}. Cette vitesse est à la fois suffisamment faible pour que le polymère soit dans un état d'équilibre mécanique et à la fois assez élevée pour que les temps de simulations soient raisonnables (des ordres de grandeur des temps de calcul pour les différents systèmes étudiés sont fournis dans l'annexe C). L'amplitude des sollicitations est de 100 MPa (= 1000 bars). La configuration de départ, la même pour chaque simulation d'essai mécanique, est celle issue de la ligne de base.

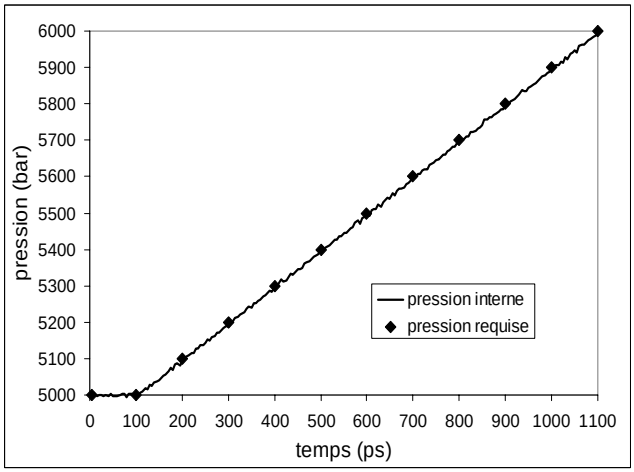


FIG. 2.3 – *Comparaison entre les évolutions au cours du temps de la pression requise et de la pression interne calculée lors d'un essai de compression isotrope à 1 bar.ps^{-1} sur la matrice. Les 100 premières picosecondes représentent la ligne de base.*

La détermination du module de compressiblité se fait à l'aide d'un essai de compression isotrope. Concrètement, on simule 1 ns NPT à 100 K avec $\dot{P}_{reqii} = 1$ bar.ps^{-1} simultanément pour $i = x$, y et z. Les composantes hors-diagonales du tenseur des pressions restent nulles. Au final on a donc une pression isotrope de 6000 bars. En ce qui concerne le dépouillement des données, on trace l'évolution de la masse volumique en fonction de la pression. Sur la plage [5000 ;6000] bars, cette courbe montre une très légère convexité. Pour ne pas surestimer la valeur du module de compressibilité, on se place dans le cadre des petites déformations. On détermine la valeur moyenne de la masse volumique le long de la ligne de base, ainsi que la pente entre 5000 et 5100 bars en effectuant une régression linéaire et, en utilisant la formule $k = \rho \frac{dp}{d\rho}$, on détermine la valeur du module de compressibilité. Cette méthode permet de faire le lien avec les autres modules pour lesquels on prend en compte la géométrie initiale de la boîtes (longueurs pour le module de Young et

angles pour le module de cisaillement) au travers de la ligne de base, tout en restant dans un domaine de contraintes relativement faibles (de l'ordre de 10 MPa) pour rester dans le cadre des petites déformations. Pour la matrice, $k_3 = 4,2 \pm 0,5$ GPa.

Les essais de traction uniaxiale sont simulés en appliquant 1 ns NPT à 100 K avec $\dot{P}_{reqii} = -1$ bar.ps^{-1} alternativement pour $i = x$, y ou z. Pour une direction de traction donnée, l'axe $\overrightarrow{x}$ par exemple, le code de calcul permet de déterminer les déformations longitudinale et transversale, et le coefficient de Poisson. Pour l'état final, on a donc par exemple $P_{xx} = 4000$ bars, $P_{yy} = P_{zz} = 5000$ bars. On trace alors la courbe contrainte-déformation (P_{xx} en fonction de ε_{xx}), ce qui permet de déterminer le module de Young. Pour rester dans le cadre des petites déformations, le module de Young est déterminé en effectuant une régression linéaire sur la partie de la courbe comprise entre 0 et 1 % de déformation. Pour la matrice, le module de Young moyen E_3 vaut 1,7 ± 0,1 GPa. Suivant l'axe de sollicitation (Fig. 2.4), il prend la valeur de 1,80 GPa, 1,66 GPa et 1,73 GPa pour respectivement $\overrightarrow{x}$, $\overrightarrow{y}$ et $\overrightarrow{z}$. L'incertitude sur le module de Young de la matrice est très faible et permet de considérer que le matériau est isotrope.

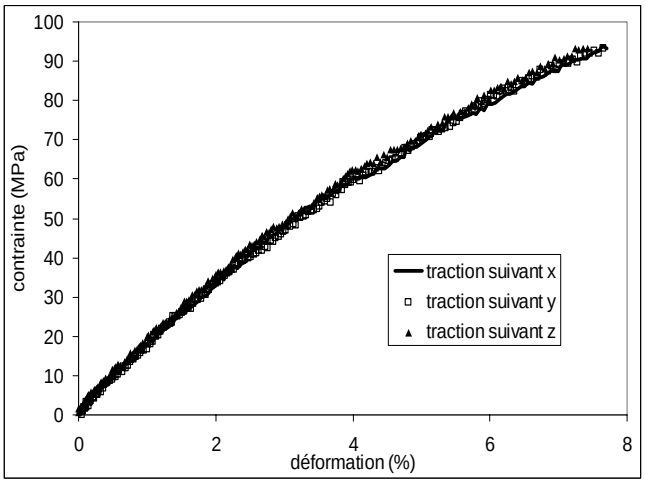


FIG. 2.4 – *Essais de traction à 1 bar.ps^{-1} sur la matrice.*

Pour la détermination du coefficient de Poisson, c'est un peu plus délicat. En effet, les codes de dépouillement font directement le ratio entre les déformations transversale et longitudinale, néanmoins pour les petites déformations (lorsque l'amplitude de chargement est faible) l'incertitude sur les déformations est grande. Le fait de prendre le ratio de grandeurs qui varient beaucoup accentue davantage les effets des fluctuations. Pour contourner ce problème, la méthode consiste à tracer la courbe donnant l'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la déformation longitudinale. Lorsque la déformation longitudinale tend vers l'infini, cette courbe tend vers une droite asymptotique qui coupe l'axe des ordonnées à la valeur du coefficient de Poisson (Fig. 2.5), ainsi estimé pour de petites déformations. La pente de cette asymptote est liée à la mobilité du système. Pour des systèmes peu mobiles, comme la silice, l'asymptote reste horizontale quelle que soit la température. Au contraire, pour des systèmes plus mobiles, comme la matrice polymère, la pente de cette asymptote augmente avec la température. Derrière cela se cachent sûrement des phénomènes de viscosité du matériau et des effets liés à l'aspect dynamique des simulations de DM ; ces points restent à éclaircir dans l'optique de la confrontation entre

DM et MMC. A 100 K, la matrice a un coefficient de Poisson ν_3 de 0.42 ± 0,01(respectivement 0,42, 0,43 et 0,42 dans les trois directions).

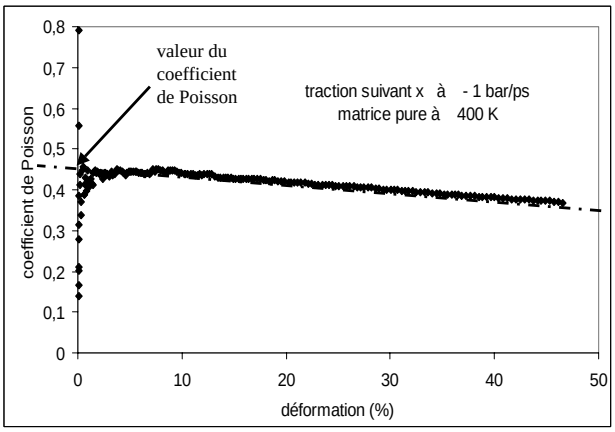


FIG. 2.5 – *Méthode de détermination du coefficient de Poisson.*

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont déterminés pour des sollicitations suivant les trois axes de la boîte. A défaut de vérifier la stricte isotropie du système simulé, cela permet, d'une part de vérifier la symétrie cubique, et, d'autre part, d'obtenir un ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure. Cette incertitude regroupe en particulier les incertitudes dues :

- aux fluctuations de la DM ;
- aux incertitudes lors du dépouillement ;
- au non respect de l'isotropie.

Pour le module de cisaillement, on simule un cisaillement alternativement dans les trois plans de la boîte en appliquant 1 ns NPT à 100 K avec $\dot{P}_{reqij} = 1$ bar.ps^{-1} pour le cisaillement dans le plan $\{\overrightarrow{i}, \overrightarrow{j}\}$. Par exemple, pour du cisaillement suivant le plan $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$, l'état final se caractérise par $P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = 5000$ bars et $P_{xy} = 1000$ bars, les deux dernières composantes hors-plan étant nulles. On trace la courbe P_{xy} en fonction de $2\varepsilon_{xy}$ et, pour rester dans le cadre des petites déformations, le module de cisaillement est déterminé en calculant la pente entre 0 et 1 % de déformation à l'aide d'une régression linéaire. Le fait de confronter les résultats dans les trois plans permet cette fois encore d'avoir une estimation de l'incertitude sur les mesures et sur l'isotropie du matériau. Pour la matrice, le module de cisaillement moyen μ_3 est égal à 0,6 ± 0,1 GPa. Dans les plans $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$, $\{\overrightarrow{y}, \overrightarrow{z}\}$ et $\{\overrightarrow{z}, \overrightarrow{x}\}$ il est respectivement de 0,61 GPa, 0,63 GPa et 0,52 GPa. Malgré une différence marquée dans le plan $\{\vec{z},\vec{x}\}$, l'incertitude reste faible.

Du point de vue des valeurs moyennes (Tab. 2.3), elles vérifient bien les relations de l'élasticité linéaire isotrope (les différentes relations sont fournies à l'annexe B). Par exemple, si on considère les valeurs de k_3 et μ_3 comme valeurs de référence et que l'on calcule le module de Young E_{3f} et le coefficient de Poisson ν_{3f} à partir des formules, $E_{3f} = \frac{9k_3\mu_3}{3k_3+\mu_3}$ et $\nu_{3f} = \frac{3k_3-2\mu_3}{2(3k_3+\mu_3)}$, E_{3f} vaut 1,72 GPa et ν_{3f} vaut 0,43 (au lieu de 1,7 GPa et 0,42 respectivement pour E_3 et ν_3). Les écarts relatifs sont donc inférieurs à 10 %, ce qui est tout à fait acceptable. Quelle que soit la formule considérée, l'écart relatif, défini

	Modules élastiques de la matrice à 100 K
k_3	4,2 ± 0,5 GPa
μ_3	0,6 ± 0,1 GPa
E_3	1,7 ± 0,1 GPa
ν_3	0,42 ± 0,01

TAB. 2.3 – *Valeurs des différents modules élastiques de la matrice à 100 K.*

comme le ratio entre l'amplitude de dispersion de la grandeur et la valeur moyenne de cette grandeur, reste de l'ordre de quelques pourcents.

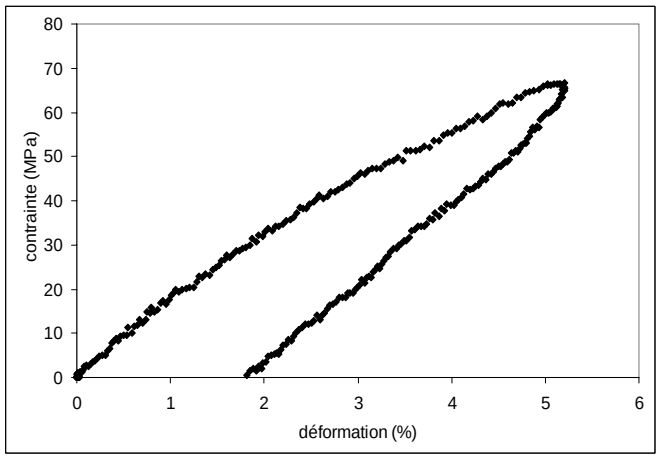


FIG. 2.6 – *Essai de charge-décharge sur la matrice (traction suivant $\vec{x}$ à 1 bar.ps^{-1}).*

A 100 K, on peut considérer que le matériau a un comportement proche de l'élasticité linéaire isotrope. Ceci se confirme par la relativement faible ouverture des boucles de charge-décharge en traction (Fig. 2.6). Ceci est rassurant car c'est ce qui est souhaitable pour vérifier les hypothèses de l'approche micromécanique. De plus les valeurs des modules sont d'un bon ordre de grandeur pour un polymère.

A forte température, en fait au dessus de la transition vitreuse (paragraphe 2.2), la boîte se déforme très vite en traction ce qui fait qu'il est impossible de déterminer un module de Young. Le problème se pose de la même façon pour le module de cisaillement. En revanche, la méthode asymptotique pour la détermination du coefficient de Poisson permet de s'affranchir de ce problème. Concernant la compression, des fluctuations existent toujours, mais elles sont moins marquées que pour la traction et le cisaillement. Pour contourner ces problèmes de fluctuations, et compte tenu du fait que la courbure des courbes masse volumique vs. pression est très faible, à plus forte température on effectue la régréssion linéaire entre 5000 et 6000 bars pour déterminer la pente et la densité est calculée en faisant la moyenne sur le domaine [5000 ;6000] bars. Cette définition est discutable, mais il s'agit avant tout d'avoir un ordre de grandeur du module de compressibilité à plus haute température. Pour pouvoir effectuer la confrontation entre les différents systèmes, c'est toujours cette définition qui est utilisée à haute température (autre que 100 K, car comme cela est précisé par la suite, la transition vitreuse des différents systèmes est

autour de 200 K, on est donc très rapidement confronté aux problèmes de fluctuations). Par conséquent, par la suite, lorsque le comportement mécanique sera étudié au dessus de la transition vitreuse, il le sera toujours par l'intermédiaire du module de compressibilité et du coefficient de Poisson. Ce point sera abordé plus en détail lors de l'étude de l'effet de taille des particules sur les propriétés mécaniques (chapitre 4).

L'influence de la longueur des chaînes

Pour étudier l'influence de la longueur des chaînes sur le comportement mécanique de la matrice pure, parallèlement aux essais simulés sur la boîte de 30×1000 sites CH_2, des essais identiques ont été réalisés sur une boîte de matrice pure avec une seule chaîne de 30000 atomes (1×30000 sites CH_2). La procédure de relaxation appliquée aux deux systèmes est identique, il s'agit de celle décrite précédemment et utilisée pour le système de 30×1000 sites CH_2.

Concernant la répartition entre les différentes conformations (trans, G^- et G^+) lors de la configuration initiale il n'apparaît aucune influence de la longueur des chaînes sur les pourcentages respectifs des trois conformations. En effet, pour les deux systèmes (30×1000 et 1×30000), la conformation trans est présente à 72,6 % alors que les conformations G^- et G^+ se partagent le reste (13,7 % chacune).

Concernant la masse volumique de la matrice à la fin du traitement thermique et de la relaxation, elle est de 762,0 $\pm$ 0,1 kg.m^{-3} pour le système avec une seule chaîne de 30000 sites CH_2, respectivement 767,3 $\pm$ 0,1 kg.m^{-3} pour le système de 30 chaînes de 1000 sites. Il n'y a donc pas d'influence significative de la longueur des chaînes sur la masse volumique du polymère.

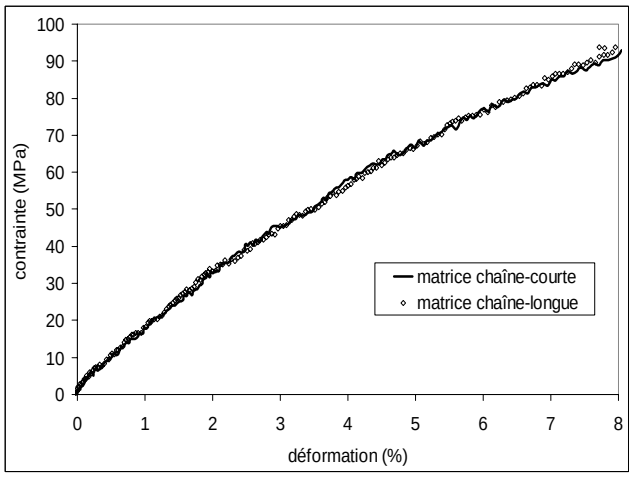


FIG. 2.7 – *Influence de la longueur des chaînes sur le comportement mécanique de la matrice (traction suivant $\vec{y}$ à 1 bar.ps^{-1}).*

La longueur de chaînes n'a pas non plus d'influence réellement significative sur les valeurs des modules (Fig. 2.7). La confrontation est effectuée sur les modules de Young et de cisaillement car c'est sur ces valeurs que l'incertitude et la sensibilité sont les plus grandes. Pour le système avec une seule chaîne, les modules de Young et de cisaillement moyens sont de 1,8 $\pm$ 0,1 GPa et de 0,6 $\pm$ 0,1 GPa, alors qu'ils sont respectivement de

1,7 ± 0,1 GPa et 0,6 ± 0,1 GPa pour le système avec les chaînes plus courtes. Le détail de la comparaison des différentes valeurs, suivant les trois directions de traction et dans les trois plans de cisaillement, est fourni dans le tableau 2.4.

	système 30×1000	système 1×30000
E_3 (GPa)	axe $\overrightarrow{x}$: 1,80	1,83
	axe $\overrightarrow{y}$: 1,66	1,70
	axe $\overrightarrow{z}$: 1,73	1,73
μ_3 (GPa)	plan $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$: 0,58	0,52
	plan $\{\overrightarrow{y}, \overrightarrow{z}\}$: 0,64	0,56
	plan $\{\overrightarrow{z}, \overrightarrow{x}\}$: 0,58	0,61

TAB. 2.4 – *Influence de la longueur des chaînes.*

Pour le modèle de polymère amorphe utilisé, la longueur de chaînes n'a pas d'influence sur le comportement global de la matrice pure. Le choix de chaînes de 1000 sites CH_2, judicieux en terme d'adaptabilité de la modélisation, se révèle de plus sans conséquence sur les résultats des simulations, au moins pour les vitesses de chargement imposées.

2.1.2 La silice

Après la matrice polymère, on considère à présent le cas de la phase inclusionnaire composée d'une silice amorphe.

La préparation de la Silice

Dans le cadre de cette étude, le modèle de silice utilisé doit être relativement complexe. En effet, la volonté de comprendre l'effet de taille des particules sur le comportement mécanique global des nanocomposites nécessite, pour pouvoir justifier d'une taille absolue des nanoparticules, l'introduction dans le modèle de silice considéré d'une longueur caractéristique de cette dernière. Pour cela le modèle de silice utilisé est un modèle atomistique, à savoir que le système est représenté à l'échelle des atomes et des distances inter-atomiques. La silice SiO_2 étant constituée d'atomes de silicium (Si) et d'oxygène (O), la longueur de la liaison silicium-oxygène apparaît donc naturellement comme une longueur caractéristique de notre système. Les masses molaires respectives du silicium et de l'oxygène sont de 28,08600 g/mol et 15,99940 g/mol.

Si on veut avoir toutes les chances d'obtenir un matériau au comportement isotrope, il est préférable de partir d'une structure amorphe. Ceci est plus délicat à mettre en œuvre qu'une silice à structure cristalline mais, en contrepartie, la structure amorphe a l'énorme avantage d'empêcher l'apparition de modes propres de déformation de la silice lors des simulations.

Pour satisfaire à ces exigences, on applique la méthode définie par Van Beest, Kramer et Van Santen [88] permettant de générer un milieu solide amorphe. Le système de départ est constitué d'atomes de silicium et d'oxygène n'interagissant entre eux qu'au travers des interactions à distance (Van der Waals et Coulomb). L'interaction de Van der Waals est représentée par un potentiel de Buckingham dont les valeurs des paramètres sont fournies dans le tableau 2.5. Pour l'interaction de Coulomb, la charge du silicium est

$q_{Si} = 2,4e$ et celle de l'oxygène $q_O = -1,2e$, avec e la charge élementaire du proton ($e = 1,6\,10^{-19} eV$). La neutralité du système est donc respectée. Comme il n'y a aucune liaison entre les atomes, au cours des simulations ces derniers se déplacent librement. La structure obtenue est complètement amorphe.

interaction	A (eV)	B (Å)	C (eV/Å^6)
$Si - Si$	0,0	0,0657	0,0
$Si - O$	18003,7572	0,205204	133,5381
$O - O$	1388,7730	0,362319	175,0

TAB. 2.5 – *Valeurs des paramètres des potentiels de Buckingham utilisés pour les interactions au sein de la silice atomique.*

Cependant ce modèle de silice amorphe est très coûteux en temps de calcul. Les interactions de Coulomb et de Van der Waals nécessitent la prise en compte de nombreux voisins pour chaque atome considéré ; le calcul de la sommation d'Ewald se révèle particulièrement lent. Les différents paramètres des simulations sont fournis dans l'annexe C. Un modèle aussi sophistiqué n'est pas efficace dans cette étude car on souhaite juste avoir des inclusions isotropes dont les modules élastiques sont représentatifs de ceux de la silice.

La seconde étape de préparation de la silice consiste donc à remplacer toutes les interactions à distance par des liaisons entre les atomes. Cette fois, le système de silice devient une molécule. Les liaisons sont gouvernées par des potentiels harmoniques (paragraphe 1.3) dont la position d'équilibre est $b_0 = 0,16246$ nm dans le cas de la distance $Si - O$, $\theta_{01} = 109,5\ ^\circ$ pour l'angle de valence $O - Si - O$ et $\theta_{02} = 145\ ^\circ$ pour l'angle de valence $Si - O - Si$. Le choix des paramètres $k_b = 800 kg.s^{-2}$, $k_{\theta_1} = 600 kJ.mol^{-1}$ et $k_{\theta_2} = 400 kJ.mol^{-1}$ permet d'assurer la rigidité du système. Ce choix est effectué en tatonnant pour que d'une part les propriétés mécaniques soient conformes à celles attendues pour de la silice et que, d'autre part la structure amorphe soit conservée lors du passage de la structure atomique à la structure moléculaire.

La vérification de la conservation de la structure amorphe se fait via la confrontation des distributions des distances inter-atomiques et des angles de valence pour les systèmes atomique et moléculaire (Fig. 2.8 et Fig. 2.9). La bonne superposition des différentes distributions assure que la structure est presque identique pour les deux systèmes.

Pour la relaxation du système de silice, on simule dans un premier temps 60 ps NVT à 100 K, puis on simule 100 ps NPT à 100 K et 5000 bars isotropes. Cela permet de créer la configuration de référence de notre silice qui, par la suite, sert de point de départ pour la caractérisation mécanique. Pour le modèle de silice, contrairement à la matrice polymère, l'histoire thermique n'a pas d'influence, c'est pour cette raison que la procédure est simplifée pour ne garder que le strict nécessaire en ce qui concerne les étapes de la relaxation. Il s'agit uniquement d'amener le système aux conditions de référence dans l'optique de l'assemblage avec la matrice. On obtient une boîte de silice dont la taille est $7,40 \times 7,38 \times 7,49$ nm^3, contenant 30375 atomes (10125 Si et 20250 O), et ayant une masse volumique de 2518,6 $\pm$ 0,1 kg.m^{-3}.

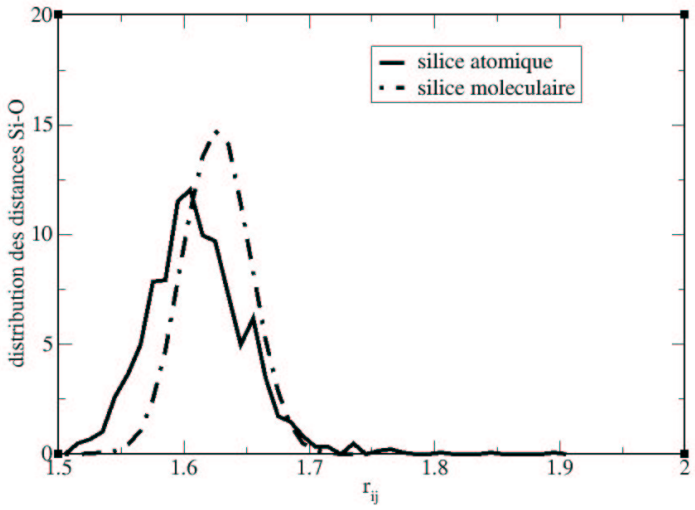


FIG. 2.8 – *Distributions des longueurs des liaisons entre les atomes au sein de la silice (Å). Confrontation entre les silices atomique et moléculaire.*

Le comportement mécanique de la Silice

L'étude du comportement mécanique de la silice s'effectue sur la boîte de silice précédemment décrite car le nombre d'atomes considérés est suffisamment important pour atténuer les incertitudes dues aux fluctuations des grandeurs internes du système lors des simulations. De plus cette boîte n'est pas trop coûteuse en heures de calcul.

Dans un souci de confrontation entre les différents systèmes étudiés (matrice pure, silice, nanocomposites), les essais mécaniques sont toujours simulés suivant les mêmes procédures. Ces procédures ont été décrites lors de l'étude du comportement mécanique de la matrice pure (paragraphe 2.1.1). Sauf mention contraire, ce sont celles appliquées tout au long de cette étude.

Dans le cas de la silice, contrairement au polymère, le système est très rigide et les atomes sont peu mobiles. Par conséquent il y a très peu de phénomènes de relaxation et il est donc possible d'appliquer des échelons de sollicitation. Du point de vue du calcul des valeurs moyennes, il est plus rigoureux d'effectuer cette opération sur un palier plutôt que sur une rampe. Il est donc préférable, pour le calcul de la masse volumique moyenne, et donc du module de compressibilité, d'appliquer des échelons de pression. Pour simuler l'essai de compression, on applique successivement trois paliers de pression isotrope à 5000 bars, 6000 bars, puis 4000 bars de 100 ps NPT à 100 K. A chaque changement de palier, les grandeurs internes se stabilisent en quelques picosecondes et on effectue la moyenne sur les 50 dernières picosecondes de chaque palier. Le module de compressibilité k est donné par la formule $k = \rho_{5000}\frac{P_{6000}-P_{4000}}{\rho_{6000}-\rho_{4000}}$ avec ρ_{P_S} la masse volumique moyenne sur le palier à la pression P_S, et P_{P_S} la pression moyenne sur le palier. P_S représente la valeur de la pression requise et non la valeur moyenne calculée qui est legèrement différente. Avec cette méthode, on obtient pour la silice un module de compressibilité k_1 de 31,8 $\pm$ 0,5 GPa.

A priori la silice étant très rigide, le taux de chargement ne doit pas influencer les valeurs des différents modules. Les essais de traction et de cisaillement sont donc réalisés

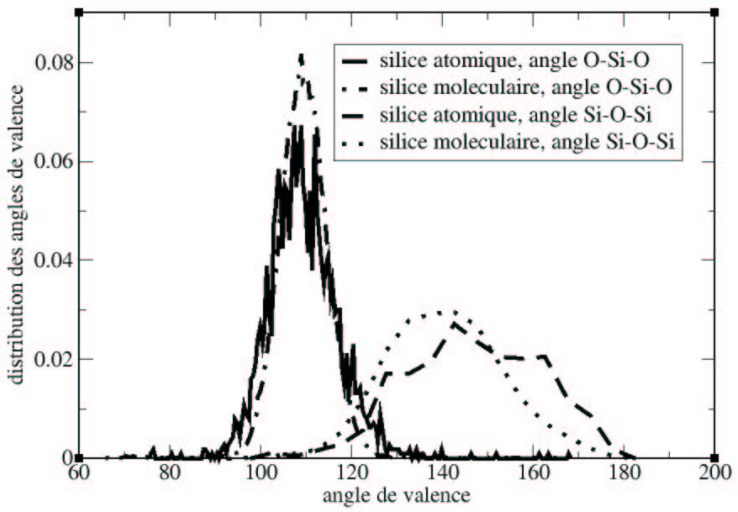


FIG. 2.9 – *Distributions des angles de valence entre les atomes au sein de la silice (°). Confrontation entre les silices atomique et moléculaire.*

avec un taux de chargement de 10 bar.ps^{-1}. La grande rigidité de la silice s'observe nettement sur les courbes contrainte-déformation (Fig. 2.10) qui mettent en avant de très faibles déformations malgré une amplitude de sollicitation de 100 MPa. Les valeurs moyennes obtenues pour le module de Young E_1, le coefficient de Poisson ν_1 et le module de cisaillement μ_1 sont respectivement de 60 ± 5 GPa, 0,19 ± 0,01 et 27.0 ± 1 GPa. Le détail des valeurs suivant les différents axes de traction et dans les différents plans de cisaillement est fourni dans le tableau 2.6.

taux de chargement	10 bar.ps^{-1}	1 bar.ps^{-1}
E_1 (GPa)	axe $\overrightarrow{x}$: 60,74	65,89
	axe $\overrightarrow{y}$: 55,25	57,60
	axe $\overrightarrow{z}$: 65,49	67,62
μ_1 (GPa)	plan $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$: 26,32	
	plan $\{\overrightarrow{y}, \overrightarrow{z}\}$: 26,30	
	plan $\{\overrightarrow{z}, \overrightarrow{x}\}$: 28,24	

TAB. 2.6 – *Modules de la silice à 100 K.*

En regardant dans le détail, on note que l'isotropie est relativement bien vérifiée, même si l'écart relatif dans le cas du module de Young peut atteindre presque 17 %. En fait, la silice est plus rigide que le polymère, elle se déforme donc très peu, ce qui implique que les incertitudes dues aux fluctuations sont relativement plus grandes que pour la matrice.

Concernant l'influence du taux de chargement sur les valeurs des modules, l'hypothèse d'indépendance est vérifée en simulant des essais de traction suivant les trois axes de la boîte à 1 bar.ps^{-1}. Avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1} le module moyen est estimé à 64 ± 5 GPa, alors qu'il est de 60 ± 5 GPa à 10 bar.ps^{-1} (le détail suivant les différents axes de traction est fourni dans le tableau 2.6). A posteriori, cette hypothèse est bien vérifiée. Par la suite, sont pris pour modules de la silice les modules déterminés pour un

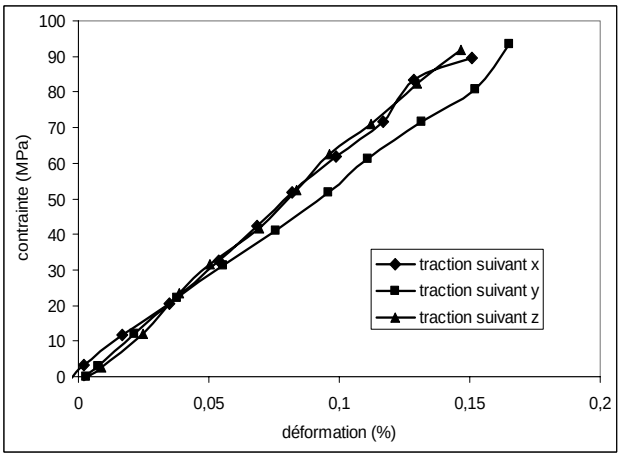


FIG. 2.10 – *Essais de traction sur la silice (chargement à 10 bar.ps^{-1}).*

taux de chargement de 10 bar.ps^{-1}, à savoir :

- module de compressibilité de la silice $k_1 = 31,8 \pm 0,5$ GPa ;
- module de Young de la silice $E_1 = 60 \pm 5$ GPa ;
- coefficient de Poisson de la silice $\nu_1 = 0,19 \pm 0,01$;
- module de cisaillement de la silice $\mu_1 = 27 \pm 1$ GPa.

Ces valeurs, réalistes pour de la silice, vérifient bien les relations de l'élasticité linéaire isotrope entre les différents modules. Par exemple en prenant k_1 et μ_1 comme valeurs de référence, on obtient 63,0 GPa pour E_{1f} et 0,17 pour ν_{1f}. Ceci est très proche des valeurs fournies pour E_1 et ν_1.

A 100 K le système de silice amorphe modélisé a bien le comportement mécanique souhaité, à savoir élastique linéaire isotrope.

2.1.3 L'assemblage des nanocomposites

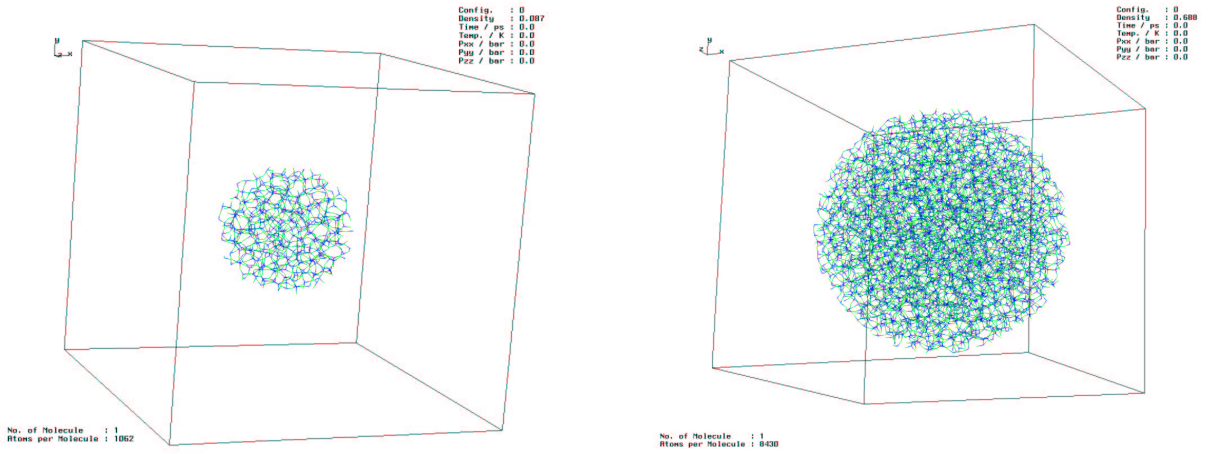
Une fois la préparation et la caractérisation de chacune des phases constitutives des nanocomposites effectuées, le regard est porté vers les méthodes d'assemblage et de préparation des différents nanocomposites qui sont étudiés par la suite.

La découpe des inclusions

La méthode utilisée pour découper les inclusions sphériques est assez simple. A partir du centre de la boîte de silice, on définit une sphère dont le rayon est égal au rayon de l'inclusion souhaité, et pouvant s'inscrire dans la cellule de silice. Tous les atomes en dehors de cette sphère sont donc exclus et les liaisons avec des atomes à l'intérieur de la sphère sont cassées. Cette méthode un peu brutale a l'avantage d'être très facile à mettre en œuvre mais, en contrepartie, on observe l'apparition de chaînes pendantes de type $Si - O - Si - O - Si$ en surface de la nanoparticule ainsi découpée. Ces chaînes, très mobiles, ne sont pas gênantes pour l'étude du comportement mécanique. En revanche, elles perturbent l'étude de la mobilité des chaînes de polymères près de la nanoparticule.

Pour supprimer ces chaînes, la méthode consiste à introduire une seconde étape lors de

la découpe. Cette étape a pour objectif de réarranger les liaisons entre les atomes Si et O en surface. On différencie les atomes du cœur, qui ne sont pas perturbées par la découpe, des atomes de l'écorce qui vont subir un réarrangement des liaisons. L'épaisseur de cette coquille est prise égale à 9 nm. Cette méthode est couramment utilisée dans le cas de la prise en compte de groupements silanols [6, 23, 55] ou d'eau [14, 39, 50] en surface des particules de silice. Dans le cadre de cette étude, on conserve juste la différenciation entre les atomes du cœur et ceux de l'écorce pour pouvoir opérer un réarrangement des atomes en surface de la particule et ainsi suprimer les chaînes pendantes. De plus amples détails sur la méthode de découpe des inclusions sont fournis dans l'annexe D.



a) b)

FIG. 2.11 – *a) Inclusion de 1,5 nm de rayon. b) Inclusion de 3 nm de rayon.*

La boîte de silice de dimensions $7,40 \times 7,38 \times 7,49\, nm^3$ permet la découpe des inclusions de 1,5 nm et 3 nm de rayon (Figs. 2.11a et 2.11b). En revanche, une boîte plus grande est nécessaire pour la découpe de l'inclusion de 6 nm de rayon. En fait, en raison des temps de calcul, il n'est pas envisageable de travailler sur une boîte de silice atomique aussi grande. Pour contourner ce problème, la méthode la plus efficace consiste à dupliquer la boîte précédente deux fois dans chaque direction de l'espace. La nouvelle boîte fait alors $14,80 \times 14,76 \times 14,96\, nm^3$. Pour décorréler légèrement les différentes images de la boîte de départ entre elles on simule 100 ps NPT à 100 K et 5000 bars isotropes. Ensuite, on peut venir découper l'inclusion de 6 nm de rayon (Fig. 2.12). On peut voir sur les images que 1,5 nm semble être une dimension limite pour le rayon de la nanoparticule si on veut conserver la sphéricité.

La composition des différentes inclusions est précisée dans le tableau 2.7.

rayon de l'inclusion (nm)	1,5	3	6
nombre d'atomes de Si	277	2482	21154
nombre d'atomes d'O	649	5374	44027

TAB. 2.7 – *Les différentes nanoparticules découpées.*

A chaque fois, il y a un peu plus du double d'atomes d'oxygène que d'atomes de silicium. Cela vient du réarrangement des liaisons en surface entre les atomes d'O et

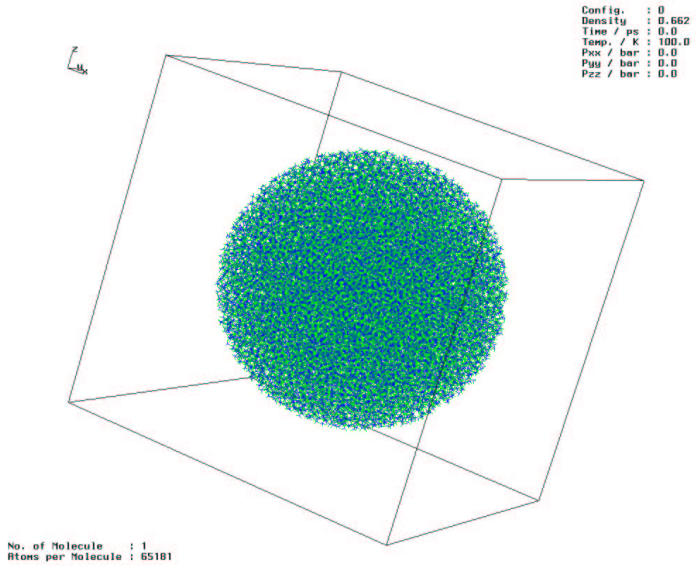


FIG. 2.12 – *Inclusion de 6 nm de rayon.*

ceux de Si. Néanmoins, ceci n'est pas grave, car le modèle de silice moléculaire n'a plus aucune interaction à distance entre les atomes, donc plus d'interaction de Coulomb. Par conséquent, il n'y a pas de problème de neutralité électrique à respecter pour la particule.

Les phases de gonflement et d'assemblage

La procédure de préparation des nanocomposites, déjà utilisée par Brown *et al.* [24], se déroule en trois temps (Fig. 2.13). On prend d'une part la boîte de matrice et, d'autre part, la boîte contenant l'inclusion que l'on veut assembler.

La première étape consiste à effectuer le gonflement de la boîte de matrice d'un volume équivalent à celui de l'inclusion que l'on veut insérer. Pour cela on calcule à l'avance les dimensions que la boîte devra avoir après gonflement et dans un fichier on met les nouvelles composantes du tenseur $\boldsymbol{h}$ (paragraphe 1.3). On fait tourner le code *gmq* avec une option particulière permettant d'amener progressivement les valeurs des composantes de $\boldsymbol{h}$ aux nouvelles valeurs souhaitées. Il ne suffit que de 10 ps de simulations pour effectuer cette phase de gonflement.

La deuxième étape est l'étape de création de la cavité. Pour cela on introduit au centre de la boîte de matrice un potentiel répulsif de la forme $\Phi_{cav}(\overrightarrow{r_i}) = \frac{1}{2}k_{cav}(\|\overrightarrow{r_i} - \overrightarrow{r_0}\| - r_{cav})^2$, avec $\overrightarrow{r_i}$ le vecteur position de l'atome i et $\overrightarrow{r_0}$ le vecteur position du centre de la cavité (lorsque la cavité est créée au centre de la boîte, il s'agit du vecteur nul). Le paramètre k_{cav} définit la constante de force du potentiel et sa valeur la plus couramment utilisée est de 50 $kg.s^{-2}$. La grandeur r_{cav} représente le rayon instantané de la cavité, c'est une grandeur dynamique qui évolue au cours de la phase de création de la cavité jusquà la valeur finale R_{fcav}, et dont la valeur initiale est 0 nm. Son évolution est gérée par la vitesse de création de la cavité $\dot{r}_{cav}$. Du point de vue de la simulation, c'est aussi une option particulière dans le code *gmq* qui gère l'opération de création de la cavité. la durée de cette simulation dépend de la taille finale de la cavité et de la vitesse de création de cette cavité. Dans le but de ne pas trop perturber les chaînes de polymère lors de la création de la cavité,

la valeur choisie pour la vitesse de création de la cavité est $\dot{r}_{cav} = 0,1$ nm/ps. Pour qu'il n'y ait pas contact entre les atomes de la silice et ceux des chaînes de polymères lors de l'ajout de la nanoparticule, ceci afin d'éviter des énergies internes trop élevées, il faut toujours prévoir une valeur de R_{fcav} légèrement supérieure à celle de R_{inc}. Dans le cas des systèmes considérés, une différence de 0,2 nm est idéale. Pour l'inclusion de 1,5 nm de rayon, il faut donc une cavité de 1,7 nm de rayon ce qui nécessite 50 ps de simulations. Il faut prévoir plus de temps de simulation que celui nécessaire à la création de la cavité en elle-même car il faut laisser le temps au système de se stabiliser par la suite. Pour les inclusions de 3 nm et 6 nm de rayon, des cavités de 3,2 nm et 6,2 nm de rayon sont nécessaires, soit respectivement 100 ps et 150 ps de simulations. Une fois la cavité créée, on retire le potentiel répulsif Φ_{cav}.

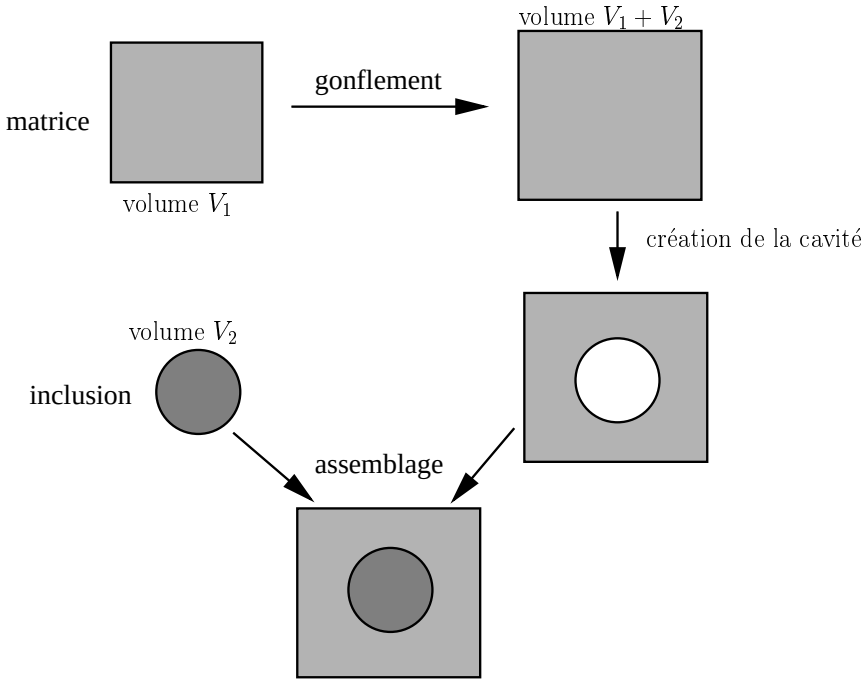


FIG. 2.13 – *Principe de l'assemblage des nanocomposites.*

La phase de gonflement s'accompagne d'une chute de masse volumique qui est d'autant plus importante que le volume de l'inclusion que l'on veut introduire est grand. Cependant, ceci n'a pas d'importance car lors de la phase de création de la cavité, les chaînes sont chassées d'un volume équivalent à celui du gonflement. Par conséquent, dans le volume occupé par la matrice, on retrouve la masse volumique initiale du polymère.

La dernière phase consiste à introduire la particule dans la cavité et à prendre en compte les interactions entre l'inclusion et la matrice. L'introduction de la nanoparticule ne représente aucune difficulté car il suffit de placer le centre de la particule au centre de la cavité (qui est le même que celui de la boîte de matrice). L'introduction des interactions entre la particule et la matrice se fait au travers de la prise en compte d'interactions à distance entre les atomes de la particule et ceux de la matrice. Dans le cas des particules de silice, il y a un peu plus du double d'atomes d'oxygène que de silicium, on observe alors une couche superficielle d'atomes d'oxygène en surface de l'inclusion (Fig. 2.14). Par conséquent, pour simplifier le modèle et gagner en temps de calcul, on ne prend en

compte que l'interaction $O - CH_2$ au travers d'une interaction de Van der Waals gérée par un potentiel WCA. Les paramètres de ce potentiel sont définis à partir d'une règle de combinaison classiquement utilisée en DM, $\epsilon^{O-CH_2}/k_B = \sqrt{\epsilon^{O-O} \times \epsilon^{CH_2-CH_2}}/k_B = 64,8062$ K (avec k_B la constante de Boltzmann) et $r_{LJ}^{O-CH_2} = \frac{r_{LJ}^{O-O} + r_{LJ}^{CH_2-CH_2}}{2} = 0,309805$ nm. L'interaction entre l'inclusion et la matrice est donc purement répulsive.

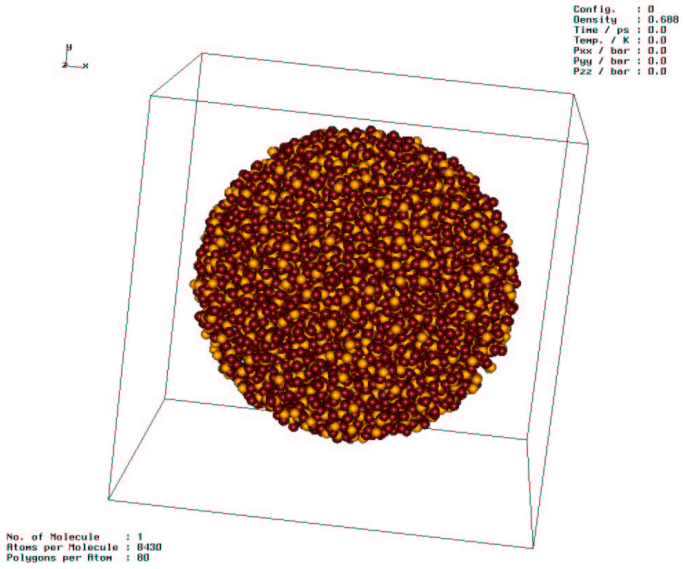


FIG. 2.14 – *Représentation de l'inclusion de 3 nm de rayon avec ses atomes (O en rouge et Si en jaune).*

Après assemblage, la procédure utilisée pour relaxer les nanocomposites est la même pour tous les systèmes étudiés, ceci dans le souci que l'histoire thermique du polymère soit toujours la même pour pouvoir confronter les résultats. Cette procédure de relaxation se compose de 20 ps NVT à 100 K pour bien stabiliser la température du système, de 200 ps NPT à 100 K et 5000 bars isotropes pour redéfinir l'état de référence, de 100 ps NVT à 1000 K pour appliquer le traitement thermique, puis de 100 ps NVT à 100 K pour retourner à la température de référence. Pour finir le système est relaxé dans son état de référence en simulant 2 ns NPT à 100 K et 5000 bars iotropes.

Récapitulatif des différents systèmes étudiés

La fraction volumique d'inclusions f_1 des différents systèmes est, soit de 4,44 %, soit de 27,12 %. Ce paramètre n'est pas un paramètre essentiel de l'étude, contrairement au rayon des particules R_{inc}, mais il permet de voir l'influence du confinement de la matrice sur la mobilité des chaînes. Les fractions volumiques étudiées sont relativement faibles car il faut que la particule soit entourée de suffisament de matrice pour que l'on puisse distinguer la matrice perturbée de la matrice pure. Les fractions volumiques sont calculées comme le rapport entre le volume de l'inclusion introduite et le volume de la boîte de matrice après gonflement. En réalité, ces valeurs sont définies avec une certaine incertitude liée aux fluctuations des dimensions de la boîte et à la rugosité des inclusions, incertitude d'autant plus faible que le système est grand.

On réalise trois nanocomposites pour lesquels la fraction volumique d'inclusions est de 4,44 %. Le premier, référencé *r1.5fv4.44* (Fig. 2.15), est un assemblage de la boîte de matrice de 10 chaînes et de l'inclusion de 1,5 nm de rayon. Le deuxième, noté *r3fv4.44*, est constitué de la boîte de matrice de 80 chaînes et de l'inclusion de 3 nm de rayon. Pour finir, le troisième système (*r6fv4.44*) réunit la boîte de matrice de 640 chaînes avec l'inclusion de 6 nm de rayon.

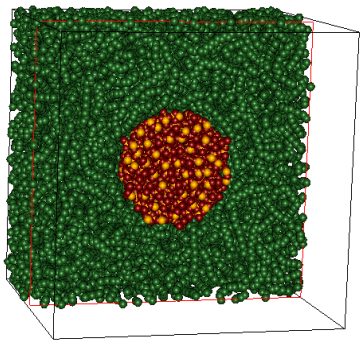


FIG. 2.15 – *Coupe du nanocomposite r1.5fv4.44, vue tout atome (O en rouge, Si en jaune, polymère en vert).*

Concernant les systèmes à plus forte fraction volumique d'inclusions, à savoir 27,12 %, deux seulement sont réalisés. Le système *r3fv27.12* réunit la boîte de matrice de 10 chaînes avec l'inclusion de 3 nm de rayon. Le second, noté *r6fv27.12*, est un assemblage de la boîte de matrice de 80 chaînes et de l'inclusion de 6 nm de rayon.

Le récapitulatif complet des systèmes étudiés est fourni dans le tableau 2.8.

Concernant la taille des systèmes que l'on peut raisonnablement simuler en DM, des systèmes avoisinant le million d'atomes comme *r6fv4.44* posent déjà certains problèmes de temps de calcul et de stockage des données.

Il ne faut pas perdre de vue que les propriétés mécaniques obtenues, pour la matrice comme pour la silice, dépendent du choix des paramètres pour les différentes interactions au sein des systèmes. Par conséquent, les valeurs présentées dans les paragraphes précedents sont le fruit de plusieurs aller-retours (en particulier pour la silice) entre les étapes de préparation et de caractérisation du système. Ceci peut expliquer en partie, en plus du nombre d'atomes considérés, le souci constant d'optimiser les temps de calcul. Pour la suite des résultats présentés dans cette étude, tout découle de ces choix antérieurs, les différents paramétrages des interactions ne sont donc plus modifés.

système	*r1.5fv4.44*	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*
nombre de chaînes	10	80	640	10	80
rayon de l'inclusion (nm)	1,5	3	6	3	6
nombre d'atomes Si	277	2482	21154	2482	21154
nombre d'atomes O	649	5374	44027	5374	44027
nombre total d'atomes	10926	87856	705181	17856	145181
dimensions de la boîte (nm)	$6{,}72 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$ $6{,}82 \pm 0{,}3\ 10^{-2}$ $6{,}76 \pm 0{,}7\ 10^{-3}$	$13{,}52 \pm 0{,}3\ 10^{-3}$ $13{,}60 \pm 0{,}5\ 10^{-3}$ $13{,}58 \pm 0{,}9\ 10^{-3}$	$27{,}18 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$ $27{,}16 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$ $27{,}12 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$	$7{,}36 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$ $7{,}32 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$ $7{,}40 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$	$14{,}70 \pm 0{,}3\ 10^{-3}$ $14{,}86 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$ $14{,}82 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$
angles de la boîte ($^\circ$)	$88{,}94 \pm 0{,}9\ 10^{-2}$ $90{,}51 \pm 0{,}1\ 10^{-1}$ $90{,}49 \pm 0{,}1\ 10^{-1}$	$89{,}59 \pm 0{,}2\ 10^{-1}$ $90{,}43 \pm 0{,}1\ 10^{-2}$ $90{,}49 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$	$89{,}90 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$ $89{,}92 \pm 0{,}2\ 10^{-2}$ $90{,}15 \pm 0{,}6\ 10^{-3}$	$89{,}31 \pm 0{,}1\ 10^{-1}$ $90{,}75 \pm 0{,}1\ 10^{-1}$ $89{,}86 \pm 0{,}2\ 10^{-1}$	$89{,}37 \pm 0{,}4\ 10^{-2}$ $90{,}19 \pm 0{,}3\ 10^{-2}$ $90{,}57 \pm 0{,}5\ 10^{-2}$
fraction volumique d'inclusions (%)	4,44	4,44	4,44	27,12	27,12

TAB. 2.8 – *Composition de la cellule de base des différentes nanocomposites étudiés.*

2.2 Transition vitreuse et mobilité des chaînes de polymère

Lorsque l'on s'intéresse aux matériaux polymères, il est indispensable de regarder vers quelle température se situe la transition vitreuse du matériau. Selon [63, 64], la transition vitreuse traduit un phénomène de relaxation structurale des chaînes de polymère due à un changement de volume. Lorsque la température augmente, le volume libre entre les chaînes augmente ainsi que leur mobilité. Au delà d'une certaine température, la température de transition vitreuse T_g, le volume libre est suffisament important pour que les chaînes puissent se relaxer, on observe alors une rupture dans le comportement du matériau. En dessous de la T_g, le polymère est à l'état vitreux, c'est à dire qu'il est relativement rigide, les chaînes sont peu mobiles et le comportement est relativement indépendant de la température. Au dessus de la transition vitreuse, le polymère se trouve dans son état caoutchoutique, caractérisé par une grande mobilité des chaînes, une perte de rigidité et une viscosité importante.

2.2.1 Transition vitreuse et nanoparticules

Quelle est la température de transition vitreuse du polymère modèle étudié ? La présence des nanoparticules influence-t-elle la valeur de T_g ? Existe-t-il un effet de taille des particules ou de fraction volumique d'inclusions sur T_g ? Voici autant de points que l'on se propose d'aborder au cours de ce paragraphe.

La détermination de la transition vitreuse

La transition vitreuse se traduit par un phénomène de relaxation et de réarrangement structural des chaînes de polymères, son effet est donc perceptible sur de nombreuses grandeurs caractérisant le comportement du matériau. Comme la transition vitreuse est liée à la notion de volume libre, l'une des grandeurs couramment étudiée pour déterminer la transition vitreuse est le volume spécifique du matériau. Dans le cas des simulations de DM, ayant directement accés à la masse volumique du système, grandeur inverse du volume spécifique, on se propose, pour déterminer la transition vitreuse, de tracer l'évolution de la masse volumique du système en fonction de la température et de regarder pour quelle zone de température a lieu le changement de pente.

Pour un système donné (matrice pure ou nanocomposite), à partir de la configuration de référence à 100 K, on effectue une montée en température jusqu'à 700 K grâce au contrôle NPT. Tout le temps de la simulation on conserve le chargement de référence en pression isotrope, soit 5000 bars. La montée en température est effectuée à $\dot{T}_{req} = 0,1$ K.ps^{-1}. Une fois à 700 K, on laisse le système se relaxer pendant 500 ps à cette température ($\dot{T}_{req} = 0$ K.ps^{-1}). Ensuite, on simule la descente en température jusqu'à 0 K ($\dot{T}_{req} = -0,1$ K.ps^{-1}). Le taux d'évolution de la température est très faible car il faut que le système soit toujours en équilibre thermique, il ne faut donc pas imposer de brusques sauts de température. De plus la valeur de T_g dépend de la vitesse de montée (ou de descente) en température. La valeur de 0,1 K.ps^{-1} retenue permet bien aux différents systèmes étudiés d'être en équilibre thermique tout au long du cycle car, malgré la température élevée et la forte mobilité des chaînes, l'évolution des grandeurs internes tout au long du plateau de 500 ps à 700 K est très faible.

Le cycle de montée et de descente en température est décrit à la figure 2.16. Il se révèle particulièrement coûteux en temps de calcul car il nécessite 13,5 ns de simulations au total.

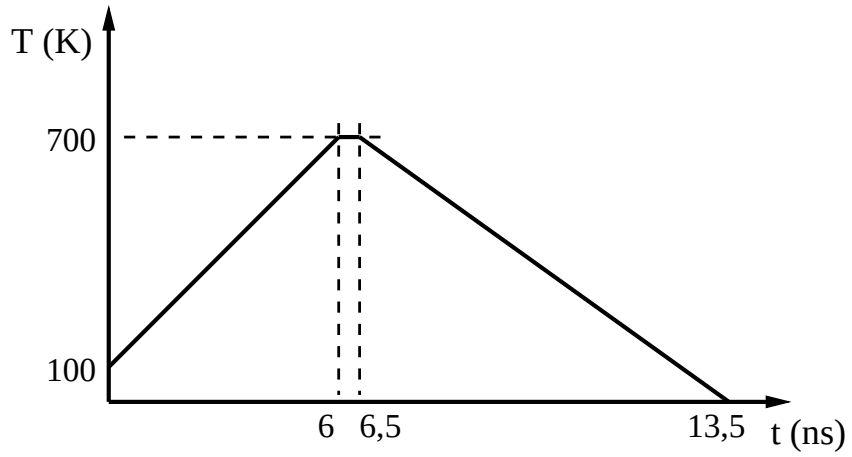


FIG. 2.16 – *Cycle de montée et de descente en température.*

Il est établi que, dans le cas des matériaux polymères, la première montée en température joue un rôle particulier sur le comportement du matériau. En effet, le premier passage au dessus de la transition vitreuse est primordial car il fait partie intégrante de l'histoire thermique du matériau. Le comportement du polymère en dessous de T_g est donc différent avant et après le premier cycle de montée et de descente en température. Ceci se vérifie sur la matrice pure en appliquant deux cycles successifs de montée et de descente en température. On voit qu'au dessus de T_g, la courbe suit toujours le même chemin ; en revanche, au dessous de T_g, les chemins empruntés lors de la première et de la seconde montée sont différents (Fig. 2.17). A partir de la première descente en température, on cycle toujours sur la même courbe, en conséquence, la température de transition vitreuse est définie comme la température pour laquelle se produit la rupture de pente lors de la descente. Cette définition permet de ne faire qu'un seul cycle de montée et de descente en température pour les autres systèmes (ceci permet un gain très important en heures de calcul).

Effets de taille et de taux de renforts

Les valeurs de la température de transition vitreuse obtenues à partir des simulations sur les différents systèmes contenant de la phase polymère (matrice pure et nanocomposites) sont fournies dans le tableau 2.9 :

système	matrice pure	*r1.5fv4.44*	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*
T_g (K)	240 ± 5	180 ± 5	185 ± 5	190 ± 5	180 ± 5	195 ± 5

TAB. 2.9 – *Valeurs de la T_g des différentes systèmes polymères étudiés.*

On observe tout d'abord une chute importante de la T_g des nanocomposites par rapport à celle de la matrice. Cette chute, de l'ordre de 50 à 60 K, a déjà été observée

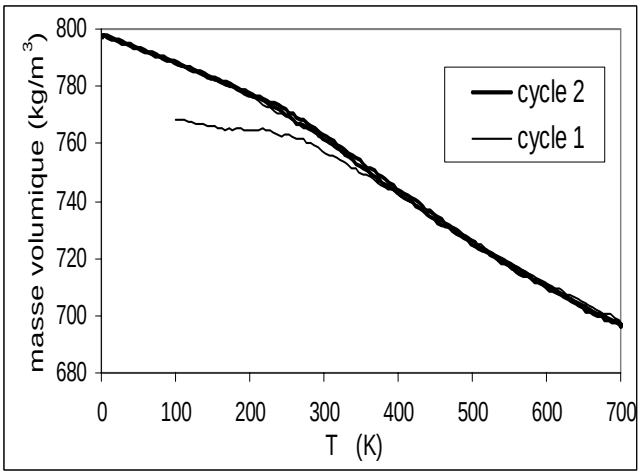


FIG. 2.17 – *Double cycle de montée et de descente en température sur la matrice pure.*

expérimentalement sur des polymères chargés [5] (l'amplitude de la chute observée était de 40 K). L'ajout de nanoparticules a donc une forte influence sur la transition vitreuse du polymère se traduisant par une chute marquée de la température de transition vitreuse.

En revanche, les résultats obtenus ne mettent en avant aucun effet de taille des particules, à fraction volumique d'inclusions donnée, sur la valeur de la température de transition vitreuse. De la même façon, pour une taille d'inclusion considérée, le taux de renfort n'a qu'un faible effet sur la valeur de la T_g.

2.2.2 Mobilité des chaînes de polymère

L'étude de la mobilité des chaînes s'effectue à 100 K, mais aussi à 400 K et 700 K. En effet, au dessus de T_g la mobilité du polymère est beaucoup plus importante, il est donc très intéressant d'aller voir ce qui se passe à ces températures. Les configurations à 400 K et 700 K sont extraites lors de la montée en température pour la détermination de la T_g. Comme la transition vitreuse a été dépassée, il n'y a pas de problème lié à l'histoire thermique. Les configurations extraites sont relaxées pendant 2 ns NPT à 400 K (ou 700 K) et 5000 bars isotropes. Ces configurations serviront de configurations de référence ultérieurement pour l'étude du comportement mécanique à plus haute température.

Du point de vue de l'analyse statistique des différentes grandeurs, les calculs sont effectués sur les 1500 dernières picosecondes du palier de 2000 ps.

Influence de la température sur la mobilité des chaînes

Si on regarde l'évolution de la moyenne du carré du déplacement $< \Delta {r_i}^2(t) >$ des atomes des chaînes de polymère, on peut analyser la mobilité du système. En effet, lorsque l'on trace la courbe $< \Delta {r_i}^2(t) >$ en fonction du temps, au bout de quelques picosecondes, on observe un régime linéaire (Fig. 2.18) dont la pente est liée au coefficient de diffusion de matière D par la relation $D = \frac{d<\Delta {r_i}^2(t)>}{6dt}$. Plus la pente de la portion linéaire est grande, plus les phénomènes de diffusion sont importants, donc plus le système est mobile. On se focalise sur la mobilité du polymère car la silice est très rigide donc, si on veut avoir une

chance d'observer des phénomènes nets, c'est vers les sites CH_2 qu'il faut se tourner.

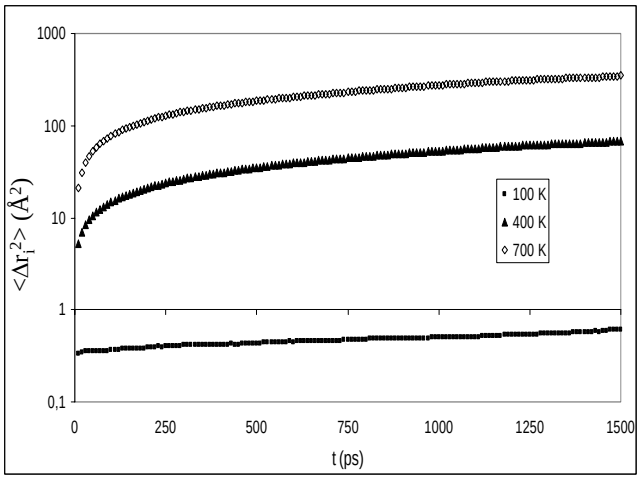


FIG. 2.18 – *Etude de la mobilité des chaînes de polymère en fonction de la température sur la matrice pure.* $< \Delta {r_i}^2(t) >$ *vs. t (échelle Log en ordonnées).*

La figure 2.18, représentant l'évolution dans la matrice pure de la moyenne du carré du déplacement $< \Delta {r_i}^2(t) >$ des sites CH_2 au cours du temps en fonction de la température, montre que les phénomènes de diffusion des atomes sont beaucoup plus importants lorsque la température augmente. Les déplacements, mais aussi le coefficient de diffusion augmentent avec la température, la mobilité du système croît donc avec la température. A 100 K, la valeur de $< \Delta {r_i}^2(t) >$ ne dépasse pas 1 Å^2 au cours des 1500 ps de simulations, le système est donc presque immobile à cette température.

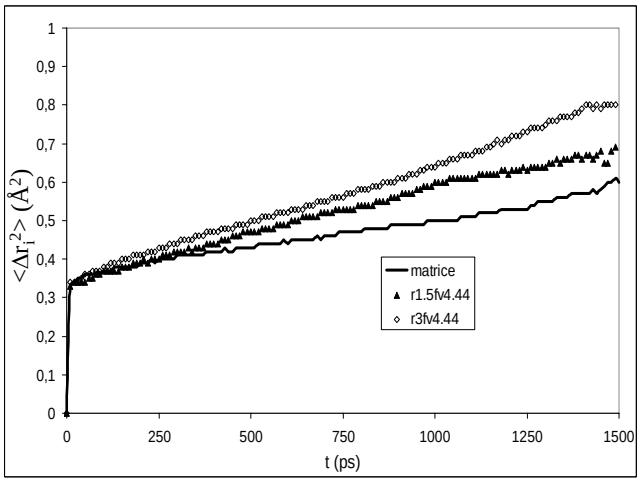


FIG. 2.19 – *Influence de la présence des nanoparticules sur la mobilité des chaînes de polymère.* $< \Delta {r_i}^2(t) >$ *vs. t à 100 K pour la matrice pure et les nanocomposites r1.5fv4.44 et r3fv4.44.*

En ce qui concerne l'influence de la présence des particules sur la mobilité des chaînes de polymère, les figures 2.19, 2.20a et 2.20b montrent que, quelque soit la température

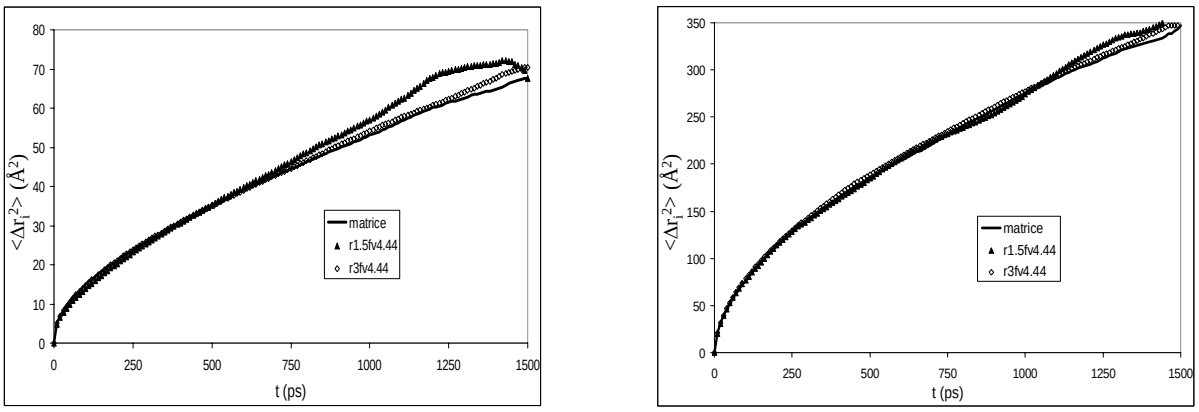


FIG. 2.20 – *Influence de la présence des nanoparticules sur la mobilité des chaînes de polymère.* $< \Delta r_i{}^2(t) >$ *vs. t pour la matrice pure et les nanocomposites r1.5fv4.44 et r3fv4.44 a) à 400 K b) à 700 K.*

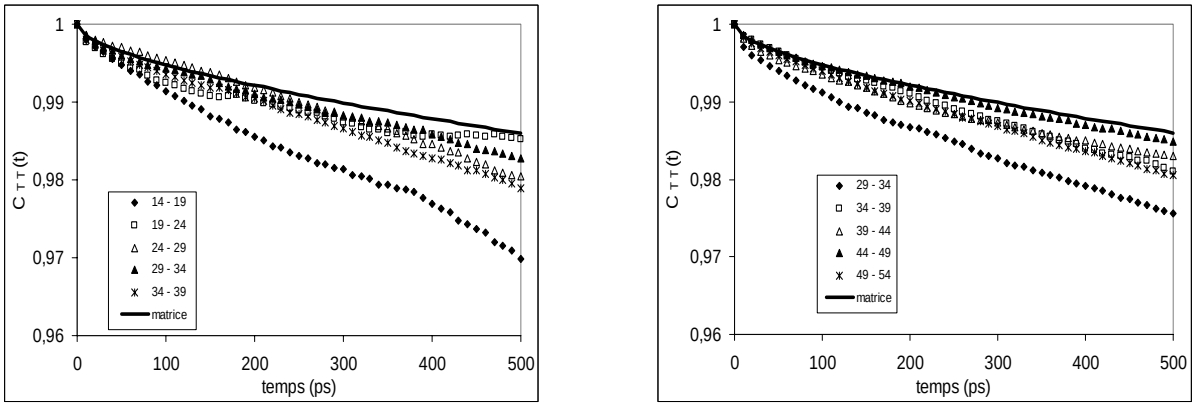
considérée, il n'y a pas de réel effet perturbateur des particules. On note une légère tendance à une augmentation de la mobilité des chaînes en présence des renforts, qui pourrait s'expliquer par un phénomène d'accommodation des chaînes. Néanmoins, la confrontation entre la matrice pure et les nanocomposites *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44* ne permet pas d'être catégorique sur l'existence d'un tel phénomène. De même, on ne peut rien affirmer quant à un eventuel effet de taille des particules sur la mobilité du polymère.

Nanoparticules et mobilité des chaînes en rotation

Après avoir regardé la mobilité globale du système, on s'intéresse plus particulièrement à la mobilité de l'interphase. Pour cela, on fait l'auto-corrélation au cours du temps du pourcentage de conformations trans, $C_{TT}(t) = \frac{R_{TT}(t)-(R_{TT}(0))^2}{R_{TT}(0)-(R_{TT}(0))^2}$. $R_{TT}(t)$ est la fonction de relaxation associée aux conversions entre les configurations gauche et trans, elle est définie par la relation $R_{TT}(t) =< H_t\{\tau_i(0)\}H_t\{\tau_i(t)\} >$ où $\tau_i(t)$ est la valeur de l'angle de torsion i à l'instant t. La fonction $H_t\{\tau_i(t)\}$, fonction caractéristique de la conformation trans, prend la valeur 1 pour $\tau_i(t) \in$[-60°;60°], 0 sinon. La corrélation est effectuée sur 500 ps.

La corrélation est réalisée dans différentes coquilles de 0,5 nm d'épaisseur en partant de la distance au centre de la boîte à partir de laquelle on observe la présence des chaînes de polymère (1,4 nm pour le système *r1.5fv4.44* et 2,9 nm pour le système *r3fv4.44*). On effectue aussi la corrélation sur la matrice pure. On observe ainsi, au travers des changements de conformations, comment évolue la mobilité des chaînes en fonction de la distance à la surface de l'inclusion. Sur les courbes, pour améliorer la lisibilité, on ne représente à chaque fois que la corrélation sur les cinq premières couches car au delà il n'y a plus d'évolution et les courbes se superposent avec celle de la matrice pure.

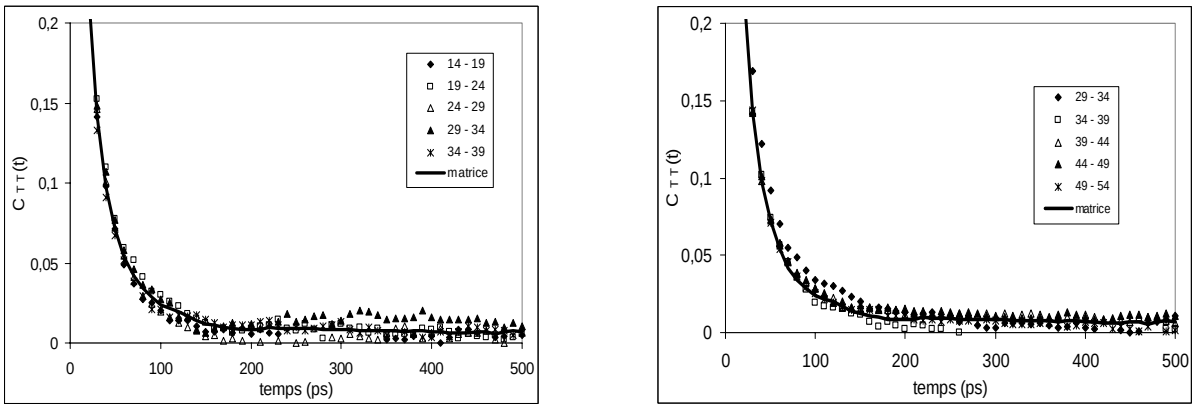
A 100 K (Fig. 2.21) l'étude de l'évolution des conformations confirme le fait que le système est très peu mobile. En effet, la valeur de $C_{TT}(t)$ n'évolue pratiquement pas au cours du temps et reste proche de 1, ce dans le cas de la matrice pure comme dans celui des composites (quelque soit la couche de matrice considérée). A cette température, il apparaît néanmoins que la mobilité en rotation des segments de chaîne dans la première coquille est plus importante, la décorrélation est plus rapide dans la couche de polymère qui entoure immédiatement l'inclusion. Lorsque l'on s'éloigne de la surface de la particule,



a) b)

FIG. 2.21 – *Evolution de C_{TT} au cours du temps dans les 5 premières couches de matrice entourant la nanoparticule à 100 K, a) système r1.5fv4.44 b) système r3fv4.44. La notation 14-19 signifie que l'on se trouve dans la couche comprise entre 14 Å et 19 Å de rayon.*

on n'observe plus d'évolution particulière de la mobilité par rapport à celle de la matrice pure. A 400 K (Fig. 2.22), cette fois-ci, même si la mobilité en rotation est beaucoup plus importante (la valeur de $C_{TT}(t)$ chute rapidement), il n'est plus possible de mettre en évidence une zone à mobilité spécifique au voisinage de la nanoparticule. Les courbes de $C_{TT}(t)$ dans les différentes coquilles se superposent à celle de la matrice.



a) b)

FIG. 2.22 – *Evolution de C_{TT} au cours du temps dans les 5 premières couches de matrice entourant la nanoparticule à 400 K, a) système r1.5fv4.44 b) système r3fv4.44. La notation 14-19 signifie que l'on se trouve dans la couche comprise entre 14 Å et 19 Å de rayon.*

A 700 K, la mobilité des chaînes est bien trop importante et la décorrélation trop rapide. Il n'est donc pas possible de faire l'analyse de l'évolution des conformations à cette température ou, alors, il aurait été nécessaire de faire l'acquisition des configurations à des intervalles de temps plus courts.

L'analyse de la mobilité en rotation des chaînes de polymère donne des résultats contraires à ceux mis en avant par les études de RMN du solide, qui mettent en évidence une zone de matrice à mobilité réduite au voisinage de l'inclusion [9, 10]. Tout se passe comme si l'augmentation de la mobilité en rotation au voisinage de l'inclusion à basse température est le moyen utilisé par les chaînes de polymère pour s'accommoder à

la présence du renfort ; à plus haute température, la mobilité naturelle du système fait que ce phénomène particulier disparait.

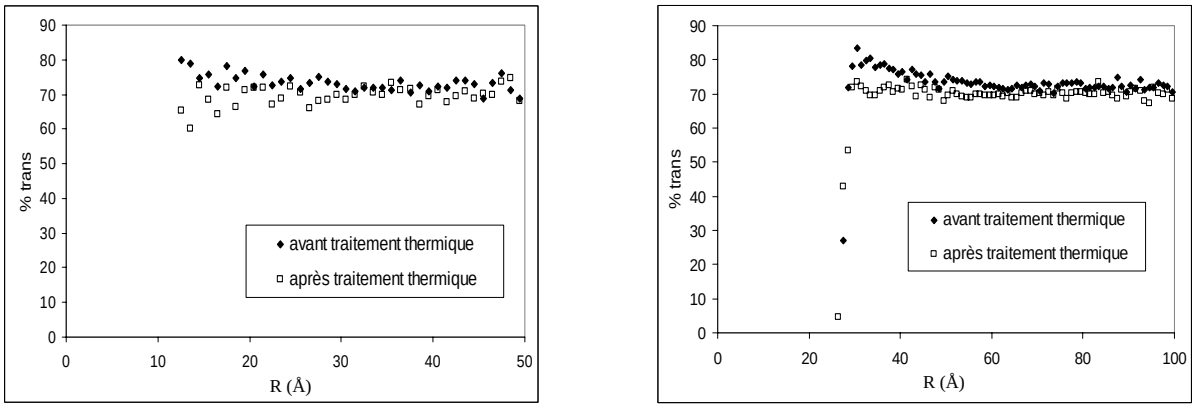


FIG. 2.23 – *Evolution du pourcentage de conformations trans en fonction de la distance au centre de la boîte a) pour le système r1.5fv4.44 b) pour le système r3fv4.44, influence du traitement thermique.*

Il faut toutefois rester prudent sur cette dernière remarque. L'analyse de l'évolution du pourcentage de conformation *trans* en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule révèle que le traitement thermique à 1000 K annihile toute perturbation du taux de conformations *trans* due à la présence des particules (Fig. 2.23). Il reste donc des points à approfondir concernant l'étude de l'évolution des taux de conformations et la compréhension de l'influence de la phase de traitement thermique sur l'évolution des conformations.

Nanoparticules et mobilité des chaînes en translation

Une alternative à l'étude de la mobilité de rotation des chaînes, est l'étude de la mobilité en translation de ces dernières. Cette fois-ci, entre deux instants séparés de 100 ps au cours des simulations, on regarde comment évolue la moyenne du carré du déplacement $< \Delta r_i^2 >$ des sites CH_2 en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule, $R - R_0$ (se référer au paragraphe 2.3 pour une définition plus précise de ce paramètre). Le calcul de la moyenne est effectué dans des coquilles de 0,5 nm d'épaisseur. On effectue cette étude sur les trois nanocomposites pour lesquels la fraction volumique d'inclusions est de 4,44 % (*r1.5fv4.44*, *r3fv4.44* et *r6fv4.44*), sur le palier de 2 ns NPT de relaxation. La figure 2.24a montre que, quelque soit le nanocomposite considéré, la mobilité en déplacement des chaînes augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface de la particule.

On observe le même phénomène à plus haute température (Fig. 2.24b). l'écart de comportement observé sur le système *r1.5fv4.44* à 100 K vient probablement du fait que ce système est de petite taille, les coquilles dans lesquelles les valeurs moyennes sont calculées contiennent donc peu d'atomes et les incertitudes sont très importantes. Il est alors préférable de se référer aux résultats observés sur les systèmes contenant davantage d'atomes. Conformement aux phénomènes mis en avant par les études de RMN du solide [9, 10], l'étude de la mobilité en translation des chaînes de polymère révele l'existence d'une zone de matrice à mobilité réduite entourant la nanoparticule. Néanmoins, il existe

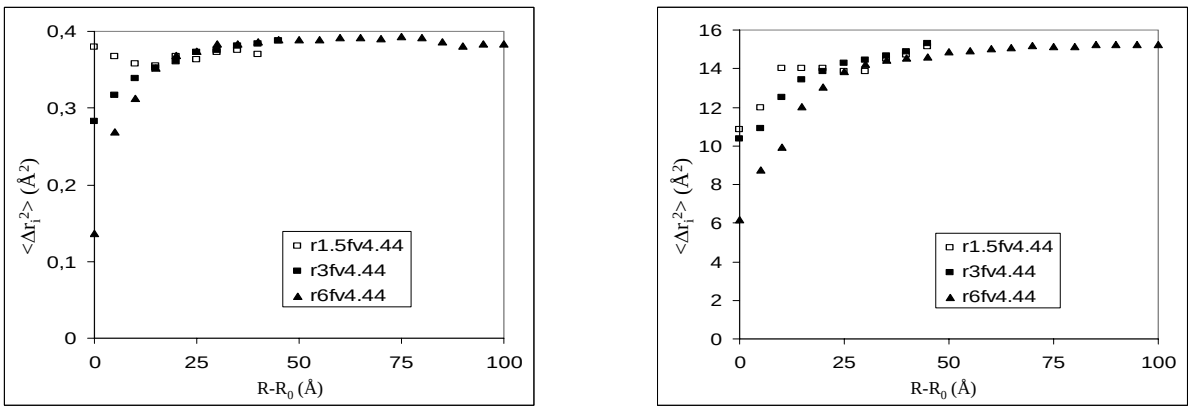


FIG. 2.24 – *Evolution de la moyenne du carré du déplacement des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule pour les systèmes r1.5fv4.44, r3fv4.44 et r6fv4.44 a) à 100 K b) à 400 K.*

des phénomènes contradictoires observés lors de l'étude de la mobilité en rotation des chaînes qui restent pour l'instant inexpliqués.

2.2.3 La viscosité

La viscosité introduit la notion de temps de chargement dans le comportement du matériau. Une première approche de l'étude des phénomènes de viscosité au sein des nanocomposites consiste à étudier l'influence de la vitesse de chargement sur les propriétés mécaniques.

Influence de la vitesse de chargement

Sur la matrice pure à 100 K, un essai de traction suivant la direction $\overrightarrow{x}$ et un essai de cisaillement dans le plan $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$ ont été réalisés avec un taux de chargement de 0,1 bar.ps^{-1}. Ces essais étant relativement coûteux en temps de calcul, et compte tenu de l'isotropie de la matrice, on se limite à un seul axe de traction et un seul plan de cisaillement. Pour les essais réalisés à 0,1 bar.ps^{-1}, le module de Young suivant la direction $\overrightarrow{x}$ est de 1,41 GPa et le module de cisaillement dans le plan $\{\overrightarrow{x}, \overrightarrow{y}\}$ est de 0,54 GPa. Pour rappel, dans le cas des essais réalisés à 1 bar.ps^{-1} ces mêmes modules ont pour valeurs respectives 1,80 GPa et 0,58 GPa. Les valeurs obtenues pour une vitesse de chargement de 0,1 bar.ps^{-1} sont sensiblement plus faibles que celles obtenues à 1 bar.ps^{-1}. Ceci traduit la présence d'un peu de viscosité dans le comportement de la matrice même à une température de 100 K.

Une influence encore plus marquée de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique est mise en évidence à 400 K. Des essais de traction suivant les trois axes de la boîte ont été réalisés à -1 bar.ps^{-1} et -0,1 bar.ps^{-1} sur la matrice pure, le nanocomposite *r1.5fv4.44* et le nanocomposite *r3fv4.44*. Quelque soit l'axe de sollicitation et le sytème considéré, on observe un raidissement important du comportement mécanique lorsque la vitesse de chargement augmente (Fig. 2.25). Cette augmentation du module avec la vitesse de chargement est typique des phénomènes de viscosité.

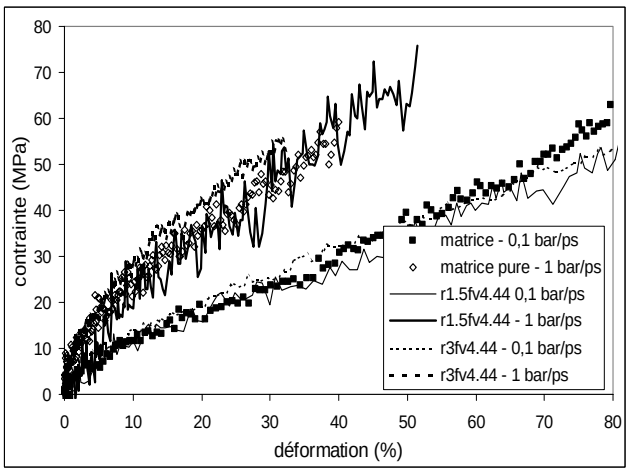


FIG. 2.25 – *Influence du taux de chargement sur le comportement mécanique de la matrice pure et des nanocomposites r1.5fv4.44 et r3fv4.44 à 400 K. Traction uniaxiale suivant* $\vec{x}$.

Sur la silice, pour vérifier l'absence d'influence de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique, des essais de traction suivant les trois axes de la boîtes ont été simulés avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1} (au lieu de 10 bar.ps^{-1}) à 100 K. Avec une vitesse de chargement de 1 bar.ps^{-1}, les modules suivant les directions $\overrightarrow{x}$, $\overrightarrow{y}$ et $\overrightarrow{z}$ sont de 65,89 GPa, 57,60 GPA et 67,62 GPa. Le coefficient de Poisson est de 0,2 $\pm$ 0,01 à chaque fois. La comparaison des valeurs moyennes à 1 bar.ps^{-1} (64 $\pm$ 5 GPa pour le module de Young et 0,2 $\pm$ 0,01 pour le coefficient de Poisson) avec celles obtenues à 10 bar.ps^{-1} ($E_1 = 60\pm$ 5 GPa et $\nu_1 = 0,19 \pm 0,01$) montre que l'influence de la vitesse de chargement sur le comportement de la silice est négligeable. Comme on pouvait s'y attendre il y a très peu de viscosité dans la silice.

Malgré les précautions prises pour que les matériaux aient un comportement mécanique le plus proche possible de l'élasticité linéaire, la présence de phénomènes de viscosité dans les systèmes contenant de la phase polymère (matrice pure et nanocomposites) est inévitable. Néanmoins, à 100 K, la présence de viscosité est relativement peu importante.

Les essais de fluage

Pour mieux caractériser la viscoélasticité des matériaux étudiés, des essais de fluage-recouvrance ont été entrepris.

Le problème de ce type d'essais vient du fait que les sollicitations, en contraintes dans le cas de l'essai de fluage-recouvrance, sont appliquées en échelon. Au niveau de la réponse, il est impossible, dans le cas de la présence de matériaux polymères, d'observer une déformation instantanée car il faut prendre en compte le temps de relaxation τ_P du système. Les essais sont effectués en simulant un essai de traction suivant la direction $\overrightarrow{x}$ de la boîte à la température de 400 K.

Pour deux valeurs de la constante de couplage τ_P, 0,5 ps et 2 ps, on regarde comment répond le système *r1.5fv4.44* à un même échelon de contrainte de 100 MPa. Ce système a été choisi car il contient le plus petit nombre d'atomes, donc les calculs sont plus rapides. La figure 2.26 montre l'influence de τ_P sur la réponse du sytème. Plus la constante

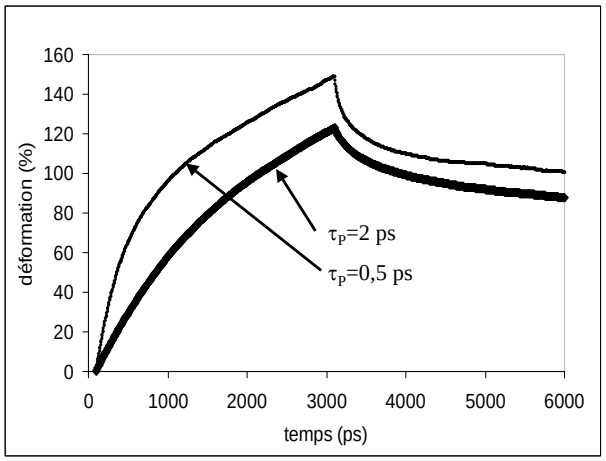


FIG. 2.26 – *Influence du temps de relaxation τ_P sur la réponse à un échelon de contrainte (comparaison sur le système r1.5fv4.44).*

de couplage est faible, moins il y a de retard dans la réponse. Malheureusement, on ne peut faire décroître τ_P à l'infini car pour une valeur de 0,3 ps, pour les systèmes considérés, l'algorithme est défaillant. Ne pouvant obtenir une réponse en échelon, on décide de conserver la valeur de τ_P utilisée jusqu'à présent.

Etant donnée la discutabilité de ce type d'essais par rapport aux habitudes de la Mécanique des Milieux Continus, ils n'ont pas été reproduits sur l'ensemble des systèmes étudiés. On se limite au cas de la matrice pure et des deux nanocomposites *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44*, ce qui permet d'avoir une idée de l'influence de la présence des nanoparticules et de leur taille sur le comportement viscoélastique des matériaux. Les essais sont réalisés à 400 K.

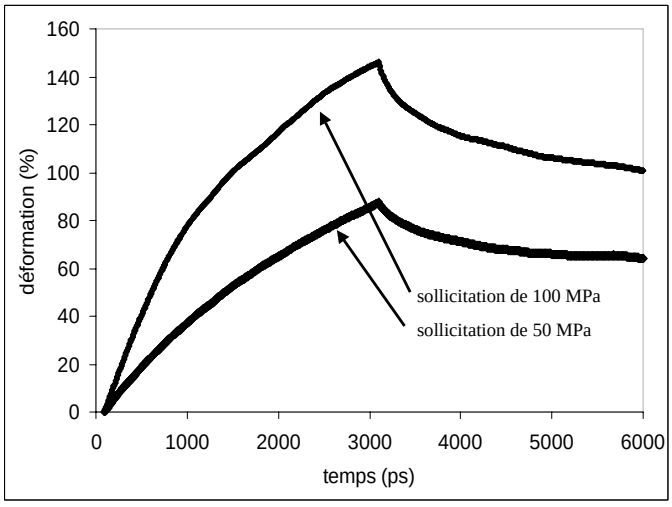


FIG. 2.27 – *Comparaison des essais de fluage-recouvrance à 50 MPa et 100 MPa sur la matrice pure.*

Pour le fluage, on applique aux différents systèmes un échelon de contrainte de trac-

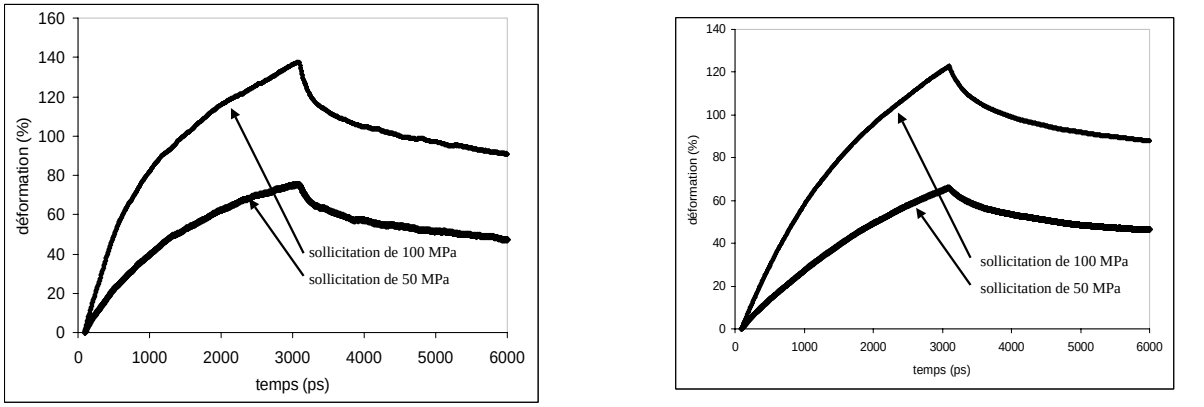


FIG. 2.28 – *Comparaison des essais de fluage-recouvrance à 50 MPa et 100 MPa a) sur le système r1.5fv4.44 b) sur le système r3fv4.44.*

tion suivant la direction $\overrightarrow{x}$. Deux amplitudes, 50 MPA et 100 MPA (soit 500 bars et 1000 bars) sont simulés. Le niveau de contrainte est maintenu pendant 3 ns pour que la pression interne du système ait le temps d'atteindre la valeur de la pression requise. Au bout des 3 ns de chargement, on passe à la phase de recouvrance en supprimant l'échelon de contrainte. On retrouve l'état de référence à 5000 bars isotropes que l'on simule aussi pendant 3 ns. Quel que soit le système considéré, matrice pure ou l'un des deux nanocomposites, la viscosité est linéaire par rapport à la force (figures. 2.27, 2.28a et 2.28b). Si on double l'amplitude de l'échelon de sollicitation, l'amplitude de la réponse en déformation est doublée, ceci est valable jusqu'à 50 % environ.

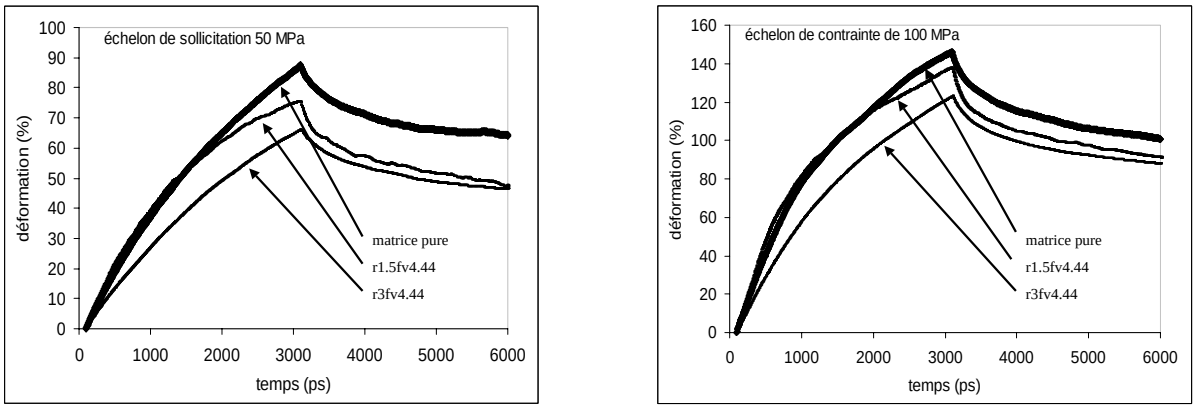


FIG. 2.29 – *Influence de la présence des renforts sur le comportement en fluage des composites,échelon en contrainte a) de 50 MPa b) de 100 MPa.*

Si maintenant on confronte la matrice pure et les deux nanocomposites pour une amplitude de sollicitation donnée, on observe une influence de la présence des renforts et un effet de taille des particules. Les phénomènes de fluage sont plus importants en l'absence des nanoparticules. L'ajout des nanoparticules a pour conséquence d'augmenter la rigidité du composite, augmentation d'autant plus marquée que la taille des particules croît. Ces observations sont valables pour les deux échelons considérés (Figs. 2.29a et 2.29b).

2.3 Caractérisation de l'interphase

De nombreuses études, expérimentales ou de modélisation [24, 60, 74, 82], parlent d'une zone de matrice perturbée entourant les particules de renfort. L'observation des nanocomposites modélisés révèle l'existence d'une telle interphase. Au cours de ce paragraphe, l'accent est mis sur la caractérisation de cette zone.

2.3.1 Comment se traduisent les perturbations locales de la matrice ?

Deux outils sont utilisés pour mettre en évidence et pour caractériser l'interphase de matrice perturbée. Les études antérieures de cette zone mettent en avant une perturbation de la mobilité et de l'arrangement des chaînes au voisinage du renfort [24, 6]. Par conséquent, dans ces travaux, un intérêt tout particulier est porté à l'analyse de l'orientation locale et à la répartition locale de la masse volumique des chaînes de polymère.

Ces deux grandeurs sont calculées dans la matrice en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule. L'opération de moyenne se fait sur des coquilles concentriques entourant la nanoparticule. Pour caractériser l'orientation locale des chaînes, on utilise le second polynôme de Legendre $P_2(\cos\gamma) = \frac{3}{2} < \cos^2\gamma >_{coquille} - \frac{1}{2}$, avec γ angle entre la normale à la surface de la nanoparticule et le segment de chaîne. L'opération $< * >_{coquille}$ représente la moyenne sur la coquille de rayon moyen R et d'épaisseur dR de la grandeur $*$. dR est un paramètre défini lors du dépouillement des résultats et qui dépend de la taille du système.

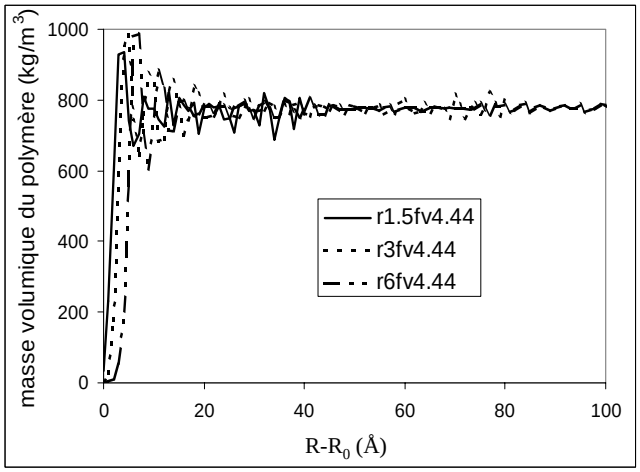


FIG. 2.30 – *Distribution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule (étude à 100 K).*

Lorsque l'on trace l'évolution de la masse volumique des chaînes de polymère ρ_{CH_2} en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule $R - R_0$ (Fig. 2.30) on observe des oscillations très marquées à proximité de la surface du renfort, et dont l'amplitude décroît progressivement pour atteindre la valeur de la masse volumique de la matrice pure ($\rho_{mat} = 767,3 \pm 0,01$ kg.m^{-3} à 100 K, $\rho_{mat} = 743,1 \pm 0,01$ kg.m^{-3} à 400 K et $\rho_{mat} = 698,5 \pm 0,01$ kg.m^{-3} à 700 K). La grandeur R réprésente la distance au centre

de la boîte et R_0 représente le rayon de la sphère dans laquelle il y a absence totale de polymère. Au dessus de T_g (à 400 K et 700 K) on observe les mêmes phénomènes oscillatoires. Cela laisse penser que ces perturbations sont bien dues à la présence de la nanoparticule et à l'interaction silice-polymère. En effet, s'ils étaient dus au procédé d'assemblage (notamment le fait de chasser les chaînes du centre lors de la création de la cavité), à forte température, compte tenu de la grande mobilité des chaînes, ils auraient dû disparaitre lors du traitement thermique à 1000 K et du palier de relaxation de 2 ns.

Pour les différents nanocomposites étudiés, R_0 est toujours légèrement inférieure au rayon de la particule R_{inc}. En effet, il faut tenir compte de la rugosité de la nanoparticule et , de plus, à cause de leur mobilité, certaines extrémités de chaînes parviennent à se glisser entre les atomes de la silice. Ce second phénomène est d'autant plus marqué que la température du système, et donc la mobilité des chaînes, augmente [1]. Les différentes valeurs prisent par R_0 pour les systèmes étudiés sont fournies dans le tableau 2.10.

système	*r1.5fv4.44*	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*
R_0 (nm)	1,25	2,65	5,45	2,65	5,45

TAB. 2.10 – *Valeurs de R_0 pour les différentes systèmes polymères étudiés.*

En ce qui concerne l'orientation locale des chaînes (Fig. 2.31), près de la surface des renforts, le second polynôme de Legendre tend vers un valeur de -0,5, ce qui traduit le fait que les segments de chaînes ont tendance à s'orienter préférentiellement de façon tangentielle à la surface de la particule. Au contraire lorsque l'on s'éloigne du renfort, $P_2(\cos\gamma)$ tend vers 0 traduisant une orientation aléatoire, donc une structure amorphe, des segments de chaînes. A 400 K et 700 K, on observe le même phénomène de réorientation locale des chaînes. Cependant, à 700 K, un pic à 0 apparaît à proximité de la surface. Ce pic correspond aux quelques extrémités de chaînes qui arrivent à se faufiler entre les atomes de la silice, et qui sont donc orientées orthogonalement à la surface. Ce phénomène ne concerne que quelques atomes, mais le calcul de $P_2(\cos\gamma)$ ne prend pas en compte la pondération par rapport au nombre d'atomes considérés.

L'ajout des nanoparticules implique donc une perturbation locale de la matrice. Cette perturbation se traduit par un réarrangement de la matrice en couches successives de différentes masses volumiques et marquées par une réorientation, préferentiellement tangentielle à la surface du renfort, des segments de chaînes.

L'évolution du pourcentage de conformations *trans* en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule aurait pu être utilisée comme outil complémentaire pour caractériser l'interphase. Malheureusement, comme cela a déjà été évoqué, le traitement thermique à 1000 K annihile toute perturbation du taux de conformations trans due à la présence des particules (paragraphe 2.2.2, Fig. 2.23).

Néanmoins, le fait que les perturbations de l'orientation locale et de la distribution de la masse volumique des chaînes de polymère aient resisté au traitement thermique laisse

[1] En accord avec les travaux antérieurs de Brown *et al.* [6, 24], pour s'affranchir du problème marginal des quelques extrémités de chaînes qui arrivent à se glisser entre les atomes de la silice, le rayon R_0 aurait pu être défini comme la position du premier pic des oscillations (courbe de distribution de la masse volumique de polymère) à laquelle on aurait retiré la demi-largeur du pic (de l'ordre de 2 Å). Cette méthode a l'avantage de remettre en phase les courbes pour les différents nanocomposites mais, en revanche, elle masque le phénomène de pénétration des extrémités de chaînes dans l'inclusion.

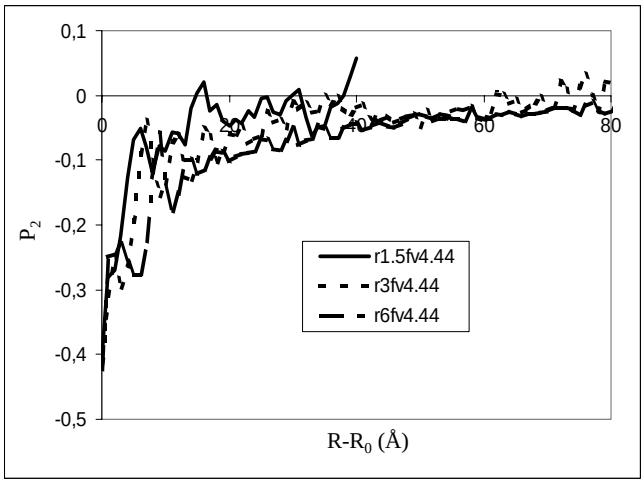


FIG. 2.31 – *Orientation locale des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule (étude à 100 K).*

penser que ces effets sont bien dus à la présence des renforts, et non à la phase de création de la cavité.

2.3.2 L'influence de la taille des particules et du taux de renfort

Pour une fraction volumique d'inclusions et une température données, la superposition des courbes d'évolution de la masse volumique de polymère ρ_{CH_2} en fonction de $R - R_0$ pour les systèmes à 4,44 % de fraction volumique de renforts ne met en évidence aucune influence significative de la taille des renforts. En effet, en dépit d'un rapport quatre entre les tailles des inclusions pour les systèmes *r1.5fv4.44* et *r6fv4.44*, l'étendue des perturbations observées est la même. Ceci se voit encore plus clairement à haute température car les courbes sont moins bruitées (Figs. 2.30, 2.32a et 2.32b).

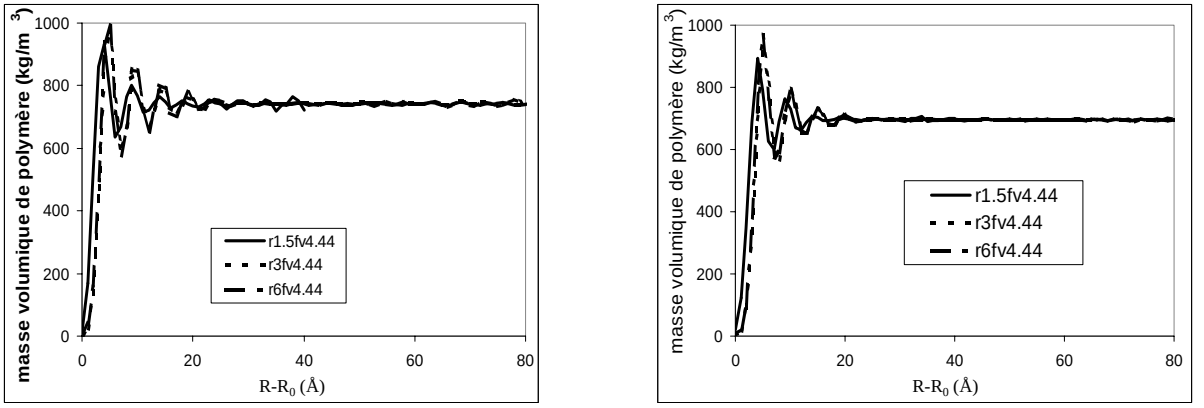


FIG. 2.32 – *Distribution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule a) à 400 K b) à 700 K.*

La conclusion est identique si on se focalise sur l'orientation locale des chaînes, pour

laquelle on ne relève pas d'influence particulière de la taille des particules quelle que soit la température considérée (Figs. 2.31, 2.33a et 2.33b).

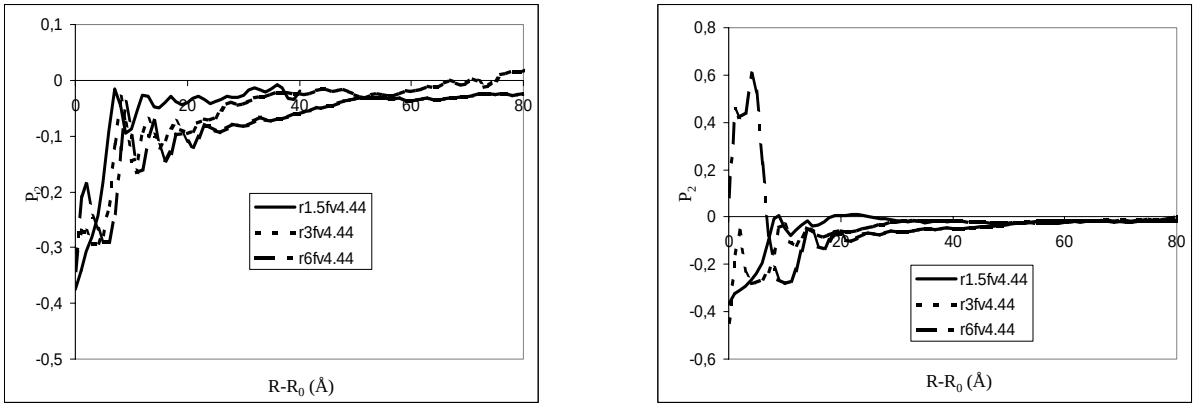


FIG. 2.33 – *Orientation locale des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule a) à 400 K b) à 700 K.*

Pour les systèmes avec 27,12 % d'inclusions, une fois encore aucun effet de taille significatif n'est observé (Figs. 2.34 et 2.35a). Par conséquent, en première approche, l'épaisseur de l'interphase peut être considérée comme indépendante de la taille des particules.

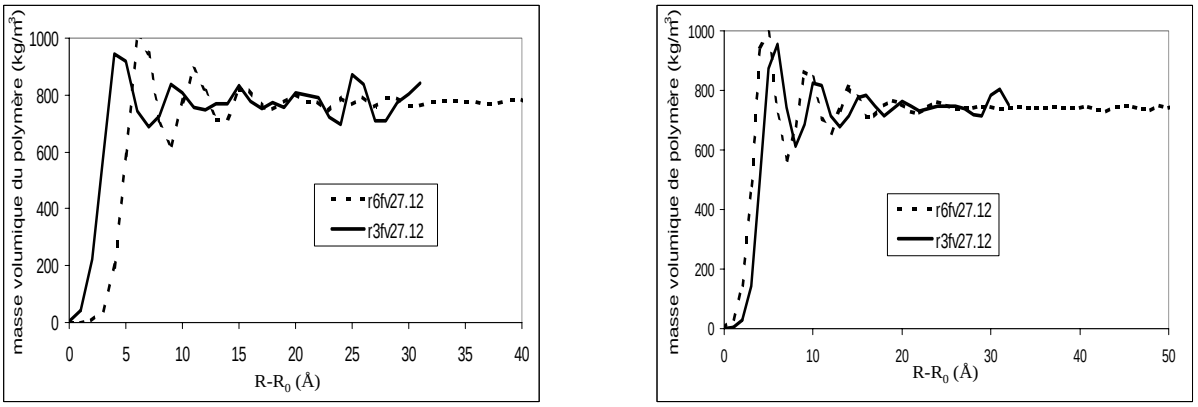
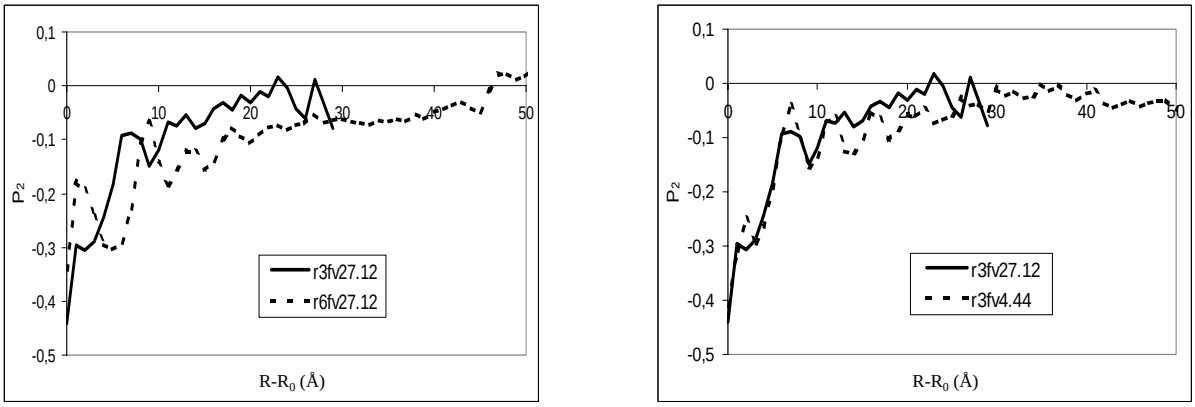


FIG. 2.34 – *Distribution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule a) à 100 K b) à 400 K. Fraction volumique d'inclusions de 27,12 %*

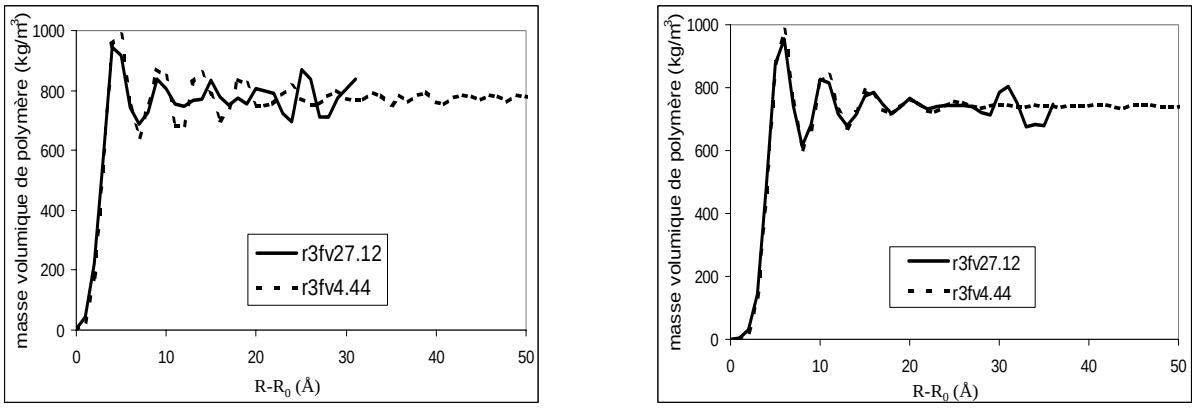
L'étude de l'influence de la fraction volumique d'inclusions sur l'épaisseur d'interphase ne met en évidence là aussi aucun effet significatif de f_1 (Figs 2.36 et 2.35b). La confrontation des résultats obtenus pour les systèmes avec une inclusion de 3 nm de rayon d'une part, et de 6 nm de rayon d'autre part, ne montre pas de différences sur l'étendue des perturbations. Ceci est vrai pour toutes les températures considérées.

L'épaisseur de l'interphase de matrice perturbée est considérée comme indépendante de la taille des particules et de la fraction volumique d'inlusions. Cependant, pour un taux de renfort donné, plus la taille des inclusions décroît plus elles sont nombreuses, et donc plus il y a d'interphase. Par conséquent, lorsque le taux de renfort augmente et la taille



a) b)

FIG. 2.35 – *Orientation locale des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule (étude à 100 K) a) nanocomposites avec une fraction volumique d'inclusions de 27,12 % b) nanocomposites avec un rayon d'inclusions de 3 nm.*



a) b)

FIG. 2.36 – *Distribution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule a) à 100 K b) à 400 K. Influence de la fraction volumique d'inclusions.*

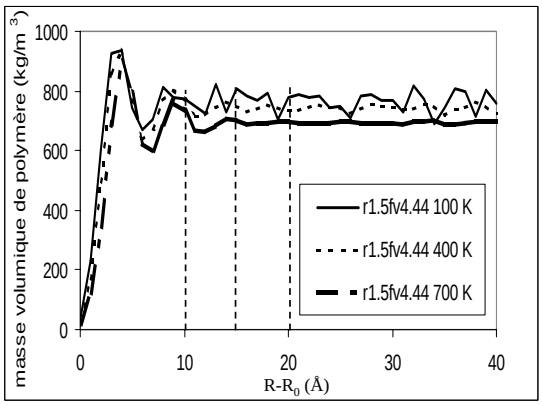
des particules diminue, on est rapidement confronté à des problèmes de matrice confinée [2] pour lesquels, finalement, toute la matrice se comporte comme de la matrice perturbée.

2.3.3 L'effet de la température

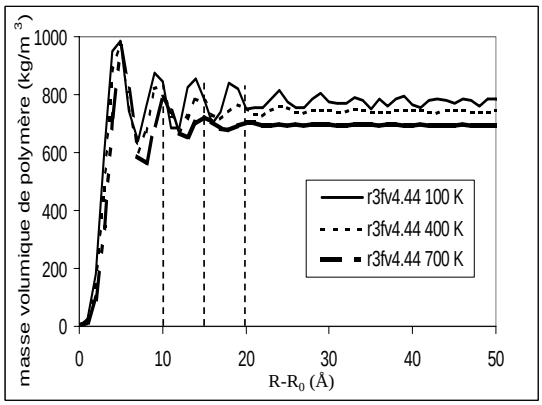
Que se passe-t-il lorsque la température et la mobilité des chaînes augmentent ? L'épaisseur d'interphase e_{int}, et donc l'étendue des perturbations de la matrice, sont elles influencées par la température ?

Pour un nanocomposite particulier, c'est à dire à fraction volumique et à rayon d'inclusions fixés, lorsque l'on superpose les courbes de masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule obtenues pour les trois températures étudiées, il apparaît que l'étendue des perturbations décroît lorsque la température augmente (Figs. 2.37a et 2.37b). Ceci s'observe sur tous les systèmes étudiés.

Avec la même méthode, l'observation de l'orientation locale des segments de chaînes confirme la décroissance de l'épaisseur d'interphase lorsque la température croît.



a)



b)

FIG. 2.37 – *Influence de la température sur la distribution de la masse volumique des chaînes de polymère a) système r1.5fv4.44 b) système r3fv4.44.*

Cette décroissance de l'épaisseur d'interphase avec l'augmentation de la température peut s'expliquer grâce à l'augmentation de la mobilité des chaînes avec la température. Tout ce passe comme si à plus haute température, les chaînes étant plus mobiles, elles s'accommodent plus facilement de la présence du renfort. Ainsi, les perturbations sont plus vites absorbées. Lorsque la température augmente, les oscillations de la masse volumique des chaînes de polymères sont plus étendues et de plus faibles amplitudes, elles finissent pas se confondre avec les fluctuations.

température (K)	épaisseur d'interphase (nm)					
	r1.5fv4.44	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*	e_{int}
100	1,8	1,9	1,5	1,5	1,5	2,0 ± 0,5
400	1,0	1,4	1,4	1,2	1,4	1,5 ± 0,5
700	0,8	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0 ± 0,5

TAB. 2.11 – *Valeurs de l'épaisseur de l'interphase en fonction de la température pour les différents nanocomposites.* e_{int} *désigne la valeur de l'épaisseur d'interphase retenue dans la suite.*

Comme le montrent les courbes, les grandeurs évoluent continuement, si on veut quantifier l'épaisseur d'interphase il est donc nécessaire de définir une règle pour dire quand l'interphase laisse place à la matrice. Arbitrairement on décide que tant que les oscillations de la masse volumique des chaînes de polymère ont un écart avec la masse volumique de la matrice pure supérieur à 10 % on est toujours dans l'interphase ($\frac{\rho_{CH_2}-\rho_{mat}}{\rho_{mat}} > 0,1$). En appliquant cette règle, les valeurs retenues pour e_{int} à 100 K, 400 K et 700 K sont respectivement de l'ordre de 2 nm, 1,5 nm et 1 nm. En tenant compte des écarts obtenus en appliquant cette méthode aux différents nanocomposites, ainsi que du choix arbitraire de la méthode, les valeurs précédentes peuvent varier de plus ou moins 0,5 nm. Les valeurs obtenues pour chacun des systèmes sont fournies dans le tableau 2.11. Cette incertitude de 1 nm n'est pas négligeable car les fractions volumiques varient en fonction du cube des longueurs, par conséquent l'écart sur la fraction volumique d'interphase f_2 est beaucoup plus important.

2.4 Nanoparticules et perturbations de la matrice

Au cours de cette étude, cinq nanocomposites modèles sont étudiés. Pour trois de ces systèmes, *r1.5fv4.44*, *r3fv4.44* et *r6fv4.44*, la fraction volumique d'inclusions est de 4,44 % et les rayons respectifs des inclusions sont de 1,5 nm, 3 nm et 6 nm. Les deux derniers nanocomposites contiennent des inclusions de 3 nm de rayon pour le système *r3fv27.12*, respectivement 6 nm pour le système *r6fv27.12*, avec un taux de renforts de 27,12 %.

Dans un premier temps il faut créer une matrice constituée d'un polymère idéal amorphe composé de chaînes de 1000 sites CH_2. Le paramétrage des différentes interactions est effectué de telle sorte que le comportement mécanique de la matrice soit vraissemblable pour un polymère. Les modules de la matrice à la température de 100 K sont donc de 4,2 ± 0,5 GPa, 0,6 ± 0,1 GPa, 1,7 ± 0,1 GPa et 0,42 ± 0,01 respectivement pour les modules de compressibilité, de cisaillement, de Young et le coefficient de Poisson. A cette température, la matrice a un comportement mécanique proche de l'élasticité linéaire isotrope.

Les inclusions sont constituées d'une silice amorphe. Cette silice est modélisée à l'échelle de l'atome pour permettre d'introduire la distance $Si - O$ comme longueur caractéristique du matériau. Par la suite, cela permet de justifier d'une taille absolue des inclusions. Les propriétés mécaniques de la silice, définies par l'intermédiaire des paramètres des liaisons entre les atomes, sont représentatives d'une silice réelle. A 100 K, la silice a un comportement élastique linéaire isotrope caractérisé par un module de compressibilité de 31,8 ± 0,5 GPa, un module de cisaillement de 27 ± 1 GPa, un module de Young de 60 ± 5 GPa et un coefficient de Poisson de 0,19 ± 0,01.

Une étude préliminaire sur ces différents systèmes, couplée à une confrontation avec la matrice pure, permet de mettre en évidence l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les nanoparticules. Les perturbations du polymère se traduisent par une réorientation tangentielle des chaînes par rapport à la surface de l'inclusion. On observe aussi un réarrangement des chaînes en couches concentriques de masses volumiques différentes. L'épaisseur de cette interphase est indépendante de la taille des inclusions et du taux de renforts. En revanche l'épaisseur d'interphase décroît lorsque la température augmente. Elle est de l'odre de 2 nm à 100 K.

Cette interphase joue vraissemblablement un rôle sur le comportement mécanique de nanocomposites. Son épaisseur, non négligeable devant la taille des inclusions, est indépendante de cette dernière. Par conséquent, comme cela apparaît clairement sur les figures représentant l'évolution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la particule (Figs. 2.30 et 2.32), plus la taille des particules est faible, plus la proportion d'interphase est importante, d'où son rôle accru. De plus il n'y a aucune raison, compte tenu des perturbations locales des chaînes de polymère, qu'elle ait les mêmes propriétés mécaniques que la matrice pure. Dans la suite, on se propose donc d'étudier, en plus de l'effet de taille des particules, l'influence du comportement mécanique de l'interphase sur les nanocomposites.

Chapitre 3

Vers une prise en compte de longueurs internes dans les modèles micromécaniques

Comme cela a déjà été évoqué dans le paragraphe décrivant les principes de la micromécanique des matériaux hétérogènes (paragraphe 1.2), les modèles utilisés dans les approches d'homogénéisation prennent en compte comme informations les fractions volumiques des phases, en plus de leurs propriétés mécaniques. Comment introduire dans ces modèles des longueurs absolues, et par conséquent des effets de taille ?

Au cours du chapitre précédent, la préparation puis la caractérisation de nanocomposites idéaux, constitués de particules de silice de tailles nanométriques noyées dans une matrice polymère (paragraphe 2.1.3), ont permis de mettre en évidence des perturbations locales de la matrice au voisinage de la nanoparticule, liées à la présence de cette dernière. On observe, entourant l'inclusion, l'apparition d'une interphase de matrice au comportement spécifique. L'épaisseur de cette interphase, de l'ordre de 2 nm et indépendante de la taille des inclusions, apparaît comme une longueur caractéristique de l'échelle nanométrique.

Via la prise en compte de cette dimension absolue, on présente une démarche pour introduire un effet de taille des particules dans les modèles micromécaniques. Tout d'abord, après avoir défini le Volume Elémentaire Représentatif considéré, la méthodologie appliquée pour introduire les longueurs caractéristiques du matériau dans les modèles est décrite. L'introduction d'un effet de taille dans les modèles micromécaniques est, dans un premier temps, effectuée dans le modèle des inclusions enrobées diluées, basé sur le problème d'inclusion d'Eshelby [34]. Dans un second, la méthode est appliquée au cas d'une approche par motifs au travers du modèle «n+1-phases» [47]. Par la suite, dans le cadre plus particulier de l'approche par MMR, on s'intéresse à l'influence du choix des motifs sur les prédictions de l'effet de taille des particules sur le comportement mécanique des nanocomposites particulaires. Pour finir, sont présentés des effets de taille intrinsèques à l'approche par MMR.

Tout au long de ce chapitre, lorsque l'on parle d'inclusion enrobée, il s'agit en fait de l'inclusion entourée de son interphase.

3.1 Définition du Volume Elementaire Représentatif

Les nanocomposites considérés sont constitués d'inclusions sphériques de même rayon R_{inc} entourées d'une interphase d'épaisseur e_{int}. De plus, les inclusions enrobées sont parfaitement dispersées. La fraction volumique d'inclusions f_1, ainsi que l'épaisseur d'interphase e_{int} sont connues et fixées. On définit alors un Volume Elémentaire Représentatif (VER) de volume V constitué de m inclusions enrobées (Fig. 3.1).

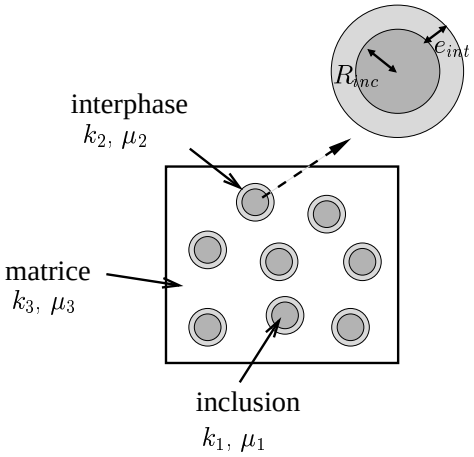


FIG. 3.1 – *Définition du VER associé aux nanocomposites particulaires.*

Au sein du VER, les fractions volumiques d'inclusions et d'inclusions enrobées sont définies en fonction des paramètres géométriques par les relations suivantes :

$$f_1 = m\frac{4}{3}\pi\frac{{R_{inc}}^3}{V} \text{ et } f_1 + f_2 = m\frac{4}{3}\pi\frac{(e_{int} + R_{inc})^3}{V} \tag{3.1}$$

La fraction volumique d'interphase f_2 s'exprime donc, en fonction des paramètres f_1, R_{inc} et e_{int} de la façon suivante :

$$f_2 = f_1\left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3 - 1\right) \tag{3.2}$$

Pour une fraction volumique d'inclusions et une épaisseur d'interphase données, on note que lorsque la taille des inclusions décroît, la fraction volumique d'interphase augmente, l'influence de cette phase sur le comportement mécanique global en est donc accrue.

3.2 Modèles dilués et effet de taille

Au cours de ce paragraphe, on présente la démarche utilisée pour introduire des longeurs caractéristiques de l'échelle nanométrique, en l'occurence l'épaisseur d'interphase et le rayon des nanoparticules, dans les modèles micromécaniques. On utilise tout d'abord un modèle de type inclusions diluées [35]. Une version améliorée de ce modèle, permettant de prendre en compte des fractions volumiques d'inclusions enrobées plus importantes, est présentée par la suite. La classification des modèles dilués présentés dans ce paragraphe est délicate à établir. Il ne s'agit pas d'une approche par motifs car ces modèles ne font

pas référence à des domaines de phase mais bien aux éléments constitutifs du VER eux-mêmes. Néanmoins, l'hypothèse de dilution, permettant de prendre en compte une notion de distance caractéristique des inclusions très faible devant celle de la matrice et ainsi de parler de longueurs internes, empêche de classer cette approche parmi les approches «ponctuelles».

Dans un deuxième temps (paragraphe 3.3), on regarde comment rendre compte de ces effets de taille dans le modèle «n+1-phases» [47], basé quant à lui sur une approche par motifs, avant d'effectuer la confrontation entre ces deux méthodes (paragraphe 3.4).

3.2.1 Le modèle des inclusions enrobées diluées

Il est possible de généraliser le modèle classique d'Eshelby d'inclusions (simples) diluées (paragraphe 1.2.5) au cas d'inclusions enrobées diluées.

On suppose que toutes les inclusions, de forme sphérique, ont même rayon R_{inc}. Pour les inclusions enrobées diluées, on considère que chaque inclusion est enrobée d'une interphase d'épaisseur e_{int}, le tout noyé dans la matrice. Les fractions volumiques d'inclusions et d'interphase (respectivement f_1 et f_2) étant très faibles, on considère que l'inclusion enrobée est diluée dans la matrice (de fraction volumique $f_3 = 1 - f_1 - f_2$). La matrice peut alors être considérée comme un milieu infini soumis à des déformations et des contraintes homogènes assimilables, du fait de la dilution, aux déformations et contraintes macroscopiques $\boldsymbol{E}$ et $\boldsymbol{\Sigma}$ (Fig 3.2). On note c le cube du rapport entre les rayons interne et externe de l'interphase, $c = \left(\frac{R_{inc}}{e_{int}+R_{inc}}\right)^3$. Ce paramètre représente la fraction volumique d'inclusions relativement aux inclusions enrobées.

Le modèle des inclusions diluées revient à considérer chaque inclusion séparément. Du fait de la dilution, l'inclusion voit la matrice qui l'entoure comme un milieu infini et n'est absolument pas sensible aux autres inclusions.

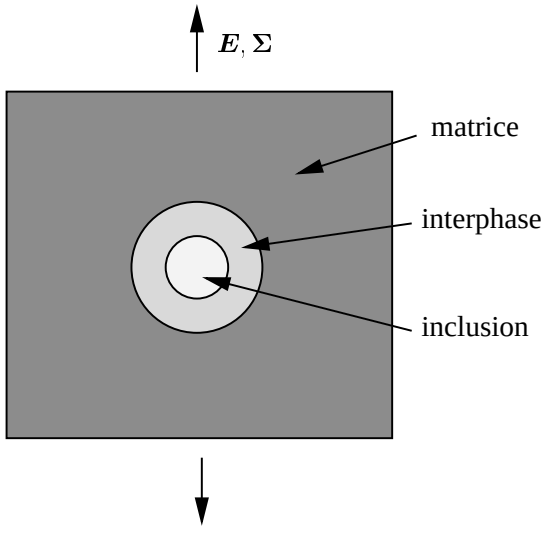


FIG. 3.2 – *Inclusion enrobée diluée*

Du point de vue macroscopique on a $\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{C^{eff}} : \boldsymbol{E}$ avec $\boldsymbol{C^{eff}}$ tenseur des modules effectifs du matériau hétérogène. Dans chacune des phases, respectivement 1, 2 et 3 pour

l'inclusion, l'interphase et la matrice, les contraintes moyennes sont reliées aux déformations moyennes par la relation $\boldsymbol{\sigma_i} = \boldsymbol{c_i} : \boldsymbol{\varepsilon_i}$. On considère que les interfaces entre les différentes phases sont parfaites, c'est-à-dire qu'il y a continuité des vecteurs contrainte et des déplacement aux interfaces. De plus, les différentes phases sont supposées avoir un comportement élastique isotrope. En utilisant les relations de localisation, dans chacune des phases on a $\boldsymbol{\varepsilon_i} = \boldsymbol{A_i} : \boldsymbol{E}$. La déformation moyenne dans le composite s'écrit sous la forme $\boldsymbol{E} = \sum_i f_i \boldsymbol{\varepsilon_i}$. De même le calcul de la contrainte moyenne dans le composite donne la relation suivante, $\boldsymbol{\Sigma} = \sum_i f_i \boldsymbol{\sigma_i} = \sum_i f_i \boldsymbol{c_i} : \boldsymbol{\varepsilon_i}$. La fraction volumique d'inclusions enrobées étant très faible devant celle de la matrice, l'hypothèse de dilution entraîne l'égalité entre les déformations de la matrice et du composite, $\boldsymbol{\varepsilon_3} = \boldsymbol{E}$ ($\boldsymbol{A_3} = \boldsymbol{I_4}$). On a donc les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \boldsymbol{E} & = f_1\boldsymbol{\varepsilon_1} + f_2\boldsymbol{\varepsilon_2} + f_3\boldsymbol{\varepsilon_3} = (f_1\boldsymbol{A_1} + f_2\boldsymbol{A_2} + f_3\boldsymbol{I_4}) : \boldsymbol{E} \\ \boldsymbol{\Sigma} & = f_1\boldsymbol{c_1} : \boldsymbol{\varepsilon_1} + f_2\boldsymbol{c_2} : \boldsymbol{\varepsilon_2} + f_3\boldsymbol{c_3} : \boldsymbol{\varepsilon_3} \\ & = (f_1\boldsymbol{c_1} : \boldsymbol{A_1} + f_2\boldsymbol{c_2} : \boldsymbol{A_2} + f_3\boldsymbol{c_3} : \boldsymbol{I_4}) : \boldsymbol{E} \end{array} \right. \tag{3.3}$$

ce qui vérifie les relations classiques :

$$\left\{ \begin{array}{l} f_1\boldsymbol{A_1} + f_2\boldsymbol{A_2} + f_3\boldsymbol{A_3} = \boldsymbol{I_4} \\ f_1\boldsymbol{c_1} : \boldsymbol{A_1} + f_2\boldsymbol{c_2} : \boldsymbol{A_2} + f_3\boldsymbol{c_3} : \boldsymbol{A_3} = \boldsymbol{C^{eff}} \end{array} \right. \tag{3.4}$$

D'où :

$$\boldsymbol{C^{eff}} = \boldsymbol{c_3} + f_1(\boldsymbol{c_1} - \boldsymbol{c_3}) : \boldsymbol{A_1} + f_2(\boldsymbol{c_2} - \boldsymbol{c_3}) : \boldsymbol{A_2} \tag{3.5}$$

Pour obtenir les modules de compressibilité et de cisaillement, il est possible de traiter séparement les parties sphériques et déviatoriques, $\boldsymbol{\varepsilon_i} = (\frac{\theta_i}{3})\boldsymbol{I_2} + \boldsymbol{e_i}$, avec $\boldsymbol{I_2}$ le tenseur identité du 2^{nd} ordre. Pour les différentes phases, on a les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = A_{s1}\,\theta_3 \\ \theta_2 = A_{s2}\,\theta_3 \\ \boldsymbol{e_1} = A_{d1}\,\boldsymbol{e_3} \\ \boldsymbol{e_2} = A_{d2}\,\boldsymbol{e_3} \end{array} \right. \tag{3.6}$$

En décomposant en partie sphérique et partie déviatorique, on obtient les expressions suivantes pour les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs :

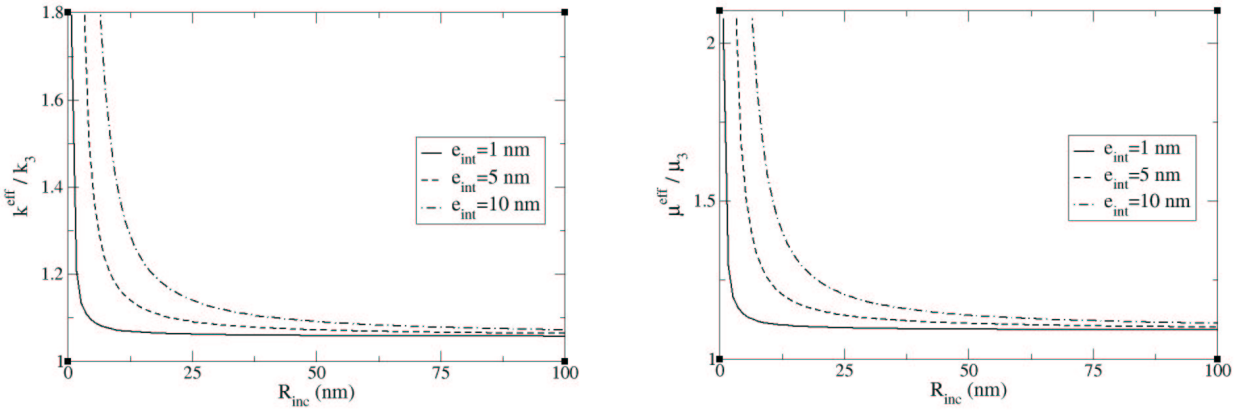
$$\left\{ \begin{array}{l} k^{eff} = k_3 + f_1(k_1 - k_3)A_{s1} + f_2(k_2 - k_3)A_{s2} \\ \mu^{eff} = \mu_3 + f_1(\mu_1 - \mu_3)A_{d1} + f_2(\mu_2 - \mu_3)A_{d2} \end{array} \right. \tag{3.7}$$

Le calcul des coefficients A_{s1}, A_{s2}, A_{d1} et A_{d2} est fourni dans l'article de Hervé et Zaoui [46]. Ces coefficients dépendent des propriétés mécaniques des phases (k_i, μ_i et ν_i) et de c.

$$\left\{ \begin{array}{ll} A_{s1} = & \dfrac{(3k_3 + 4\mu_3)(3k_2 + 4\mu_2)}{(3k_2 + 4\mu_3)(3k_1 + 4\mu_2) + 12c(\mu_3 - \mu_2)(k_2 - k_1)} \\ A_{s2} = & \dfrac{(3k_3 + 4\mu_3)(3k_1 + 4\mu_2)}{(3k_2 + 4\mu_3)(3k_1 + 4\mu_2) + 12c(\mu_3 - \mu_2)(k_2 - k_1)} \\ A_{d1} = & 225(1-\nu_3)(1-\nu_2)X_0 \times \dfrac{-4(X_0 - 1)[\eta_1 c^{7/3} - \eta_2(7 - 10\nu_2)] + 35(1-\nu_2)\eta_2}{\Delta} \\ A_{d2} = & \dfrac{15(1-\nu_3)X_0}{1-c} \times \\ & \dfrac{(X_0 - 1)\{A + 60c(1-\nu_2)[\eta_1 c^{7/3} - \eta_2(7 - 10\nu_2)]\} + 35(1-\nu_2)\eta_2\eta_3(1-c)}{\Delta} \end{array} \right. \tag{3.8}$$

avec

$$\begin{cases} X_0 = & \dfrac{\mu_3}{\mu_2} \\ \alpha = & \dfrac{\mu_1}{\mu_2} - 1 \\ \eta_1 = & (49 - 50\nu_1\nu_2)\alpha + 35(1+\alpha)(\nu_1 - 2\nu_2) + 35(2\nu_1 - \nu_2) \\ \eta_2 = & (7 + 5\nu_1)(1+\alpha) + 4(7 - 10\nu_1) \\ \eta_3 = & 2(1+\alpha)(4 - 5\nu_2) + 7 - 5\nu_2 \\ A = & -4[\eta_3 - 2\alpha(4 - 5\nu_2)c][\eta_1 c^{7/3} - \eta_2(7 - 10\nu_2)] - 126\alpha\eta_2 c(1 - c^{2/3})^2 \\ C = & -[\eta_3 + \alpha(7 - 5\nu_2)c][4\eta_1 c^{7/3} + \eta_2(7 + 5\nu_2)] - 126\alpha\eta_2 c(1 - c^{2/3})^2 \\ \Delta = & [2(4 - 5\nu_3)C + (7 - 5\nu_3)AX_0](X_0 - 1) + ... \\ & ...525\eta_2(1 - \nu_2)[2\alpha(\nu_2 - \nu_3)c + (1 - \nu_3)\eta_3]X_0 \end{cases} \tag{3.9}$$



a) b)

FIG. 3.3 – *Introduction d'un effet de taille des inclusions dans le modèle des inclusions enrobées diluées.* $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ *% a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*

Entre les fractions volumiques d'inclusions et d'interphase, on a la relation $f_2 = \frac{f_1}{c} = f_1\left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3 - 1\right)$. Les résultats obtenus dépendent des différentes fractions volumiques, donc du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$. Par conséquent, si e_{int} a une dimension fixée et connue, à fraction volumique d'inclusions fixée, les modules effectifs dépendent explicitement de R_{inc} (Fig 3.3).

3.2.2 Amélioration du modèle des inclusions enrobées diluées

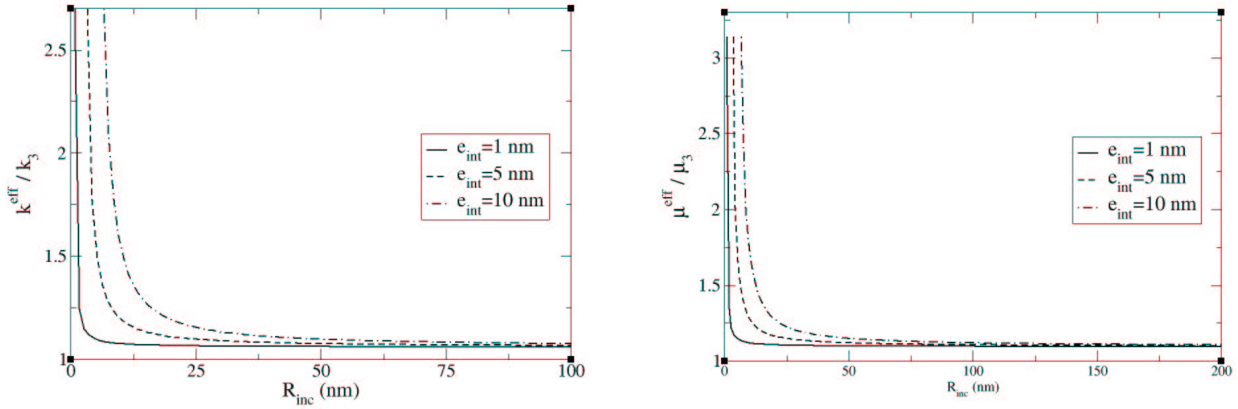
Le problème avec le modèle des inclusions enrobées diluées présenté précédemment vient du fait que, d'après l'équation donnant l'expression de la fraction volumique d'interphase en fonction de la fraction volumique d'inclusions, de l'épaisseur d'interphase et du rayon des inclusions $f_2 = f_1\left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3 - 1\right)$, pour une fraction volumique d'inclusions donnée, la fraction volumique d'interphase augmente lorsque la taille des particules décroît. Pour les faibles tailles d'inclusions, les inclusions restent diluées, mais ce n'est plus le cas pour les inclusions enrobées, l'hypothèse $\boldsymbol{\varepsilon_3} = \boldsymbol{E}$ n'est donc plus acceptable.

Comme l'hypothèse de dilution n'est plus valide, on introduit une correction de type Mori-Tanaka [57] en soumettant le schéma de la figure 3.2 à une déformation à l'infini $\boldsymbol{E_0}$ qui n'est plus la déformation macroscopique, mais celle de la matrice. On garde la même signification pour $\boldsymbol{A_1}$ et $\boldsymbol{A_2}$, et en prenant $\boldsymbol{A_3} = \boldsymbol{I_4}$, on a dans chacune des trois phases $\boldsymbol{\varepsilon_i} = \boldsymbol{A_i} : \boldsymbol{E_0}$. Les expressions donnant A_{s1}, A_{s2}, A_{d1} et A_{d2} sont toujours valables, de même que les relations donnant les expressions des contraintes et des déformations moyennes en fonction, respectivement, des contraintes et déformations moyennes dans les différentes phases. On a toujours $\boldsymbol{E} = \sum_i f_i \boldsymbol{\varepsilon_i}$ et $\boldsymbol{\Sigma} = \sum_i f_i \boldsymbol{\sigma_i} = \sum_i f_i \boldsymbol{c_i} : \boldsymbol{\varepsilon_i}$. Par conséquent, on a $\boldsymbol{E} = \sum_i f_i \boldsymbol{A_i} : \boldsymbol{E_0}$ et $\boldsymbol{\Sigma} = \sum_i f_i \boldsymbol{c_i} : \boldsymbol{A_i} : \boldsymbol{E_0}$. Explicitement, avec $\boldsymbol{A_3} = \boldsymbol{I_4}$ on obtient la relation suivante pour le tenseur des modules effectifs :

$$\boldsymbol{C^{eff}} = (f_1 \boldsymbol{c_1} : \boldsymbol{A_1} + f_2 \boldsymbol{c_2} : \boldsymbol{A_2} + f_3 \boldsymbol{c_3} : \boldsymbol{I_4}) : (f_1 \boldsymbol{A_1} + f_2 \boldsymbol{A_2} + f_3 \boldsymbol{I_4})^{-1} \tag{3.10}$$

En décomposant en partie sphérique et partie déviatorique, on obtient les expressions suivantes pour les modules de compressibilié et de cisaillement effectifs :

$$\begin{cases} k^{eff} = \dfrac{f_3 k_3 + f_1 k_1 A_{s1} + f_2 k_2 A_{s2}}{f_3 + f_1 A_{s1} + f_2 A_{s2}} \\ \mu^{eff} = \dfrac{f_3 \mu_3 + f_1 \mu_1 A_{d1} + f_2 \mu_2 A_{d2}}{f_3 + f_1 A_{d1} + f_2 A_{d2}} \end{cases} \tag{3.11}$$



a) b)

FIG. 3.4 – *Introduction d'un effet de taille des inclusions dans le modèle des inclusions enrobées diluées modifié.* $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ *% a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*

Comme on peut le voir au travers des calculs précédents, les expressions des modules effectifs obtenues à l'aide de ces modèles dépendent uniquement des propriétés mécaniques des différentes phases et de leurs fractions volumiques. La relation entre f_1 et f_2, à savoir $f_2 = f_1 \left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}} \right)^3 - 1 \right)$, est toujours vérifiée. Par conséquent, pour une valeur de f_1 fixée, on voit que c'est le rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$ qui intervient dans les équations. Il est donc tout à fait possible d'introduire un effet de taille des particules via la considération de la présence d'une interphase, sitôt que son épaisseur n'est pas proportionnelle à la taille des inclusions. Les figures 3.4a et 3.4b montrant l'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement effectifs en fonction du rayon des inclusions, ce pour différentes valeurs de l'épaisseur d'interphase, illustrent l'introduction de cette effet de taille dans le modèle.

Pour éviter la redondance des courbes présentées, l'amplitude de la correction apportée au travers du modèle dilué modifié est illustrée dans le paragraphe 3.4 au cours duquel sont comparés les effets de taille prédits par les modèles inclusions dilués enrobées, inclusions enrobées modifé et «3+1-phases» (notés respectivement ied, iedmod et 3ph). Nous dirons cependant à ce stade que la correction apportée se révèle efficace et permet d'étendre le domaine des fractions volumiques d'inclusions enrobées concernées.

3.3 Modèle «n+1-phases» et effet de taille

Dans le cadre de l'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs, l'introduction des longueurs caractéristiques dans les modèles micromécaniques s'effectue lors du passage du matériau aux motifs.

3.3.1 Présentation du modèle «n+1-phases»

Le modèle «n+1-phases», développé par Hervé et Zaoui [47], est basé sur une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs (paragraphe 1.2.4). Il s'agit d'une généralisation du modèle des «3 phases» [30] au cas plus complexe d'inclusions multicouches concentriques.

Le modèle «n+1-phases» consiste en un motif constitué de n couches concentriques, représentant chacune une phase du composite (Fig. 3.5). L'ensemble de ces n couches est noyé dans un milieu infini, le Milieu Homogène Equivalent (MHE, ici la phase n+1), qui constitue un matériau homogène ayant les propriétés effectives du matériau hétérogène, déterminées par une condition d'auto-cohérence. Grâce à ce modèle, il est possible de déterminer les caractéristiques mécaniques du MHE à partir de la connaissance des fractions volumiques de chacune des phases et de leurs propriétés mécaniques respectives. Le comportement mécanique de chacune des phases est supposé élastique linéaire isotrope, ce qui entraîne un comportement similaire pour le MHE. Les interfaces entre les différentes couches sont supposées parfaites, c'est-à-dire que les vecteurs contrainte et déplacement sont continus aux interfaces.

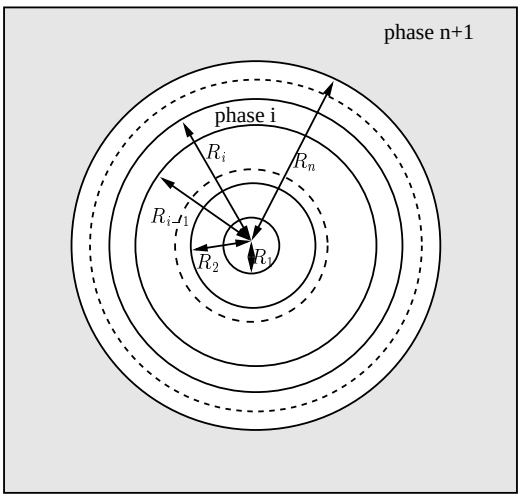


FIG. 3.5 – *Modèle «n+1-phases».*

Si on considère les nanocomposites simulés en DM, on se trouve dans le cas d'inclusions de silice entourées d'une couche d'interphase de matrice perturbée, ces inclusions enrobées étant elles-mêmes noyées dans la matrice polymère. On se trouve dans le cas typique d'une microstructure de type inclusions/matrice. De plus, les inclusions étant de type multicouche à cause de l'interphase, le choix d'un modèle «3+1-phases» est par conséquent immédiat. Dans le cas considéré, les phases 1, 2 et 3 sont respectivement les phases d'inclusion, d'interphase et de matrice.

Dans le motif, on note R_1, R_2 et R_3, les rayons des phases d'inclusion, d'interphase et de matrice. Les modules de compressibilité et de cisaillement de la phase i sont respectivement notés k_i et μ_i. Le module de compressibilité effectif k^{eff} s'exprime de la façon suivante en fonction des modules est des rayons des différentes phases :

$$k^{eff} = k_3 + \frac{N}{D} \tag{3.12}$$

avec

$$\begin{aligned} N = \;& (3k_3 + 4\mu_3){R_2}^3[(k_1 - k_2)(3k_3 + 4\mu_2){R_1}^3 + (k_2 - k_3)(3k_1 + 4\mu_2){R_2}^3] \\ D = \;& 3(k_2 - k_1){R_1}^3[{R_2}^3(3k_3 + 4\mu_2) + 4{R_3}^3(\mu_3 - \mu_2)] + \\ & (3k_1 + 4\mu_2){R_2}^3[3{R_2}^3(k_3 - k_2) + {R_3}^3(3k_2 + 4\mu_3)] \end{aligned}$$

Le module de cisaillement du milieu effectif μ^{eff} est quant à lui la solution d'un polynôme du second ordre dont les coefficients (A, B et C) dépendent uniquement des modules des différentes phases et de leurs rayons. La méthode pour le calcul de ces coefficients est explicitée dans l'article de Hervé et Zaoui [47]

$$A\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right)^2 + B\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right) + C = 0 \tag{3.13}$$

Comme tout modèle, une application pertinente du modèle «n+1-phases» au cas considéré au cours de ces travaux nécessite de respecter les hypothèses du modèle. Le modèle «n+1-phases» repose sur les assemblages de sphères composites de Hashin [43] pour lesquels tout le volume du VER est rempli par des sphères composites homothétiques. Or, dans le cas d'inclusions monodisperses, donc de même taille, on ne peut remplir tout l'espace du VER, l'hypothèse précédente n'est donc pas respectée. Il s'avère que, pour les faibles fractions volumiques d'inclusions, l'utilisation d'un seul motif 3 phases est pertinente. La validation du choix du modèle «3+1-phases», ainsi que l'étude des limites à son utilisation dans le cas investigué au cours de cette thèse sont abordés par la suite (pargraphe 3.5).

3.3.2 Passage du matériau au motif

Comme cela a déjà été précisé au cours du paragraphe 3.1, on définit un Volume Elémentaire Représentatif de volume V constitué de m inclusions sphériques, enrobées d'une interphase d'épaisseur e_{int} indépendante du rayon des inclusions R_{inc} (Fig. 3.6). Les inclusions enrobées sont parfaitement dispersées dans la matrice. La fraction volumique d'inclusions f_1 est supposée connue.

Pour rappel, la fraction volumique d'interphase f_2 s'exprime en fonction des paramètres f_1, R_{inc} et e_{int} de la façon suivante :

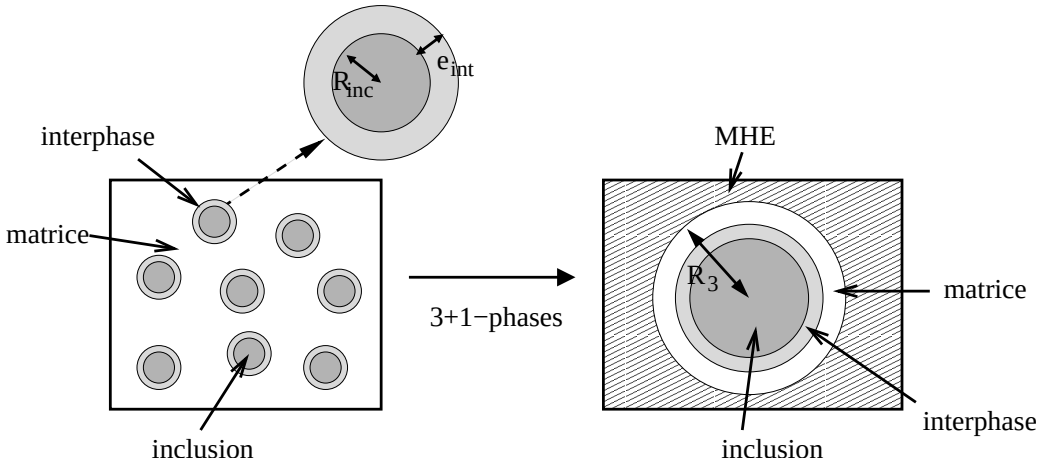


FIG. 3.6 – *Passage du matériau au motif.*

$$f_2 = f_1 \left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}} \right)^3 - 1 \right) \tag{3.14}$$

Par définition, le motif est représentatif de la morphologie du matériau considéré. Il en résulte que les fractions volumiques entre les différentes phases du motif doivent être égales aux fractions volumiques des différentes phases au sein du matériau. On a donc :

$$f_1 = \left(\frac{R_1}{R_3} \right)^3 \text{ et } f_2 = f_1 \left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}} \right)^3 - 1 \right) = \frac{{R_2}^3 - {R_1}^3}{{R_3}^3} \tag{3.15}$$

Le passage du matériau au motif permet donc, via l'expression des rapports des rayons du motif en fonction des paramètres du matériau, d'introduire les longueurs caractéristiques du nanocomposite dans le modèle micromécanique.

3.3.3 Importance de l'épaisseur d'interphase

Comme le montrent les équations exprimant les relations entre les rayons du motif et les paramètres géométriques du matériau (Equ. 3.15), on n'introduit pas dans le modèle micromécanique deux grandeurs absolues, mais plutôt le rapport entre deux longueurs caractéristiques du matériau $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$.

En effet, l'équation 3.12, donnant l'expression du module de compressibilité effectif en fonction des modules élastiques des différentes phases et des rayons du motif, peut s'écrire de la façon suivante :

$$\frac{k^{eff}}{k_3} = 1 + \frac{N_{func}}{D_{func}} \tag{3.16}$$

avec

$$
\begin{aligned}
N_{func} = \; & \left(3+4\tfrac{\mu_3}{k_3}\right) f_1\left(1+\tfrac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3 \left[\left(\tfrac{k_1-k_2}{k_3}\right)\left(3+4\tfrac{\mu_2}{k_3}\right)+\right. \\
& \left.\left(\tfrac{k_2}{k_3}-1\right)\left(1+\tfrac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3\left(3\tfrac{k_1}{k_3}+4\tfrac{\mu_2}{k_3}\right)\right] \\
D_{func} = \; & 3\left(\tfrac{k_2-k_1}{k_3}\right)\left[f_1\left(1+\tfrac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3\left(3+4\tfrac{\mu_2}{k_3}\right)+4\left(\tfrac{\mu_3-\mu_2}{k_3}\right)\right]+ \\
& \left(3\tfrac{k_1}{k_3}+4\tfrac{\mu_2}{k_3}\right)\left(1+\tfrac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3\left[3f_1\left(1+\tfrac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^3\left(1-\tfrac{k_2}{k_3}\right)+\left(3\tfrac{k_2}{k_3}+4\tfrac{\mu_3}{k_3}\right)\right]
\end{aligned}
$$

Cette fois-ci, le module de compressibilité est directement exprimé en fonction des paramètres géométriques du matériau, en plus des modules des phases constitutives.

De la même manière, l'équation du second ordre dont μ^{eff} est solution peut se réécrire sous la forme :

$$A_{func}\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right)^2 + B_{func}\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right) + C_{func} = 0 \tag{3.17}$$

où les coefficients du polynôme A_{func}, B_{func} et C_{func} dépendent directement des propriétés mécaniques des phases et des paramètres géométriques du matériau. Le détail des expressions de ces trois coefficients est fourni dans l'annexe E.

On note que, dans la mesure où l'épaisseur d'interphase n'est pas proportionnelle au rayon des inclusions, il est possible d'introduire dans l'approche par motifs un effet de taille des particules sur le comportement mécanique du composite.

3.3.4 Prédiction d'effets de taille et d'interphase

Etant donné, que c'est le rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$ qui intervient dans les équations, on peut se dire qu'il ne s'agit en rien d'un effet nanométrique. Que l'on considère des inclusions de 10 nm de rayon entourées d'une interphase de 1 nm d'épaisseur ou des inclusions de 10 cm et une interphase de 1 cm, les prédictions du modèle sont les mêmes. Néanmoins, il ne faut perdre de vue que la prise en compte de cette interphase est le fruit de phénomènes physiques (les perturbations locales de la matrice) caractéristiques des nanomatériaux. L'étendue de cette interphase est donnée par les simulations de DM (de l'ordre de 2 nm) et c'est elle qui impose l'échelle à considérer.

Pour illustrer les effets de taille et d'interphase, on considère un sytème pour lequel :

- la fraction volumique d'inclusions est fixée, $f_1 = 4{,}5$ % ;
- le coefficient de Poisson de la phase d'inclusion ν_1 vaut 0,16 ;
- les coefficients de Poisson des phases d'interphase et de matrice (respectivement ν_2 et ν_3) valent 0,35 ;
- le rapport des modules de compressibilité de la phase d'inclusion et de la phase de matrice $\frac{k_1}{k_3}$ est de 10.

Ces valeurs correspondent à un système de type matrice polymère chargée de particules de silice.

Pour différentes valeurs de l'épaisseur d'interphase, on regarde comment évoluent les modules de compressibilité et de cisaillement effectifs en fonction de la taille des inclusions, cela dans le cas d'une interphase plus dure que la matrice ou dans celui d'une interphase plus souple que la matrice. Les résultats énoncés au cours de ce paragraphe se basent plus particulièrement sur le cas du modèle «3+1-phases». Néanmoins, comme l'illustrent

les courbes du paragraphe concernant l'introduction d'un effet de taille dans les modèles dilués (paragraphe 3.2), ils sont aussi valables dans le cas de ces modèles. La limitation due à la notion de dilution fait que l'approche par motifs est privilégiée.

Observation d'un phénomène de sur-renforcement

Dans un premier temps, on considère le cas d'une interphase plus dure que la matrice. Le coefficient de Poisson étant fixé, on entend par «plus dure» le fait que le module de compressibilité de l'interphase est plus élevé que celui de la matrice, $k_2 = 5 \times k_3$. Il faut rappeler que nous sommes dans le cadre de l'élasticité linéaire isotrope ; deux constantes élastiques suffisent pour caractériser le comportement mécanique des différentes phases.

Lorsque l'on trace l'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement, normalisés par rapport à ceux de la matrice $\frac{k^{eff}}{k_3}$ et $\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}$, en fonction de la taille des inclusions pour différentes épaisseurs d'interphase (Fig. 3.7), on observe un effet de renforcement.

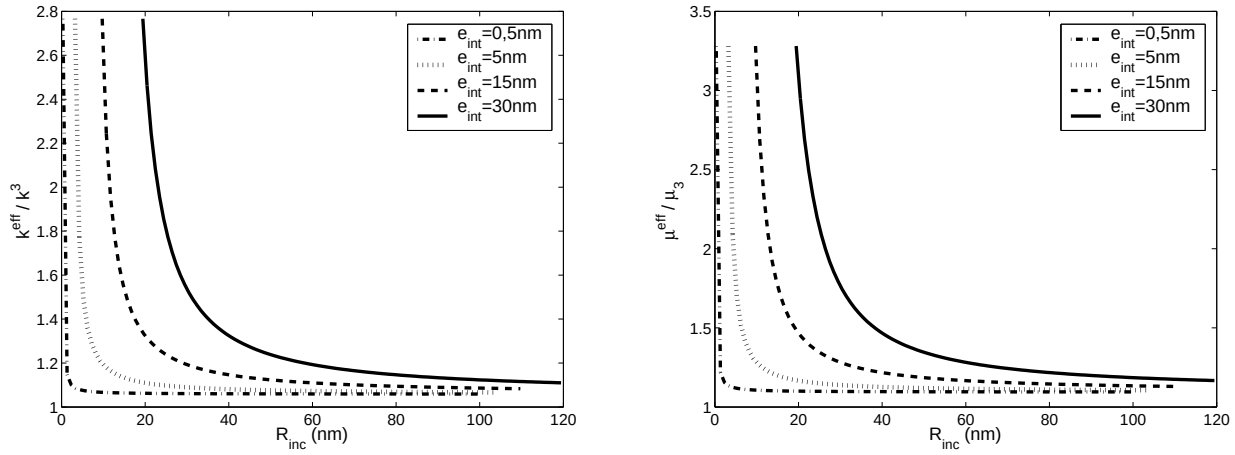


FIG. 3.7 – *Effets de taille des inclusions et d'épaisseur d'interphase dans le cas d'une interphase plus dure que la matrice, prédictions du modèle «3+1-phases». $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ % a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*

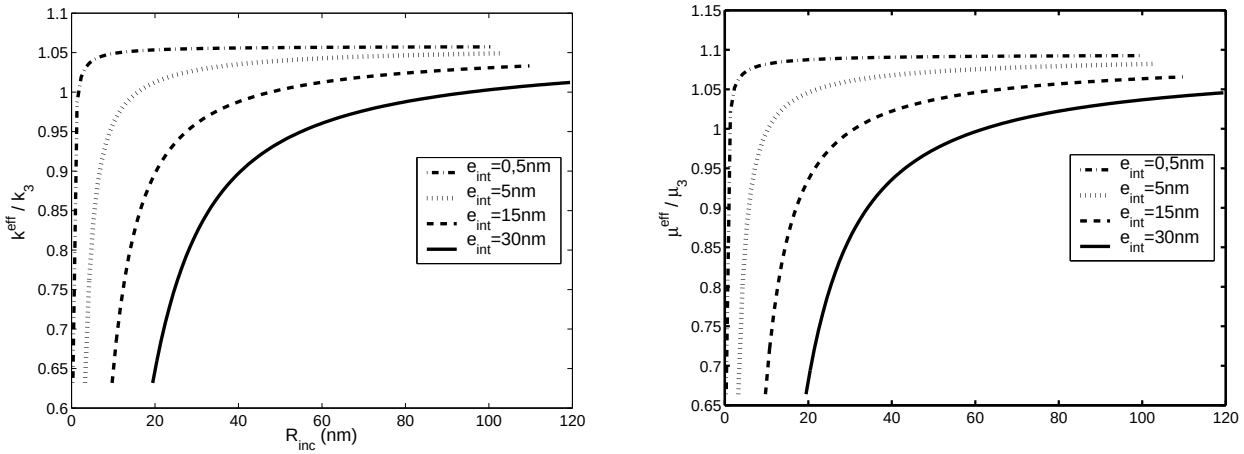
Cet effet est d'autant plus marqué que l'épaisseur d'interphase augmente et que la taille des particules diminue. Ceci s'explique par le fait que, pour une fraction volumique d'inclusions fixée, plus la taille des inclusions décroît ou plus l'épaisseur d'interphase augmente, plus la fraction volumique d'interphase augmente (Equ. 3.2).

Néanmoins, lorsque la taille des inclusions tend vers 0, la fraction volumique d'interphase f_2 tend vers $+\infty$. Pour éliminer les artefacts de calcul dus à l'interpénétration des inclusions enrobées, il est nécessaire de limiter la fraction volumique des inclusions enrobées, $f_1 + f_2 \leq f_{max}$ avec f_{max} fraction volumique maximale d'inclusions enrobées. Arbitrairement on prend comme valeur pour f_{max} la compacité maximale d'un arrangement de type Cubique Faces Centrées (CFC). Pour chaque valeur de e_{int}, on définit alors un rayon minimal d'inclusions R_{min} en dessous duquel la clause de non-interpénétrabilité des inclusions enrobées n'est plus respectée, $R_{min} = \dfrac{e_{int}}{\sqrt[3]{\dfrac{f_{max}}{f_1}} - 1}$.

Cas d'une interphase plus souple que la matrice

Si maintenant on considère le cas d'une interphase plus souple que la matrice, $k_2 = \frac{k_3}{2}$, on introduit de nouveau un effet de taille des particules pour une épaisseur d'interphase donnée.

L'évolution du module de compressibilité effectif normalisé ($\frac{k^{eff}}{k_3}$) en fonction de R_{inc} pour différentes valeurs de e_{int} (Fig. 3.8a) montre que le module de compressibilité du MHE augmente avec la taille des particules et lorsque l'épaisseur d'interphase diminue. L'étude du module de cisaillement effectif normalisé ($\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}$) confirme l'effet de renforcement observé sur le module de compressibilité (Fig. 3.8b).



a) b)

FIG. 3.8 – *Effets de taille des inclusions et d'épaisseur d'interphase dans le cas d'une interphase plus souple que la matrice, prédictions du modèle «3+1-phases». $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 0,5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ % a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*

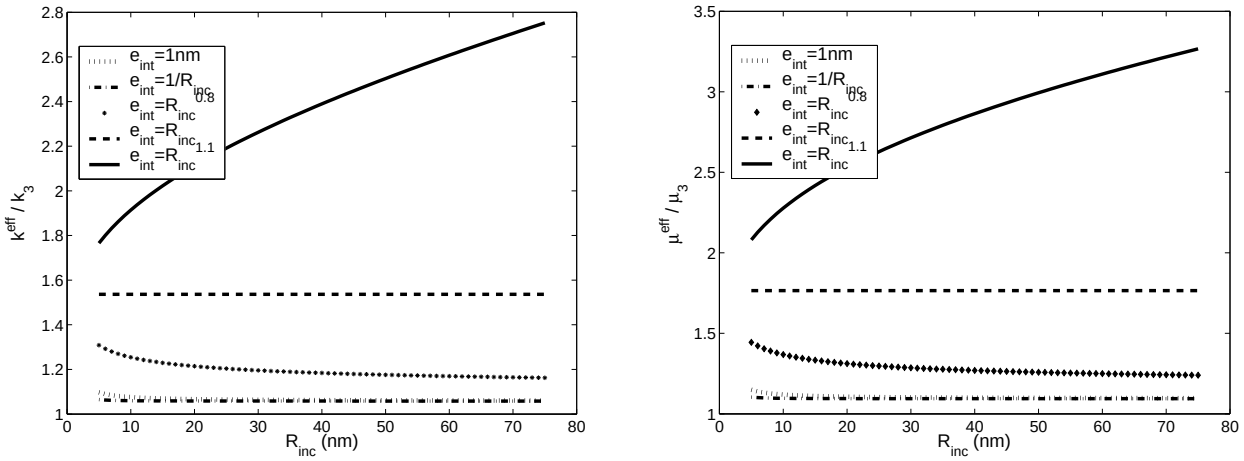
En fonction du rapport entre les modules de compressibilité de l'interphase et de la matrice, on voit qu'il est possible d'observer des phénomènes de renforcement des propriétés mécaniques du MHE contraires.

Lorsque le rayon des inclusions tend vers $+\infty$, on note que les courbes tendent vers une valeur asymptotique indépendante de la valeur prise par l'épaisseur d'interphase. Ceci s'observe dans le cas d'une interphase plus dure que la matrice comme dans celui d'une interphase plus souple que la matrice, et ce quel que soit le module élastique considéré. En fait, lorsque la taille des inclusions devient très grande, l'étendue de l'interphase devient négligeable et tout ce passe comme si on a un modèle «2+1-phases». On se retrouve dans le cas d'inclusions, avec une fraction volumique f_1 donnée, entourées de matrice. Il n'y a donc plus aucun effet de taille.

L'effet de taille des particules prédit est surtout localisé pour des tailles d'inclusions de l'ordre de grandeur de l'épaisseur d'interphase. Par conséquent, c'est bien la prise en compte de cette interphase de dimension nanométrique qui permet d'introduire dans le modèle un effet de taille des particules à l'échelle nanométrique.

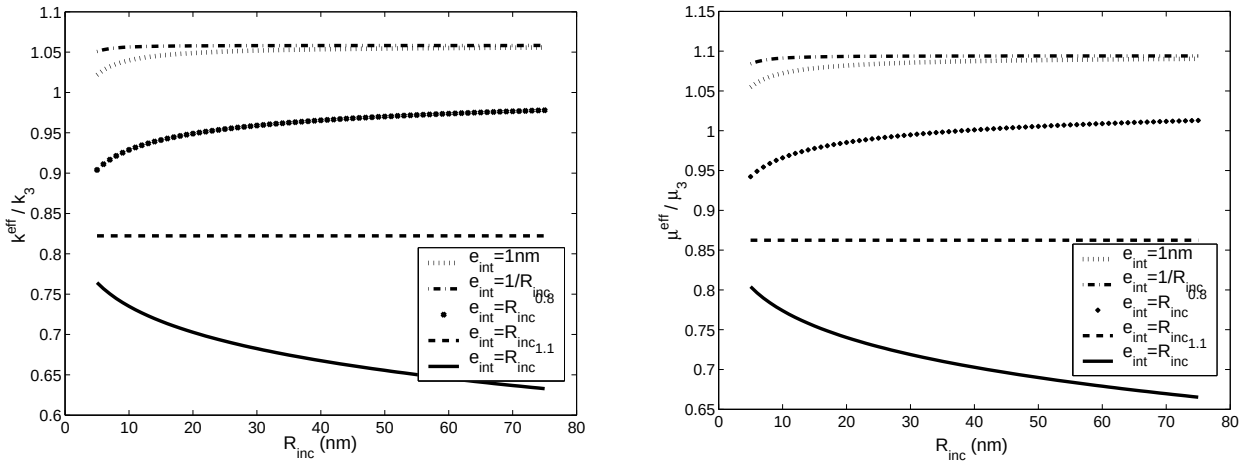
3.3.5 Rôle du rapport entre épaisseur d'interphase et rayon d'inclusions

Jusqu'à présent, en se basant sur les résultats issus des simulations de DM, l'épaisseur d'interphase est supposée indépendante de la taille des inclusions. Que se passe-t-il si l'épaisseur de cette interphase varie avec la taille des inclusions, $e_{int} = g(R_{inc})$?



a) b)

FIG. 3.9 – *Influence du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$ sur la prédiction, au travers du modèle «3+1-phases», d'un effet de taille des particules sur les modules élastiques dans le cas d'une interphase plus dure que la matrice. $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ % a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*



a) b)

FIG. 3.10 – *Influence du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$ sur la prédiction, au travers du modèle «3+1-phases», d'un effet de taille des particules sur les modules élastiques dans le cas d'une interphase plus souple que la matrice. $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 0,5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ % a) cas du module de compressibilité b) cas du module de cisaillement.*

Les fonctions g testées sont prises de la forme $g(R_{inc}) = \beta {R_{inc}}^a$, avec a=-1, 0, 0,8, 1 et 1,1 et $\beta = 1$, dont la dimension dépend de a. On trace l'évolution des modules normalisés

en fonction de la taille des inclusions, d'une part pour une interphase plus dure que la matrice ($k_2 = 5 \times k_3$, Fig. 3.9) et , d'autre part, pour une interphase plus souple que la matrice ($k_2 = \frac{k_3}{2}$, Fig. 3.10).

On note que, en fonction de la valeur de l'exposant a, le phénomène de renforcement est plus ou moins localisé pour les faibles tailles de particules. De même, si l'épaisseur d'interphase décroît avec la taille des particules, $e_{int} = \frac{1}{R_{inc}}$ (a=-1), il est possible d'inverser le sens de l'effet de taille observé. La longueur caractéristique introduite dans le modèle joue donc un rôle important sur les prédictions du modèle. Pourquoi par exemple ne pas envisager des phénomènes physiques pour lesquels la fonction g serait beaucoup plus complexe ? On aurait alors des effets de renforcement plus difficiles à appréhender.

On note cependant que, dans le cas d'une interphase dont l'épaisseur est proportionnelle à la taille des inclusions, aucun effet de taille ne peut être introduit par cette voie dans le modèle «3+1-phases».

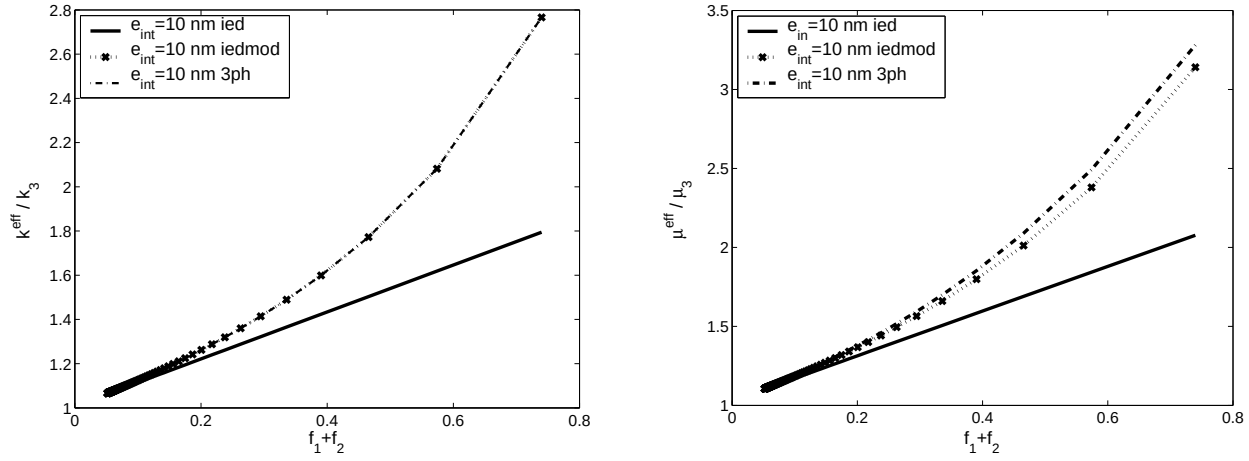
3.4 Modèles dilués ou modèle «n+1-phases» ?

La différence entre les deux approches réside dans le fait que, dans un cas (modèles dilués) on fait directement référence aux éléments constitutifs du matériau, alors que dans l'autre cas (modèle «n+1-phases»), seul l'arrangement des phases entre elles, prises globalement, est considéré ; les éléments constitutifs des phases (inclusions individuelles, *etc.*) et a fortiori leurs dimensions n'ont aucune signification.

Dans les modèles dilués (inclusions diluées, inclusions enrobées diluées et sa version modifée), il est fait référence aux inclusions elles-mêmes. On se place à l'échelle d'une inclusion et, le modèle étant dilué, lorsque l'on regarde autour d'elle, on voit la matrice comme un milieu infini. Il y a derrière cela une notion de taille des inclusions très faible devant la distance entre les inclusions. Si l'inclusion est entourée d'une interphase, on peut tenir compte de son épaisseur relative par rapport à la taille de l'inclusion. Dans le cas du modèle n-phases, les seules informations prises en compte concernent la topologie relative des différentes phases dans la microstructure et leurs fractions volumiques respectives. On regarde laquelle joue le rôle de phase inclusionnaire, laquelle tient lieu d'interphase et laquelle a le rôle de matrice (donc de phase continue). Ces informations sont traduites dans une inclusion composite en respectant les fractions volumiques. Il ne faut pas regarder cette inclusion composite comme une inclusion enrobée entourée de matrice, mais comme un arrangement relatif et global des différentes phases. Les rayons absolus du motif n'ont aucune signification physique et aucun lien direct avec les grandeurs du matériau. Leurs rapports relatifs deux à deux n'ont de relations qu'avec les fractions volumiques.

Le calcul des modules effectifs montre que le modèle des inclusions enrobées diluées et le modèle «3+1-phases» ne sont pas équivalents, et ce même si l'on fait tendre la fraction volumique d'interphase vers zéro. Les expressions analytiques des modules effectifs sont différentes. En revanche, les deux approches se rejoignent, bien évidemment, lorsque la fraction volumique d'inclusions tend vers zéro.

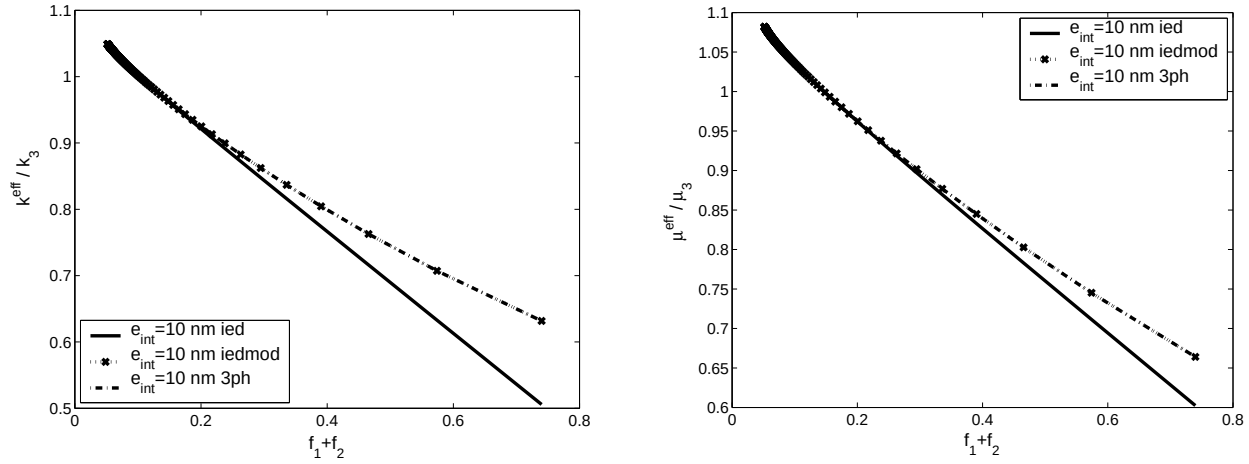
Les figures 3.11a et 3.11b illustrent la comparaison entre les modèles dilué et dilué modifié. On y reporte aussi la prédiction du modèle «3+1-phases». Les résultats sont représentés en fonction de la fraction volumique d'inclusions enrobées car, comme les concentrations varient en R_{inc} au cube, les courbes sont beaucoup plus écrasées pour les faibles valeurs de R_{inc}. Pour une épaisseur d'interphase donnée, à fraction volumique



a) b)

FIG. 3.11 – *Confrontation entre le modèle des inclusions enrobées diluées (ied), sa version modifiée (iedmod) et le modèle 3+1-phases (3ph).* $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ %, $e_{int} = 10$ *nm. Variation du module a) de compressibilité b) de cisaillement en fonction de la fraction volumique d'inclusions enrobées* $(f_1 + f_2)$.

d'inclusions fixée, plus la taille des particules décroît, plus la fraction volumique d'inclusions enrobées augmente. Implicitement cela revient à raisonner en terme de rayon des inclusions, la fraction volumique d'inclusions enrobées étant une fonction décroissante du rayon des inclusions, mais avec l'avantage d'étaler les effets observés.



a) b)

FIG. 3.12 – *Confrontation entre le modèle des inclusions enrobées diluées (ied), sa version modifiée (iedmod) et le modèle 3+1-phases (3ph).* $k_1 = 10 \times k_3$, $k_2 = 0,5 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $f_1 = 4,5$ %, $e_{int} = 10$ *nm. Variation du module a) de compressibilité b) de cisaillement en fonction de la fraction volumique d'inclusions enrobées* $(f_1 + f_2)$.

Pour les caractéristiques des différentes phases choisies, la correction apportée au modèle dilué est très efficace pour des fractions volumiques d'inclusions enrobées allant jusqu'à 50 % environ. La correction est encore plus forte dans le cas d'une interphase plus souple que la matrice (Figs. 3.12a et 3.12b), pour lequel on note qu'il y a pratiquement

une superposition des modèles dilué et «3+1-phases» sur toute la gamme des fractions volumiques d'inclusions enrobées balayée (jusqu'à la compacité maximale d'un empilement CFC, soit 74 % environ).

De manière générale, la correction apportée est relativement plus importante dans le cas du module de compressibilité.

3.5 Influence du choix des motifs

Comme cela a été évoqué dans le paragraphe 3.3, le modèle «n+1-phases» peut être assimilé comme l'estimation du comportement effectif d'un assemblage isotrope particulier de sphères composites de Hashin [45]. Tout l'espace du VER est donc supposé rempli par des motifs homothétiques [43]. Néanmoins, dans le cas d'inclusions monodisperses, cette dernière hypothèse n'est pas vérifiée.

Avec des inclusions enrobées de taille unique, en se plaçant dans le cas d'un assemblage de type CFC par exemple, on peut remplir au mieux de l'ordre de 74 % du VER. De manière plus générale, si on considère le motif 3 phases (inclusion+interphase+matrice) décrit précédemment comme une bille, quelque soit l'assemblage de sphères de même taille aléatoirement dispersées on peut définir une compacité maximale des billes [81]. Dans notre cas, il existe toujours de la matrice en dehors du motif principal (motif 3 phases), appelée par la suite «matrice hors-motif».

Ce paragraphe a pour but de traiter le cas de la prise en compte de la matrice hors-motif et de son influence sur les prédictions de l'approche par MMR.

3.5.1 Prise en compte d'un second motif

La première solution pour prendre en compte la matrice hors-motif consiste à introduire un second motif constitué de matrice uniquement (Fig. 3.13). On appelle f_{m1} la compacité du motif principal, celle du motif de matrice pure est $1 - f_{m1}$.

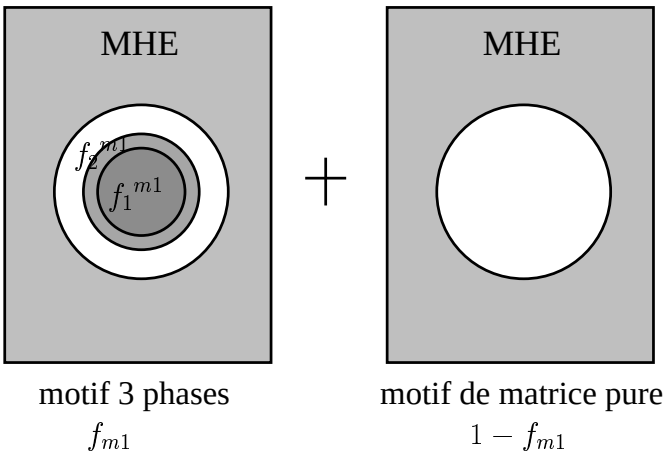


FIG. 3.13 – *Prise en compte d'un second motif de matrice pure en plus du motif 3 phases.*

En ce qui concerne les relations entre les différents paramètres géomériques, elle sont toujours valables. Soit f_1 la fraction volumique d'inclusions et e_{int} l'épaisseur d'interphase

fixées, lorsque le rayon des inclusions R_{inc} varie, la fraction volumique d'interphase varie suivant la loi $f_2 = f_1 \left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}} \right)^3 - 1 \right)$.

En revanche, maintenant, la matrice se répartie entre les deux motifs définis, les proportions des phases d'inclusion et d'interphase dans le motif principal ne sont donc plus les fractions volumiques respectives globales de ces deux phases. On note ${f_1}^{m1}$ et ${f_2}^{m1}$ respectivement les fractions volumiques d'inclusions et d'interphase dans le motif principal. Au sein du motif principal on a donc ${f_1}^{m1} = \left(\frac{R_1}{R_3} \right)^3$ et ${f_2}^{m1} = \frac{{R_2}^3 - {R_1}^3}{{R_3}^3}$.

L'introduction des grandeurs géométriques du matériau dans les motifs se fait au travers de l'écriture de l'égalité des fractions volumiques globales d'inclusions, respectivement d'interphase, au sein du matériau et des motifs :

$$ {f_1}^{m1} = \frac{f_1}{f_{m1}} \text{ et } {f_2}^{m1} = \frac{f_2}{f_{m1}} \tag{3.18} $$

ce qui se traduit pour les caractéristiques géométriques :

$$ \left(\frac{R_1}{R_3} \right)^3 = \frac{f_1}{f_{m1}} \text{ et } \frac{{R_2}^3 - {R_1}^3}{{R_3}^3} = \frac{f_1}{f_{m1}} \left(\left(1 + \frac{e_{int}}{R_{inc}} \right)^3 - 1 \right) \tag{3.19} $$

La déterminaton des propriétés mécaniques effectives s'effectue par l'intermédiaire du modèle autocohérent généralisé [13], permettant de traiter le cas de plusieurs motifs.

3.5.2 Homogénéisation en deux temps

En se basant toujours sur une approche par motifs, il est possible de prendre en compte la matrice hors-motif en effectuant une homogénéisation en deux temps. Cette méthode se base sur le modèle «n+1-phases».

La première étape consiste en une homogénéisation de type «3+1-phases» sur le motif principal. On applique la même démarche que celle présentée dans le paragraphe précédent, mais les fractions volumiques utilisées sont celles dans le motif principal ${f_1}^{m1}$ et ${f_2}^{m1}$, et non celles globales comme c'est le cas lors de la prise en compte d'un seul motif 3 phases. On obtient alors un MHE associé au motif principal, et noté MHE_1.

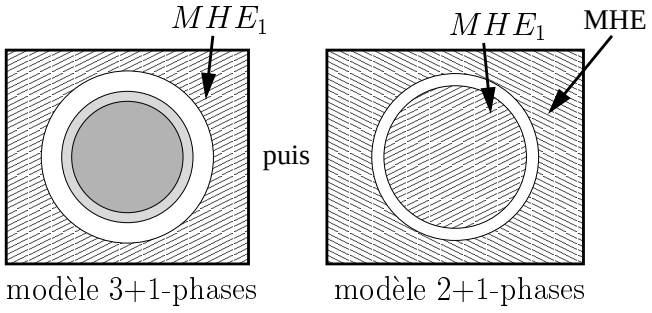


FIG. 3.14 – *Homogénéisation en 2 temps avec matrice percolante.*

La seconde étape est la détermination des propriétés effectives d'un motif 2 phases à l'aide d'un modèle «2+1-phases». Le motif qui sert pour la seconde étape d'homogénéisation est constitué du milieu MHE_1 avec la fraction volumique f_{m1} et de matrice avec

la fraction volumique $1 - f_{m1}$. Deux cas sont envisagés lors de cette seconde étape, soit la matrice hors-motif conserve un rôle de matrice dans le second motif (Fig. 3.14), soit on introduit la notion de matrice non-percolante [2, 3] et la matrice joue alors le rôle de phase inclusionnaire (Fig. 3.15).

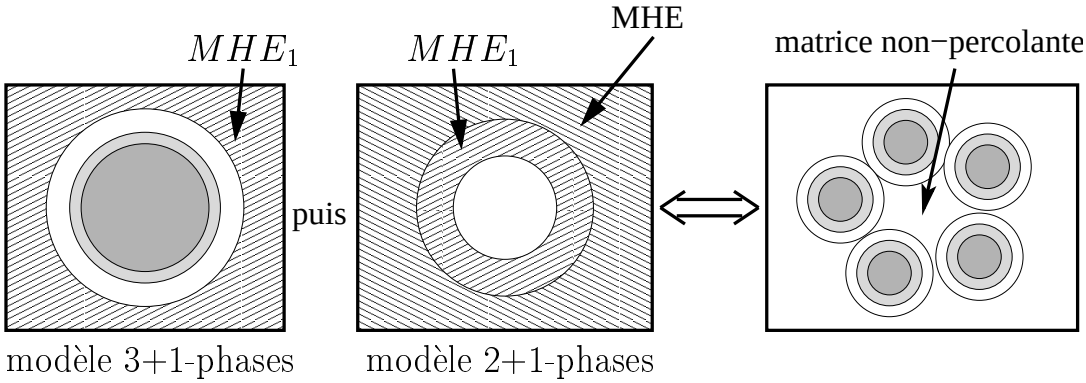


FIG. 3.15 – *Homogénéisation en 2 temps avec matrice non-percolante.*

Lorsque l'on considère que la compacité de l'assemblage est maximale en motif principal, les motifs de matrice hors-motif viennent se positionner en phase inclusionnaire entre les motifs principaux. C'est donc la seconde démarche d'homogénéisation en deux temps, faisant appel à la notion de matrice non-percolante, qui semble la plus pertinente.

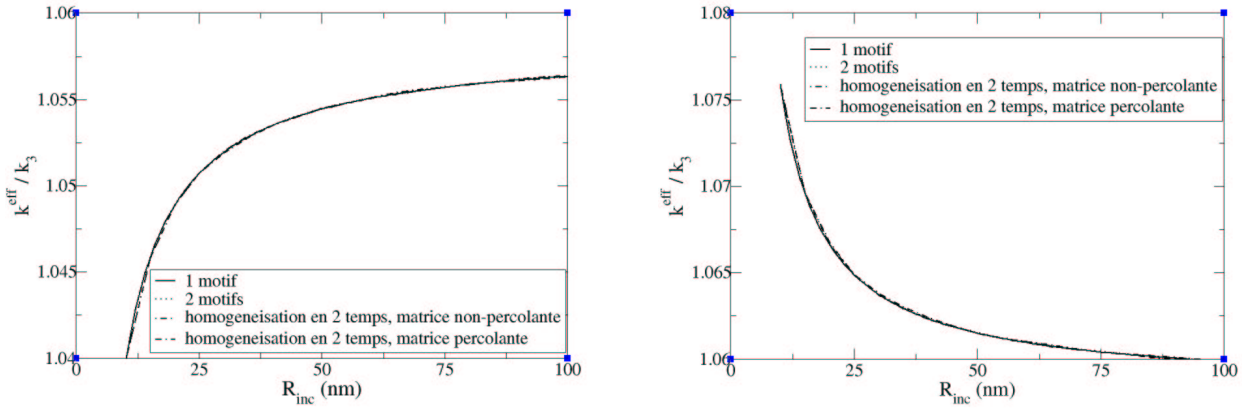
3.5.3 Confrontation entre ces différentes approches

L'étude de l'influence du choix des motifs se fait au travers de la confrontation entre ces quatre approches :

- le modèle «3+1-phases», via la prise en compte d'un seul motif trois phases ;
- le modèle auto-cohérent généralisé, grâce à la définition d'un second motif constitué de matrice uniquement ;
- l'homogénéisation en deux temps avec matrice percolante ;
- l'homogénéisation en deux temps avec matrice non-percolante.

Lorsque l'on s'intéresse au cas des faibles fractions volumiques d'inclusions, en l'ocurrence f_1=4,5 %, on ne note aucune différence significative entre les quatre approches (Fig. 3.16). Pour le module de compressibilité effectif, comme pour le module de cisaillement effectif, l'intensité de l'effet de taille prédit est la même quelle que soit la méthode considérée.

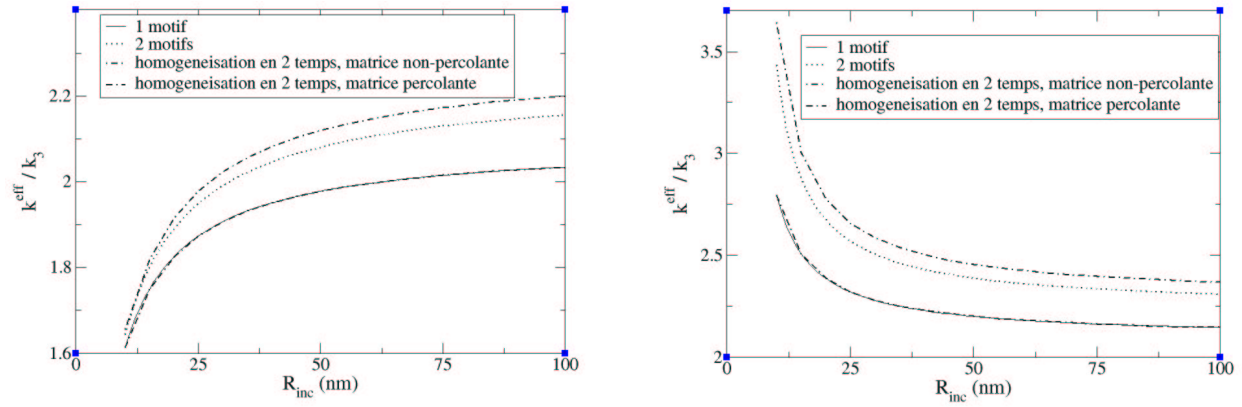
En revanche, si on se focalise à présent sur le cas des fortes fractions volumiques d'inclusions, ici f_1=50 %, on observe un écart significatif entre les prédictions des différents modèles (Fig. 3.17). Concernant l'approche avec le modèle «3+1-phases» et celle d'homogénéisation en deux temps avec matrice percolante, leurs prédictions sont identiques pour le module de compressibilité. Ceci s'explique par le fait que, dans le modèle «n+1-phases» [47], le module de compressibilité peut être définit de façon récursive. En revanche, même si la différence est faible, la figure 3.18 montre que ces deux approches ne sont pas équivalentes car leurs prédictions sur le module de cisaillement effectif ne sont pas identiques. L'écart entre les différentes approches est d'autant plus important que la fraction volumique d'inclusions augmente. L'approche à un seul motif a tendance à minimiser l'effet de



a) b)

FIG. 3.16 – *Confrontation entre les 4 approches dans le cas des faibles fractions volumiques d'inclusions ($f_1 = 4,45$ %), $k_1 = 10 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $e_{int} = 1$ nm a) interphase plus souple que la matrice, $k_2 = 0,5 \times k_3$ b) interphase plus dure que la matrice, $k_2 = 5 \times k_3$.*

renforcement, dû à la présence des particules, prédit. Les résultats observés sont similaires dans le cas du module de cisaillement.



a) b)

FIG. 3.17 – *Confrontation entre les 4 approches dans le cas des faibles fractions volumiques d'inclusions ($f_1 = 50$ %), $k_1 = 10 \times k_3$, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $e_{int} = 1$ nm a) interphase plus souple que la matrice, $k_2 = 0,5 \times k_3$ b) interphase plus dure que la matrice, $k_2 = 5 \times k_3$.*

Le choix d'une épaisseur d'interphase de 1 nm permet de s'assurer que, sur tout le domaine des valeurs de R_{inc} balayées, même pour une fraction volumique d'inclusions de 50 %, la fraction volumique d'inclusions enrobées reste inférieure à la fraction volumique critique de 74 %.

Les résultats obtenus montrent que l'influence du choix des motifs est d'autant plus marquée que la fraction volumique d'inclusions croît. Pour les faibles fractions volumiques d'inclusions, l'utilisation d'un seul motif de type 3 phases se révèle pertinente et facile à mettre en œuvre. Néanmoins, lorsque le valeur de f_1 augmente, la prise en compte de la matrice hors-motif s'avère nécessaire.

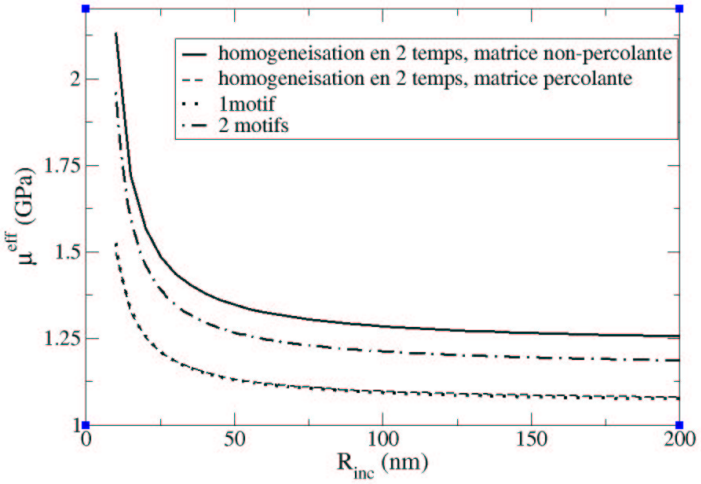


FIG. 3.18 – *Différence entre l'approche à un seul motif 3 phases et l'homogénéisation en deux temps avec matrice percolante dans le cas des fortes fractions volumiques d'inclusions ($f_1 = 50$ %). Cas d'une interphase plus dure que la matrice, $k_2 = 5 \times k_3$, $k_1 = 10 \times k_3$, $k_3 = 1$ GPa, $\nu_1 = 0,16$, $\nu_2 = \nu_3 = 0,35$, $e_{int} = 1$ nm.*

3.6 Des effets de taille relatifs

L'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs prend en compte des informations relatives aux fractions volumiques des différentes phases constitutives du matériau par l'intermédiaire de la définition de différents domaines de phase. Il est envisageable de s'intéresser à la prise en compte d'effets de taille relatifs entre les longueurs internes des domaines de phase considérés.

Dans cette partie, l'interphase, permettant d'introduire une longueur absolue au sein des motifs, n'est plus prise en compte. On s'intéresse uniquement à des inclusions sphériques réparties dans la matrice. On abandonne provisoirement les notations utilisées dans le cas du motif 3 phases pour prendre celles introduites lors de la présentation du problème d'inclusion d'Eshelby. On note f_I la fraction volumique d'inclusions et $f_M = 1 - f_I$ celle de matrice. Les différents modules élastiques de l'inclusion sont notés k_I pour le module de compressibilité, μ_I pour le module de cisaillement, E_I pour le module de Young et ν_I pour le coefficient de Poisson (respectivement k_M, μ_M, E_M et ν_M pour la matrice).

3.6.1 Compacité et distance inter-particulaire

Lors de l'étude sur l'influence du choix des motifs, il a été vu que, à forte fraction volumique d'inclusions, la prise en compte d'un second motif de matrice pure a une influence notable sur les prédictions du comportement mécanique effectif du composite au travers d'une approche par MMR. Lors de cette étape, une référence à la compacité d'un assemblage de type CFC a été établie pour définir les proportions respectives de chacun des motifs. La formulation de cette hypothèse est-elle anodine ou non ?

La notion de compacité d'un assemblage est liée à celle de distance inter-particulaire. Dans ce domaine, on peut faire référence aux travaux de Torquato [33, 52, 81] qui, par une approche statistique, a montré que, pour tout assemblage de sphères dures aléatoirement

dispersées, on peut associer une compacité maximale f_{max} et que la distance moyenne entre les billes est une variable statistique pouvant être estimée ou/et encadrée par des bornes.

On considère un VER de volume V contenant m inclusions monodisperses de rayon R_{inc} et de distance inter-particulaire moyenne d_{ip} (définie comme la moyenne des distances centre à centre entre deux inclusions voisines). Bien que l'on puisse étendre le raisonnement qui suit au cas d'une distribution des distances inter-particulaires $f(d_{ip})$, dans un souci de simplification, on considère que d_{ip} est un paramètre ne dépendant que du type d'assemblage uniquement. On définit deux motifs, l'un constitué d'un motif 2 phases (inclusion+matrice) et l'autre constitué de matrice uniquement (fig. 3.19). On note f_{Im} la fraction volumique d'inclusions dans le motif 2 phases.

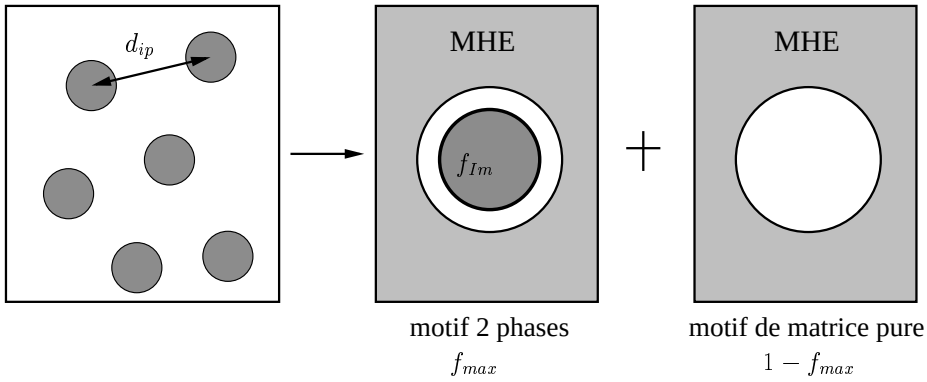


FIG. 3.19 – *Influence de la compacité de l'assemblage sur les prédictions du comportement mécanique par une approche par MMR. Définition des deux motifs considérés.*

Le rayon de l'inclusion enrobée de matrice peut être assimilé à la demi-distance inter-particulaire, on a donc la relation suivante :

$$f_{Im} = \frac{f_I}{f_{max}} = \left(\frac{2R_{inc}}{d_{ip}}\right)^3 \tag{3.20}$$

On voit que l'on introduit le rapport $\frac{2R_{inc}}{d_{ip}}$ dans les équations du modèle micromécanique, il y a donc un effet de taille relatif entre la taille des inclusions et la distance inter-particulaire associé à la notion de compacité de l'assemblage.

Bien que la correspondance soit seulement fortuite car on suppose l'isotropie du matériau, on peut faire référence aux assemblages Cubique Simple (CS), Cubique Centré (CC) et Cubique Faces Centrées (CFC) usuellement définis en cristallographie. Pour ces assemblages, les valeurs de f_{max} peuvent être calculées exactement, à savoir, $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$ ∼0,74 pour le CFC, $\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$ ∼0,68 pour le CC et $\frac{\pi}{6}$ ∼0,52 pour le CS. Plus généralement, on peut considérer n'importe quel assemblage de compacité f_{max}. Pour un assemblage de sphères composites de Hashin (SCH), qui ne peut être obtenu pour des inclusions monodisperses, la valeur de f_{max} vaut 1.

La variation du module de cisaillement effectif en fonction de la fraction volumique d'inclusions, associée à un type d'assemblage, est représentée sur la figure 3.20 pour des modules de l'inclusion et de la matrice donnés. Pour une fraction volumique d'inclusions donnée, et une valeur de d_{ip} fixée, l'effet de renforcement des particules croît avec la taille

des particules. Cet effet de taille est relatif car le rayon des inclusions est toujours rapporté à la distance inter-particulaire considérée.

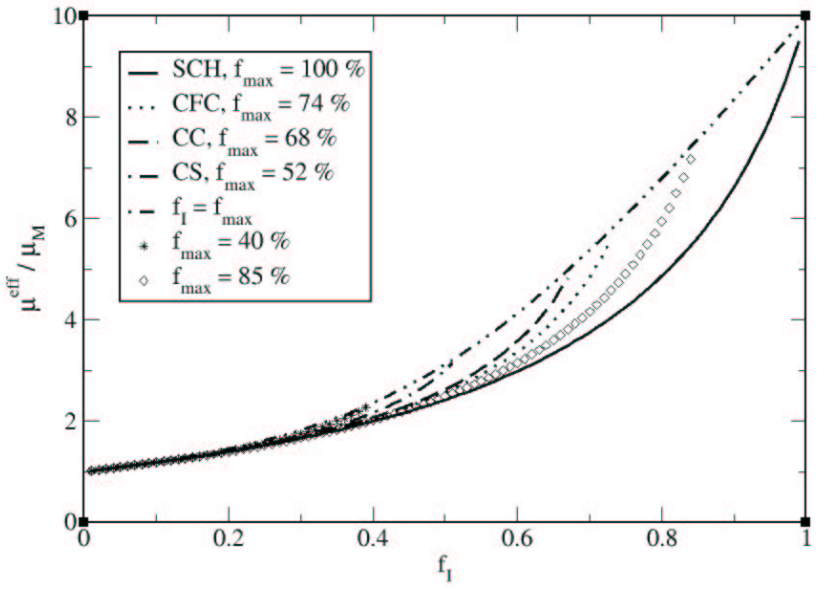


FIG. 3.20 – *Influence de la compacité de l'assemblage sur les prédictions du comportement mécanique par une approche par MMR.* $\mu_I/\mu_M = k_I/k_M = 100$, $\nu_I = \nu_M = 0,125$.

On note que l'assemblage de sphères composites de Hashin minimise cet effet de renforcement des particules. Au contraire, dans le cas où la fraction volumique totale d'inclusions tend vers la compacité de l'assemblage considéré, on retombe sur une estimation auto-cohérente du comportement effectif du matériau qui semble maximiser les propriétés mécaniques.

3.6.2 Inclusions bidisperses

Jusqu'à présent, seul le cas d'inclusions monodisperses a été envisagé. Néanmoins, dans les sytèmes réels, il existe toujours une distribution de la taille des particules. En première approche, on regarde le cas d'inclusions bidisperses, c'est à dire que l'on a deux populations de particules, de rayons respectifs r_{inc} et R_{inc}, parfaitement dispersées. On note $\beta = \frac{r_{inc}}{R_{inc}}$ le rapport entre les deux tailles d'inclusions et en introduisant ce paramètre dans une approche par MMR, on essaye de rendre compte d'un effet de taille relatif au rapport entre les tailles d'inclusions.

Le VER considéré, de volume V, est constitué de m inclusions de rayon r_{inc} et autant de rayon R_{inc} (Fig. 3.21). On fait l'hypothèse simplificatrice qu'il y a le même nombre d'inclusions de chaque population. La fraction volumique totale d'inclusions est $f_I = f_{Ir} + f_{IR}$, avec f_{Ir} et f_{IR} les fractions volumiques respectives en inclusions de rayon r_{inc} et de rayon R_{inc}. On a les relations suivantes :

$$f_{Ir} = m\frac{4\pi {r_{inc}}^3}{3V} \text{ et } f_{IR} = m\frac{4\pi {R_{inc}}^3}{3V} \tag{3.21}$$

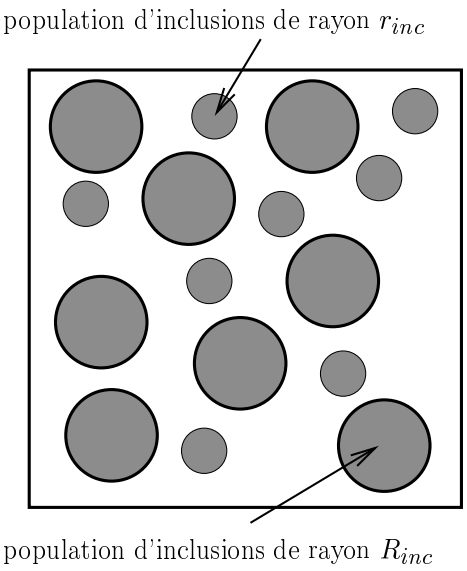


FIG. 3.21 – *Définition du VER considéré dans le cas d'inclusions bidisperses.*

soit, en utilisant la fraction volumique totale d'inclusions, $f_I = m\frac{4\pi({r_{inc}}^3+{R_{inc}}^3)}{3V}$

$$f_{Ir} = f_I\frac{\beta^3}{1+\beta^3} \text{ et } f_{IR} = f_I\frac{1}{1+\beta^3} \tag{3.22}$$

On définit trois motifs (Fig. 3.22). Le motif 1 représente les inclusions de rayon r_{inc} entourées de matrice. Le motif 2, est quant à lui représentatif de la seconde population d'inclusions, celle de rayon R_{inc}. On fait référence à un assemblage de type Cubique Centré (CC) pour lequel les inclusions de rayons R_{inc} se trouvent au sommet du cube et celle de rayon r_{inc} au centre, on a donc bien le même nombre d'inclusions de chaque population. La compacité maximale de cet arrangement vaut $f_{max} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} \sim 68$ %, on définit alors un troisième motif constitué de matrice uniquement pour prendre en compte la matrice hors-motif. On suppose que les proportions en motif 1 (f_{m1}) et motif 2 (f_{m2}) sont identiques et valent $f_{max}/2$. Les fractions volumiques d'inclusions de rayon r_{inc} au sein du motif 1 et de rayon R_{inc} au sein du motif 2, respectivement notées f_{I1r} et f_{I2R}, s'expriment de la façon suivante en fonction du paramètre β :

$$f_{I1r} = \frac{2f_I}{f_{max}}\frac{\beta^3}{1+\beta^3} \text{ et } f_{I2R} = \frac{2f_I}{f_{max}}\frac{1}{1+\beta^3} \tag{3.23}$$

Il est donc possible d'introduire un effet de taille relatif au rapport entre les tailles des populations d'inclusions en exprimant les rapports des rayons des différents motifs en fonction du paramètre β.

Les deux populations d'inclusions jouant un rôle complétement symétrique dans les équations, on considère que les inclusions de rayon R_{inc} représentent les inclusions de plus grande taille par rapport aux inclusions de rayon r_{inc}. On se concentre donc sur des valeurs de β comprisent entre 0 et 1, le cas $\beta = 1$ correspondant au cas des inclusions monodisperses.

Les figures 3.23a et 3.23b, donnant l'évolution des modules de compressibilité et de cisaillement effectifs normalisés par rapport à ceux de la matrice en fonction de la fraction

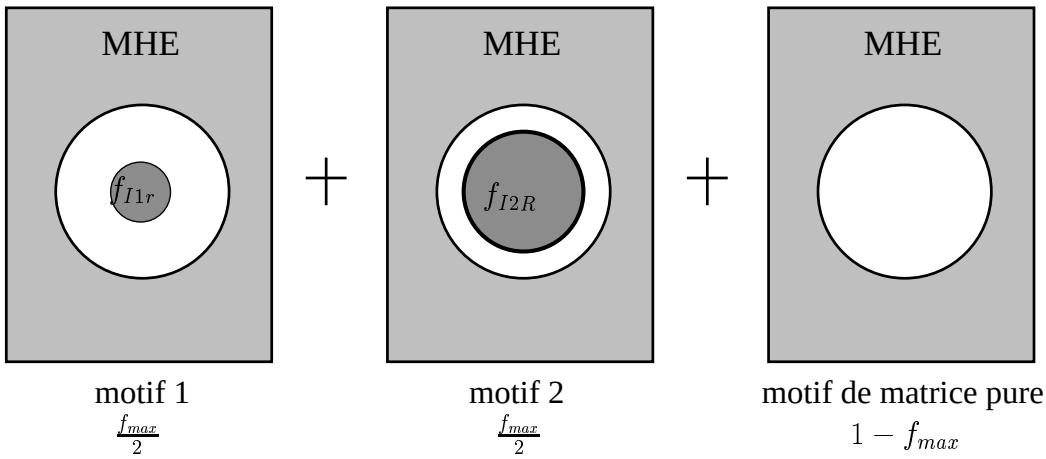


FIG. 3.22 – *Définition des motifs considérés dans le cas d'inclusions bidisperses.*

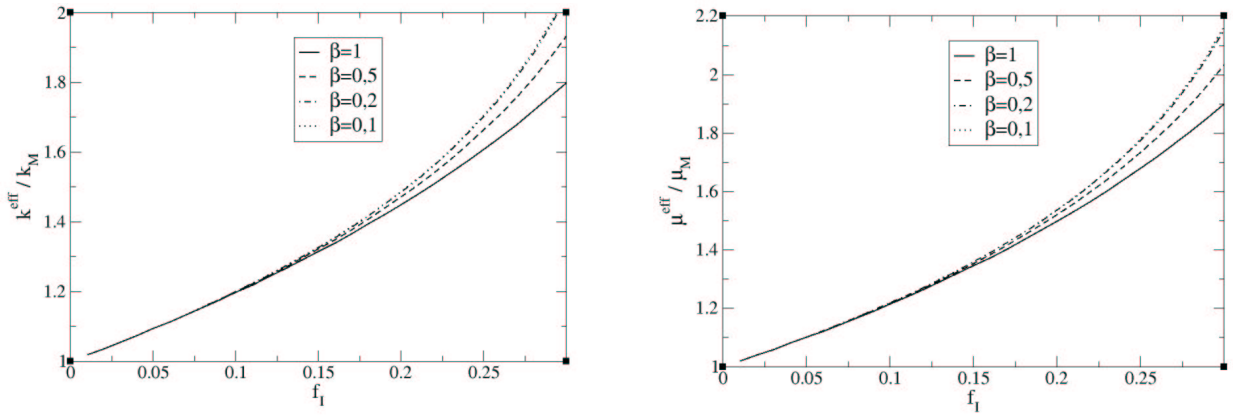


FIG. 3.23 – *Influence du ratio entre les tailles d'inclusions β sur le module a) de compressibilité effectif b) de cisaillement effectif. $\mu_I/\mu_M = k_I/k_M = 100$, $\nu_I = \nu_M = 0,125$.*

volumique totale d'inclusions, mettent en avant une influence du ratio entre les tailles des inclusions. Plus la différence entre les tailles des deux populations d'inclusions est importante, donc plus β est faible, plus le renforcement des propriétés mécaniques est grand. Cet effet est d'autant plus marqué que la fraction volumique d'inclusions augmente.

On note cependant que lorsque β tend vers 0, on tend vers une courbe asymptotique correspondant au cas où il n'y a plus que de la matrice dans le motif 1. On se retrouve avec des inclusions monodisperses de rayon R_{inc} et de fraction volumique f_{IR}. Cela équivaut à définir deux motifs uniquement, le motif 2 dont la proportion est $f_{max}/2$ et un motif de matrice pure dont la proportion est $1 - \dfrac{f_{max}}{2}$.

D'après les prédictions de l'approche par MMR, il semble que, pour améliorer l'effet de renforcement des propriétés mécaniques dû à l'ajout de particules rigides, il est préférable d'avoir des inclusions polydisperses (de plusieurs tailles) plutôt que monodisperses. Pour être catégorique sur un tel phénomène, il serait nécessaire de poursuivre les investigations dans cette voie, notamment en introduisant une notion de distribution statistique de taille des particules.

3.7 Une démarche prometteuse

Comme cela a été présenté tout au long de ce chapitre, il est possible d'introduire des effets de taille dans les modèles micromécaniques.

L'approche micromécanique prend en compte les fractions volumiques des phases, donc des rapports entre des longueurs caractéristiques des phases. Il est alors possible d'introduire assez naturellement des effets de taille relatifs sur le comportement mécanique des matériaux hétérogènes. Ces effets ne sont pas spécifiques à l'échelle nanométrique car ils ne font pas référence à un phénomène physique particulier à cette échelle.

Il est néanmoins possible d'introduire des effets de taille absolues dans les modèles micromécaniques. L'analyse des matériaux hétérogènes permet de mettre en évidence des longueurs caratéristiques du matériau associées à des phénomènes physiques particuliers, par exemple l'interphase de matrice perturbée entourant les inclusions dans les nanocomposites simulés par Dynamique Moléculaire (chapitre 2). L'introduction de cette longueur absolue dans les modèles micromécaniques permet de prendre en compte des effets de taille, par exemple taille des particule dans cette étude.

Peut-être autant que les résultats obtenus sur la prise en compte d'un effet de taille des particules spécifique à l'échelle nanométrique, il faut souligner l'intérêt de la démarche, présentée au cours de ce chapitre, d'introduction de longueurs caractéristiques dans les modèles micromécaniques. Les travaux présentés lors de cette étude représentent une première illustration de cette méthode au cas particulier de nanocomposites particulaires.

Chapitre 4

Interphase et effet de taille

La préparation puis la caractérisation de nanocomposites idéaux, constitués de particules de silice de tailles nanométriques noyées dans une matrice polymère (chapitre 2), ont permis de mettre en évidence des perturbations locales de la matrice au voisinage de la nanoparticule liées à la présence de cette dernière. On observe, entourant l'inclusion, l'apparition d'une interphase de matrice au comportement spécifique. Même si, comme le laissent supposer les courbes traduisant les perturbations locales de la matrice il est probable que les propriétés de l'interphase varient graduellement, dans le cadre de cette étude le comportement de l'interphase est considéré comme uniforme. Au cours du chapitre précédent, il a été montré qu'il est possible d'introduire un effet de taille des particules dans les modèles micromécaniques grâce à la prise en compte de cette interphase. Ce dernier chapitre est dédié à la confrontation entre les simulations de DM et l'approche micromécanique, afin de mieux comprendre le rôle que joue l'interphase de matrice perturbée sur le comportement mécanique effectif des nanocomposites.

Après nous être plus particulièrement intéressés aux perturbations de la matrice en termes de mobilité, d'orientation et de réarrangement local des chaînes de polymère, nous mettons l'accent sur la caractérisation mécanique des nanocomposites. L'étude de l'influence de la présence de l'interphase, ainsi que celle de l'effet de taille des particules sur le comportement mécanique global des nanocomposites se font au travers d'un couplage entre simulations de Dynamique Moléculaire et approche micromécanique. Par la même occasion, un intérêt particulier est porté sur le lien qui existe entre les perturbations configurationnelles locales de la matrice et d'éventuelles propriétés mécaniques spécifiques de l'interphase de matrice perturbée.

Dans un premier temps, grâce à la simulation d'essais mécaniques sur les différents nanocomposites, on regarde s'il existe un effet de taille des particules, ainsi que de fraction volumique de renforts, sur le comportement mécanique global des nanocomposites. Dans un second temps, par la prise en compte d'une interphase d'épaisseur fixe dans le modèle «n+1-phases» [47], un retour de la micromécanique à la DM est effectué pour caractériser plus spécifiquement le comportement mécanique de l'interphase et pour comprendre au mieux les différents effets observés.

Pour différencier les modules effectifs donnés par les simulations de DM et ceux fournis par l'approche micromécanique, tout au long de ce chapitre, deux notations distinctes sont utilisées pour les modules élastiques effectifs. Les notations k^{eff}, μ^{eff}, E^{eff} et ν^{eff} désignent les modules effectifs issus des prédictions du modèle «3+1-phases», alors que ceux issus des simulations de DM sont notés k^{DM}, μ^{DM}, E^{DM} et ν^{DM} respectivement.

4.1 Le comportement mécanique des nanocomposites modèles

Comment se traduit l'ajout de nanoparticules de silice sur le comportement mécanique global du composite ? Existe-t-il un effet de taille des particules sur les propriétés mécaniques ? Voici en substance les deux points que l'on se propose d'aborder au cours de ce paragraphe. C'est aussi l'occasion de regarder si les effets observés à 100 K pour un taux de renforts de 4,44 % le sont aussi à plus forte température (400 K ou 700 K). De même, on s'intéresse au cas des plus fortes fractions volumiques d'inclusions (27,12 %) pour voir si certains phénomènes supplémentaires doivent être pris en compte.

4.1.1 Un effet de taille

Pour mettre en avant un effet de taille des particules, on effectue la comparaison entre les trois nanocomposites avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 % (*r1.5fv4.44*, *r3fv4.44* et *r6fv4.44*) et la matrice pure. Pour s'affranchir de tout effet lié aux conditions de simulations, les essais mécaniques sur les trois systèmes composites sont réalisés suivant les mêmes modes opératoires que ceux définis pour la matrice pure au paragraphe 2.1.1. Les sollicitations sont appliquées suivant des rampes avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1}.

Influence de la taille des particules

Pour les différents nanocomposites avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 % on simule un essai de compression isotrope pour déterminer le module de compressibilité et des essais de cisaillement dans les trois plans de la cellule de base pour identifier le module du cisaillement. Le module de Young et le coefficient de Poisson sont quant à eux déterminés en simulant des essais de traction uniaxiale suivant les trois axes de la cellule de base. Toutes ces simulations sont effectuées à la température de 100 K.

Dans un premier temps, on s'intéresse au comportement mécanique de chacun des composites pris séparément. Les différentes valeurs des modules obtenues sont fournies dans le tableau 4.1.

Dans le cadre de la confrontation avec l'approche micromécanique, les différents modules élastiques déterminés sont les modules effectifs du composite. Ils sont notés respectivement k^{DM}, μ^{DM}, E^{DM} pour les modules de compressibilité, de cisaillement et de Young effectifs du matériau, et ν^{DM} pour le coefficient de Poisson effectif.

Quelque soit le nanocomposite considéré, la comparaison des valeurs brutes, obtenues suivant les trois axes de traction ou dans les trois plans de cisaillement, révèle que les nanocomposites ont un comportement que l'on peut considérer comme isotrope. De même, si on se focalise sur les valeurs moyennes des différents modules, on note un bon respect des relations de l'élasticité linéaire isotrope (annexe B). En conséquence, à la température de 100 K, les trois nanocomposites considérés ont un comportement proche de l'élasticité linéaire isotrope.

La comparaison des modules effectifs des différents nanocomposites avec ceux de la matrice (k_3=4,2 ± 0,5 GPa, μ_3=0,6 ± 0,1 GPa, E_3=1,7 ± 0,1 GPa et $\nu_3 = 0,42 \pm 0,01$) révèle un effet de renfort dû à la présence des nanoparticules. En effet, à l'exception du coefficient de Poisson, tous les modules élastiques sont sensiblement plus élevés pour

modules	*r1.5fv4.44*		*r3fv4.44*		*r6fv4.44*	
	valeurs brutes	moyenne	valeurs brutes	moyenne	valeurs brutes	moyenne
k^{DM} (GPa)		4,2 ± 0,8		4,6 ± 0,3		4,8 ± 0,1
μ^{DM} (GPa)	plan $\{\overrightarrow{x},\overrightarrow{y}\}$: 0,63 plan $\{\overrightarrow{y},\overrightarrow{z}\}$: 0,70 plan $\{\overrightarrow{z},\overrightarrow{x}\}$: 0,68	0,7 ± 0,1	0,71 0,68 0,67	0,7 ± 0,1	0,67 0,68 0,68	0,7 ± 0,1
E^{DM} (GPa)	axe $\overrightarrow{x}$: 1,86 axe $\overrightarrow{y}$: 1,89 axe $\overrightarrow{z}$: 1,89	1,9 ± 0,1	2,04 2,03 2,00	2,0 ± 0,1	2,14 2,11 2,09	2,1 ± 0,1
ν^{DM}	axe $\overrightarrow{x}$: 0,42 axe $\overrightarrow{y}$: 0,42 axe $\overrightarrow{z}$: 0,41	0,42 ± 0,01	0,41 0,41 0,41	0,41 ± 0,01	0,42 0,42 0,41	0,42 ± 0,01

TAB. 4.1 – *Modules élastiques effectifs des différents nanocomposites avec un taux de renforts de 4,44 % à 100 K.*

les nanocomposites que pour la matrice pure. Cependant, cet effet de renforcement reste relativement faible malgré un rapport $\frac{k_1}{k_3}$ proche de 7 (pour rappel, k_1 désigne le module de compressibilité de la silice). Ceci s'explique en partie par le fait que la fraction volumique d'inclusions pour les systèmes considérés est très faible.

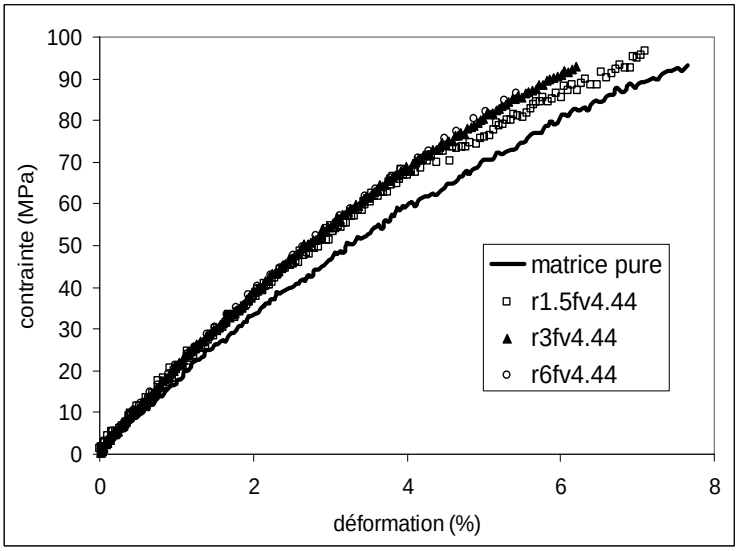


FIG. 4.1 – *Essais de traction à 1 bar.ps^{-1} suivant l'axe $\vec{y}$ à 100 K. Comparaison entre la matrice pure et les nanocomposites avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 %.*

Néanmoins, si on s'intéresse plus particulièrement à un effet de taille des particules sur le comportement des nanocomposites, on observe sur le module de Young que le phénomène de renforcement est plus important lorsque la taille des particules augmente (Fig. 4.1). A priori, ce résultat est contraire à l'effet recherché dans le cadre d'applications industrielles, à savoir que plus la taille des particules décroît, plus le renforcement est important. Le même phénomène de renforcement est mis en avant au travers des résultats sur le module de compressibilité.

Comment expliquer ces observations ? Il est en particulier intéressant de savoir si ces effets sont spécifiques à la température de 100 K.

Que se passe-t-il au dessus de la transition vitreuse ?

Comme cela a été évoqué précédemment, à 100 K, le phénomène de renforcement dû à la présence des inclusions se révèle plus faible que celui attendu et surtout il est plus marqué pour les grosses tailles de particules.

Dans le but de poursuivre les investigations sur l'effet de taille des particules, une étude, similaire à celle réalisée à 100 K sur les nanocomposites avec un fraction volumiques d'inclusions de 4,44 %, est conduite sur les mêmes systèmes (nanocomposites et matrice) à 400 K et 700 K. Cette-fois ci, on se trouve au dessus de la température de transition vitreuse des différents systèmes, de l'ordre de 240 K pour la matrice pure et 180 K pour les nanocomposites (Tab. 2.9, paragraphe 2.2). Pour des températures supérieures à la température de transition vitreuse, le système polymère est beaucoup plus mobile et les fluctuations des dimensions de la cellule de base, permettant de calculer

les déformations, sont importantes. Pour les premiers pourcents de déformation sur la courbe contrainte-déformation, on observe un nuage de point à partir duquel il n'est pas possible de déterminer un module de Young ou de cisaillement. En revanche, la méthode de définition asymptotique du coefficient de Poisson permet de contourner cette difficulté (paragraphe 2.1.1). Lorsque l'on étudie le comportement mécanique des matériaux au dessus de T_g, on se restreint au cas du module de compressibilité et du coefficient de Poisson pour lesquels il est possible d'estimer des valeurs.

Les configurations de référence des systèmes à 400 K et 700 K sont celles issues de la détermination de la température de transition vitreuse et de l'étude de la mobilité des chaînes des différents systèmes (paragraphe 2.2.2) ; pour rappel elles sont extraites lors de la montée en température.

Dans le but d'affiner l'étude de l'effet de taille autour de la transition vitreuse, des essais de compression isotrope sont réalisés sur la matrice et les nanocomposites *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44* à la température de 200 K. Les configurations de références sont extraites lors de la montée en température du cycle de détermination de la T_g et les trois systèmes sont relaxés pendant 2 ns NPT à 5000 bar et 200 K. Par la suite, on simule uniquement un essai de compression isotrope avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1} pour déterminer le module de compressibilité.

Comme cela a déjà été remarqué, à cause de la très faible fraction volumique d'inclusions, le coefficient de Poisson ne révèle aucun effet de taille ni de présence des particules de renfort (Tab. 4.2). En revanche, la valeur du coefficient augmente de façon significative au dessus de T_g. A l'état vitreux, pour tous les systèmes considérés, le coefficient de Poisson est de 0,42 ± 0,01 alors qu'à l'état caoutchoutique sa valeur est de 0,46 ± 0,01. Ce phénomène d'augmentation du coefficient de Poisson au passage de la T_g se rencontre très fréquement lors de l'étude des matériaux polymères et traduit une augmentation du caractère incompressible du matériau à l'état caoutchoutique.

température	*r1.5fv4.44*	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	matrice pure
100 K	4,2 ± 0,8 GPa 0,42 ± 0,01	4,6 ± 0,3 GPa 0,42 ± 0,01	4,8 ± 0,1 GPa 0,42 ± 0,01	4,2 ± 0,5 GPa 0,42 ± 0,01
200 K	3,9 ± 0,8 GPa	4,3 ± 0,3 GPa		4,1 ± 0,5 GPa
400 K	3,0 ± 0,8 GPa 0,46 ± 0,01	3,2 ± 0,3 GPa 0,46 ± 0,01	3,2 ± 0,1 0,45 ± 0,01	3,2 ± 0,5 GPa 0,46 ± 0,01
700 K	2,7 ± 0,8 GPa 0,46 ± 0,01	2,8 ± 0,3 GPa 0,46 ± 0,01	2,8 ± 0,1 0,45 ± 0,01	2,8 ± 0,5 GPa 0,46 ± 0,01

TAB. 4.2 – *Valeurs du module de compressibilité et du coefficient de Poisson en fonction de la température.*

En ce qui concerne le module de compressibilité, on note que c'est au passage de la transition vitreuse que les écarts entre les modules des différents systèmes sont les plus marqués. L'étude de l'effet de taille, pour les différentes températures considérées, confirme le fait que l'effet de renfort est plus important lorsque la taille des particules augmente. Ce qui est encore plus surprenant aux vues de ces résultats, c'est le fait que, malgré la présence des particules rigides, à 200 K, 400 K et 700 K le module de compressibilité du nanocomposite *r1.5fv4.44* est plus faible que celui de la matrice pure. On observe donc

une diminution des propriétés mécaniques du composite en dépit de l'ajout de renforts rigides. Ce phénomène a déjà été observé dans des études de DM [24, 60].

Une étude complèmentaire sur la silice moléculaire est réalisée afin de regarder comment évoluent les modules élastiques de cette phase avec la température. Les essais mécaniques à 400 K et 700 K ont été simulés selon les mêmes procédures que celles appliquées sur la silice à 100 K (paragraphe 2.1.2). Le module de compressibilité est déterminé en simulant trois paliers successifs de compression isotrope à 5000 bars, 6000 bars et 4000 bars (pendant 100 ps NPT). Les essais de traction uniaxiale et de cisaillement plan sont appliqués avec un taux de chargement de 10 bar.ps^{-1}. Les valeurs moyennes des différents modules élastiques de la silice pour les trois températures (100 K, 400 K et 700 K) sont récapitulées dans le tableau 4.3.

température	100 K	400 K	700 K
k_1 (GPa)	31,8 ± 0,5	32,2 ± 0,5	34,0 ± 0,5
μ_1 (GPa)	27 ± 1	27 ± 1	27 ± 1
E_1 (GPa)	60 ± 5	63 ± 5	64 ± 5
ν_1	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01	0,19 ± 0,01

TAB. 4.3 – *Valeurs des modules élastiques de la silice en fonction de la température.*

On note une légère tendance à la hausse des modules de la silice avec la température, qui, au contraire, devrait favoriser le renforcement des polymères. L'explication du phénomène d'adoucissement des propriétés mécaniques observé dans certains cas n'est donc pas la conséquence d'une variation de module de la silice avec la température. La tendance à la hausse observée sur les modules élastiques de la silice avec la température pourrait être due à l'augmentation de la composante entropique des modules avec la température. La silice étant constituée d'un réseau de liaisons entre les différents atomes, son entropie est élevée à haute température et, lorsque l'on applique une sollicitation, elle diminue entraînant une résistance supplémentaire des liaisons. Sur la plage des températures balayées, cet écart est inférieur à 7 % dans le pire des cas (celui du module de compressibilité), par la suite on fait l'hypothèse que le comportement mécanique de la silice est indépendant de la température car, la fraction volumique d'inclusions étant faible, l'influence de la variation des modules élastiques de la silice avec la température sur le comportement effectif des nanocomposites est négligeable.

4.1.2 Le rôle de la rigidité de la matrice

Pour expliquer en partie l'adoucissement observé sur certains nanocomposites malgré l'ajout de particules rigides, il faut s'intéresser à l'écart de température de transition vitreuse entre les nanocomposites et la matrice.

Comme précisé dans le paragraphe 2.2 lors de la détermination de la température de transition vitreuse des différents systèmes étudiés, il s'avère que l'ajout des nanoparticules de renfort se traduit par une chute importante de la température de transition vitreuse (de l'ordre de 60 K).

Le passage de la transition vitreuse se traduit par une chute importante des modules. Si on compare le comportement mécanique de deux matériaux polymères (ou composites

à matrice polymère) ayant un écart important de valeur de T_g à une température intermédiaire entre les transitions vitreuses des deux matériaux, il est fort possible que le matériau le plus rigide, s'il a la T_g la plus basse, ait des propriétés moindres à la température d'étude que le second matériau. Dans ce cas, plutôt que de parler en température absolue, il est plus judicieux de faire la comparaison entre les différents systèmes à même rapport de $\frac{T}{T_g}$ (les deux températures étant prises en degrés Kelvin).

En première approche, on considère que la taille et la fraction volumique des inclusions n'ont pas d'influence sur la température de transition vitreuse des nanocomposites (Tab. 2.9 du paragraphe 2.2). La T_g des nanocomposites est prise égale à 180 K alors que celle de la matrice est de l'ordre de 240 K.

La confrontation avec les nanocomposites *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44* se fait à 200 K et 400 K, dans la plage de température autour de T_g où l'influence de la température est la plus sensible sur le comportement des matériaux. Le module de compressibilité de la matrice est déterminé à 276 K et 533 K et est comparé aux modules de compressibilité des deux nanocomposites à 200 K et 400 K respectivement, donc à même valeur de $\frac{T}{T_g}$ dans chaque cas. Pour déterminer le module de compressibilité de la matrice aux deux nouvelles températures considérées, on applique la même méthode que celle décrite précédemment. On extrait les configurations lors de la montée en température du cycle de détermination de la T_g que l'on relaxe 2 ns NPT à 5000 bar et 276 K (ou 533 K), puis, on simule l'essai de compression isotrope avec un taux de chargement de 1 bar.ps^{-1}.

A 276 K, le module de compressibilité de la matrice k_3 est de 3,4 $\pm$ 0,5 GPa, contre 3,9 $\pm$ 0,8 GPa et 4,3 $\pm$ 0,3 GPa respectivement pour les modules de compressibilité effectifs k^{eff} des nanocomposites *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44* à 200 K. A 533 K, cette fois-ci, k_3 vaut 3,0 $\pm$ 0,5 GPa contre 3,0 $\pm$ 0,8 GPa et 3,2 $\pm$ 0,3 GPa pour k^{eff} à 400 K (respectivement pour les systèmes *r1.5fv4.44* et *r3fv4.44*). On note donc, qu'une partie de l'adoucissement observé malgré la présence des renforts est dû à la forte chute de la température de transition vitreuse induite par l'ajout des nanoparticules.

La rigidité de la matrice joue un rôle important sur le comportement global du composite. Néanmoins, on peut voir lors de la confrontation 400 K (pour les nanocomposites)/533 K (pour la matrice) que le phénomène d'adoucissement persiste. Il existe par conséquent une autre particularité de l'échelle nanométrique à considérer pour rendre compte de l'effet des renforts sur le comportement mécanique des nanocomposites.

4.1.3 L'effet de la fraction volumique de renforts

Dans le but d'améliorer la compréhension des phénomènes de renforcement des propriétés mécaniques des nanocomposites, on regarde ce qui se passe dans le cas des systèmes avec un taux de renforts de 27,12 % (*r3fv27.12* et *r6fv27.12*).

L'effet de taille à plus fort taux de renforts

L'étude du comportement mécanique des deux nanocomposites à plus forte fraction volumique de renforts est réalisée à 100 K, 400 K et 700 K. Comme pour tous les autres nanocomposites étudiés précédemment, on simule un essai de compression isotrope pour déterminer la valeur du module de compressibilité, des essais de cisaillement plan pour le module de cisaillement, et des essais de traction uniaxiale pour le module de Young et le coefficient de Poisson. Les procédures appliquées sont celles utilisées jusqu'à présent et

décrites lors de la caractérisation du comportement mécanique de la matrice (paragraphe 2.1.1). Les taux de chargement appliqués sont de 1 bar.ps^{-1}.

Les valeurs des différents modules élastiques à 100 K pour les nanocomposites *r3fv27.12* et *r6fv27.12* sont fournies dans le tableau 4.4.

modules	*r3fv27.12*		*r6fv27.12*	
	valeurs brutes	moyenne	valeurs brutes	moyenne
k^{DM} (GPa)		5,4 ± 0,5		5,9 ± 0,3
μ^{DM} (GPa)	plan $\{\overrightarrow{x},\overrightarrow{y}\}$: 0,89 plan $\{\overrightarrow{y},\overrightarrow{z}\}$: 0,97 plan $\{\overrightarrow{z},\overrightarrow{x}\}$: 1,00	0,9 ± 0,1	0,95 1,02 0,95	1,0 ± 0,1
E^{DM} (GPa)	axe $\overrightarrow{x}$: 3,62 axe $\overrightarrow{y}$: 3,20 axe $\overrightarrow{z}$: 3,50	3,4 ± 0,3	3,61 3,58 3,75	3,6 ± 0,2
ν^{DM}	axe $\overrightarrow{x}$: 0,38 axe $\overrightarrow{y}$: 0,39 axe $\overrightarrow{z}$: 0,39	0,39 ± 0,01	0,40 0,38 0,40	0,39 ± 0,01

TAB. 4.4 – *Modules effectifs des nanocomposites avec un taux de renforts de 27,12 % à la température de 100 K.*

Comme pour tous les autres systèmes simulés (différents nanocomposites, silice et matrice pure), on note une bonne isotropie de ces deux nanocomposites. De même, les valeurs moyennes des différents modules montrent un bon accord avec les relations de l'élasticité linéaire isotrope (annexe B). A 100 K, on peut donc considérer que les nanocomposites *r3fv27.12* et *r6fv27.12* ont un comportement élastique linéaire isotrope.

Lorsque l'on compare les modules effectifs de ces deux nanocomposites aux modules de la matrice pure (k_3=4,2 ± 0,5 GPa, μ_3=0,6 ± 0,1 GPa, E_3=1,7 ± 0,1 GPa et ν_3 = 0,42±0,01), cette fois-ci, à plus forte fraction volumique d'inclusions, l'effet de renfort dû à l'ajout des nanoparticules est plus net. Cet effet de renfort est perceptible sur l'ensemble des modules, contrairement au cas des nanocomposites avec 4,44 % d'inclusions pour lesquels seuls les modules de Young et de compressibilité permettent de mettre en évidence ce phénomène au dessous de T_g.

Concernant l'effet de taille, le renforcement est plus marqué lorsque la taille des nanoparticules augmente (Fig. 4.2). On retrouve le phénomène déjà observé sur les systèmes à plus faible fraction volumique. On note cependant que le module de cisaillement et le coefficient de Poisson semblent peu sensibles à l'effet de taille des particules de renfort.

Si on effectue la comparaison des modules de compressibilité entre la matrice pure et les nanocomposites *r3fv27.12* et *r6fv27.12* à 400 K et 700 K (Tab. 4.5), on observe toujours un effet de renforcement assez net dû à l'ajout des nanoparticules de silice. Ce renforcement, comme à 100 K, est d'autant plus important que la taille des inclusions croît.

En revanche, on n'observe plus le cas critique pour lequel, en dépit de l'ajout de nanoparticules rigides, un adoucissement du comportement mécanique apparaît. Ceci s'explique par le fait que, pour une fraction volumique d'inclusions de 27,12 %, les proportions des phases d'interphase et de matrice sont plus faibles. Leur rôle, et en particulier leur forte variation de rigidité avec la température, en est donc diminué.

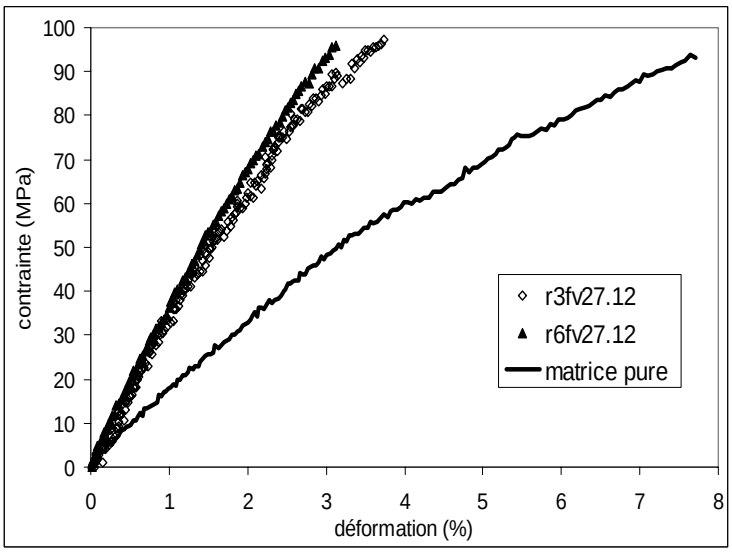


FIG. 4.2 – *Essais de traction à 1 bar.ps*$^{-1}$ *suivant l'axe* $\vec{x}$ *à 100 K. Comparaison entre la matrice pure et les nanocomposites avec une fraction volumique d'inclusions de 27,12 %.*

température	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*	matrice pure
100 K	k^{DM}=5,4 ± 0,6 GPa	5,9 ± 0,2 GPa	k_3=4,2 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,39 ± 0,01	0,39 ± 0,01	ν_3=0,42 ± 0,01
400 K	k^{DM}=3,8 ± 0,6 GPa	3,9 ± 0,2 GPa	k_3=3,2 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01
700 K	k^{DM}=3,2 ± 0,6 GPa	3,4 ± 0,2 GPa	k_3=2,8 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01

TAB. 4.5 – *Valeurs du module de compressibilité et du coefficient de Poisson en fonction de la température pour les systèmes r3fv27.12, r6fv27.12 et la matrice pure.*

La fraction volumique d'inclusions ne semble pas influencer le sens de variation de l'effet de taille sur le comportement mécanique des nanocomposites. En effet, à 27,12 % comme à 4,44 % d'inclusions, l'effet de renforcement observé augmente avec la taille des particules.

L'influence de la fraction volumique

La confrontation des systèmes *r3fv4.44* et *r3fv27.12* d'une part, et *r6fv4.44* et *r6fv27.12* d'autre part, permet d'étudier l'effet de la fraction volumique d'inclusions sur le phénomène de renforcement des propriétés mécaniques des nanocomposites.

Les différentes valeurs des modules pour les deux systèmes avec des rayons d'inclusions de 3 nm sont fournies dans le tableau 4.6. En ce qui concerne la confrontation entre les deux nanocomposites ayant des inclusions de 6 nm de rayon, les valeurs des modules sont fournies dans le tableau 4.7. Dans chaque cas, la confrontation se fait à 100 K, 400 K et 700 K, ainsi qu'avec la matrice.

Quelles que soient la température et la taille d'inclusions considérées, l'effet de renfort

température	*r3fv4.44*	*r3fv27.12*	matrice pure
100 K	k^{DM}=4,6 ± 0,3 GPa	5,4 ± 0,6 GPa	k_3=4,2 ± 0,5 GPa
	μ^{DM}=0,7 ± 0,1 GPa	0,9 ± 0,1 GPa	μ_3=0,6 ± 0,1 GPa
	E^{DM}=2,0 ± 0,1 GPa	3,4 ± 0,3 GPa	E_3=1,7 ± 0,1 GPa
	ν^{MD}=0,41 ± 0,01	0,39 ± 0,01	ν_3=0,42 ± 0,01
400 K	k^{DM}=3,2 ± 0,3 GPa	3,8 ± 0,6 GPa	k_3=3,2 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,46 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01
700 K	k^{DM}=2,8 ± 0,3 GPa	3,2 ± 0,6 GPa	k_3=2,8 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,46 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01

TAB. 4.6 – *Valeurs des modules pour les systèmes r3fv4.44, r3fv27.12, et matrice pure.*

température	*r6fv4.44*	*r6fv27.12*	matrice pure
100 K	k^{DM}=4,8 ± 0,1 GPa	5,9 ± 0,6 GPa	k_3=4,2 ± 0,5 GPa
	μ^{DM}=0,7 ± 0,1 GPa	1.0 ± 0,1 GPa	μ_3=0,6 ± 0,1 GPa
	E^{DM}=2,1 ± 0,1 GPa	3,6 ± 0,2 GPa	E_3=1,7 ± 0,1 GPa
	ν^{DM}=0,42 ± 0,01	0,39 ± 0,01	ν_3=0,42 ± 0,01
400 K	k^{DM}=3,2 ± 0,3 GPa	3,9 ± 0,6 GPa	k_3=3,2 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01
700 K	k^{MD}=2,8 ± 0,3 GPa	3,4 ± 0,6 GPa	k_3=2,8 ± 0,5 GPa
	ν^{DM}=0,45 ± 0,01	0,45 ± 0,01	ν_3=0,46 ± 0,01

TAB. 4.7 – *Valeurs des modules pour les systèmes r6fv4.44, r6fv27.12, et matrice pure.*

dû à la présence des nanoparticules augmente avec la fraction volumique d'inclusions (Fig. 4.3). Ce résultat est conforme à ceux obtenus dans plusieurs études expérimentales sur les nanocomposites à matrice polymère [67, 65].

4.1.4 Des effets inattendus

Lorsque l'on regarde les résultats obtenus pour les différents modules, on observe deux phénomènes contraires à ceux attendus, voire surprenants. Ces phénomènes s'observent surtout dans des cas limites, c'est à dire lorsque la taille des particules et leur fraction volumique deviennent très faibles.

Si dans la plupart des cas la présence des nanoparticules rigides se traduit par une augmentation des propriétes mécaniques du matériau composite par rapport à celles de la matrice pure, l'effet de taille observé est contraire à celui espéré. Suivant le principe selon lequel plus les particules sont de petite taille, plus elles sont nombreuses à fraction volumique d'inclusions fixée, on s'attend à observer un effet de renfort plus marqué lorsque la taille des inclusions décroît. Or, même si à une échelle aussi fine que celle du nanomètre il est difficile de prédire ce qui se passe avec le regard classique de la Mécanique des Milieux Continus, c'est l'effet inverse que l'on observe, le renfort est plus marqué pour les grosses particules.

Le second phénomène, peut être le plus surprenant, est le fait que, malgré l'ajout de particules rigides, on observe que le module de compressibilité du système *r1.5fv4.44* est plus faible que celui de la matrice pure lorsque l'on dépasse la transition vitreuse.

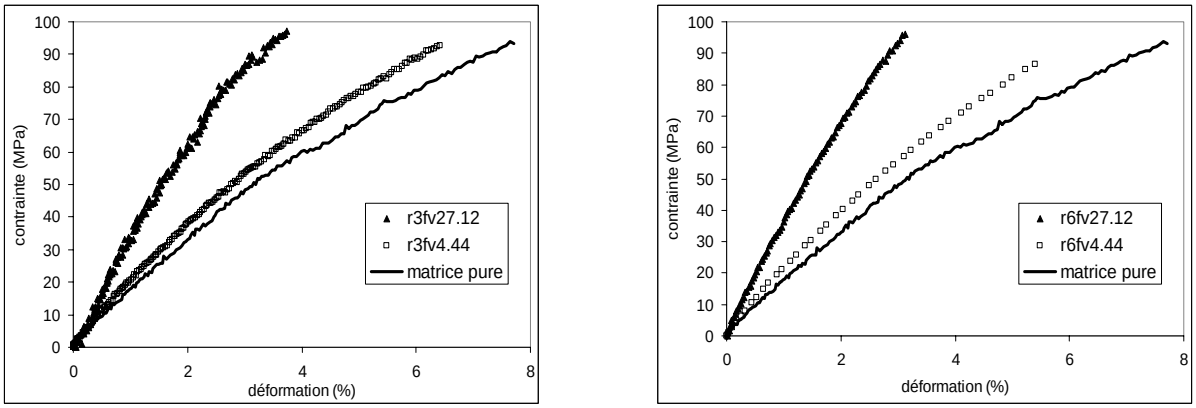


FIG. 4.3 – *Essais de traction à 1 bar.ps*$^{-1}$ *suivant l'axe* $\vec{x}$ *à 100 K. Comparaison entre la matrice pure et les nanocomposites avec des inclusions a) de 3 nm de rayon b) de 6 nm de rayon.*

Un tel phénomène d'adoucissement des propriétés mécaniques en dépit de la présence de renforts rigides a déjà été observé par Brown *et al.* [24] et Odegard *et al.* [60]. Comment s'explique-t-il ?

L'existence de l'interphase de matrice perturbée serait-elle la cause de ces phénomènes ?

4.2 Confrontation entre Dynamique Moléculaire et approche micromécanique

Dans le chapitre précédent, un aller entre la DM et l'approche micromécanique a permis, via la considération d'une longueur caractéristique de l'échelle nanométrique, l'introduction d'un effet de taille des particules dans les modèles micromécaniques. Au cours de ce paragraphe, un retour de la micromécanique vers la DM, en considérant une interphase de matrice perturbée aux propriétés mécaniques plus faibles que celles de la matrice pure, permet d'expliquer les phénomènes de renforcement observés lors de l'étude du comportement mécanique des nanocomposites au travers de la DM (paragraphe 4.1).

4.2.1 Problématique de la confrontation

La confrontation entre deux outils distincts, à savoir les simulations de Dynamique Moléculaire et la micromécanique des matériaux hétérogènes, pose certaines questions.

Le choix des modèles confrontés

La confrontation entre l'effet de taille des particules prédit par les modèles micromécaniques et celui observé au travers des simulations de DM, se fait grâce au modèle «3+1-phases» [47]. Dans le cas de faibles fractions volumiques d'inclusions, ce modèle se révèle très pertinent pour prédire le comportement mécanique de nanocomposites de type inclusions/matrice. De plus, il est moins restrictif que les modèles dilués en ce qui concerne la plage des fractions volumiques d'inclusions enrobées qu'il est possible de balayer.

Cette confrontation a lieu pour les systèmes *r1.5fv4.44*, *r3fv4.44* et *r6fv4.44* pour lesquelles la fraction volumique d'inclusions est de 4,44 %. Les fractions volumiques d'inclusions enrobées, en considérant une épaisseur d'interphase de 2 nm à 100 K, sont respectivement de 60,84 % pour le système *r1.5fv4.44*, 24,99 % pour le système *r3fv4.44* et 14,96 % pour le système *r6fv4.44*.

Répartition périodique ou aléatoire des particules

Un point soulevé par la confrontation entre la DM et l'approche micromécanique concerne le problème de la périodicité. En effet, lorsque la procédure de préparation des nanocomposites a été décrite (chapitre 2), il a toujours été fait référence à une cellule de base composée d'une nanoparticule de silice entourée de matrice. Les systèmes simulés en DM sont donc périodiques. Au contraire, les approches présentées en micromécanique sont basées sur des distributions aléatoires des différentes phases.

En ce qui concerne la Mécanique des Milieux Continus, il existe des méthodes en homogénéisation périodique, mais la plupart font appel aux éléments finis, ce qui nécessiterait le développement d'outils supplémentaires pour une éventuelle mise en œuvre dans le cadre de cette étude.

Côté Dynamique Moléculaire, pour diminuer la périodicité des systèmes envisagés, il est possible d'introduire plusieurs nanoparticules dispersées aléatoirement dans la cellule de base. Néanmoins, on est très rapidement restreint par la taille des systèmes. Concrétement, dans le cadre de cette étude, faire une cellule de base constituée de huit nanoparticules de 3 nm de rayon dispersées dans la matrice de 640 chaînes de 1000 sites CH_2 revient à travailler sur un système de près de 700000 atomes avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44%, ce qui équivaut au système *r3fv4.44* mais avec huit fois plus d'atomes. De plus, cette méthode, qui se traduit par une augmentation importante de la taille des systèmes simulés pour une même fraction volumique et une même taille d'inclusions, ne permet pas de faire disparaître la périodicité des systèmes, mais seulement de la reporter à une autre échelle. La réalisation de tels systèmes a été envisagée dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse mais, par manque de temps et devant la discutabilité des bénéfices apportés par une étude partielle du problème, ils n'ont pas été entrepris.

Si on se permet cette confrontation entre l'aspect périodique des systèmes de DM et celui aléatoire de l'approche micromécanique, c'est sur la base des travaux de Hervé et Zaoui [49]. En effet, dans le cadre de la Mécanique des Milieux Continus, la confrontation entre une modélisation par éléments finis (périodique) et un modèle «n+1-phases» (aléatoire) pour des systèmes de type fibres/matrice a montré qu'il n'existe pas de différences significatives entre les prédictions du comportement mécanique de ces deux approches.

Données du problème

Grâce aux simulations de Dynamique Moléculaire, on connait :
- la fraction volumique d'inclusions f_1 ;
- l'épaisseur d'interphase e_{int} ;
- les modules élastiques de la phase d'inclusion, k_1 et μ_1 ;
- les modules élastiques de la phase de matrice, k_3 et μ_3.

Pour chacun des trois nanocomposites considérés, on connait le rayon des inclusions R_{inc} et les modules effectifs k^{DM} et μ^{DM}. On cherche à déterminer les valeurs des modules

élastiques k_2 et μ_2 de la phase d'interphase permettant de prédire l'effet de renforcement des propriétés mécaniques observé au cours des simulations de DM. On fait l'hypothèse que les propriétés de l'interphase ne dépendent pas de la taille des inclusions.

4.2.2 Une interphase plus souple que la matrice

La détermination des modules élastiques de l'interphase est effectuée à 100 K. Pour valider les résultats obtenus, bien qu'à 400 K et 700 K seul le module de compressibilité est estimé, une méthode est mise en œuvre afin d'obtenir une approximation du module de compressibilité de l'interphase à ces températures.

Détermination des modules effectifs de l'interphase

A la température de 100 K, on dispose de tous les modules élastiques pour les différents nanocomposites, ainsi que pour la silice et la matrice pure. Par analogie avec l'approche micromécanique, les modules de compressibilité et de cisaillement sont privilégiés lors de la confrontation DM/micromécanique.

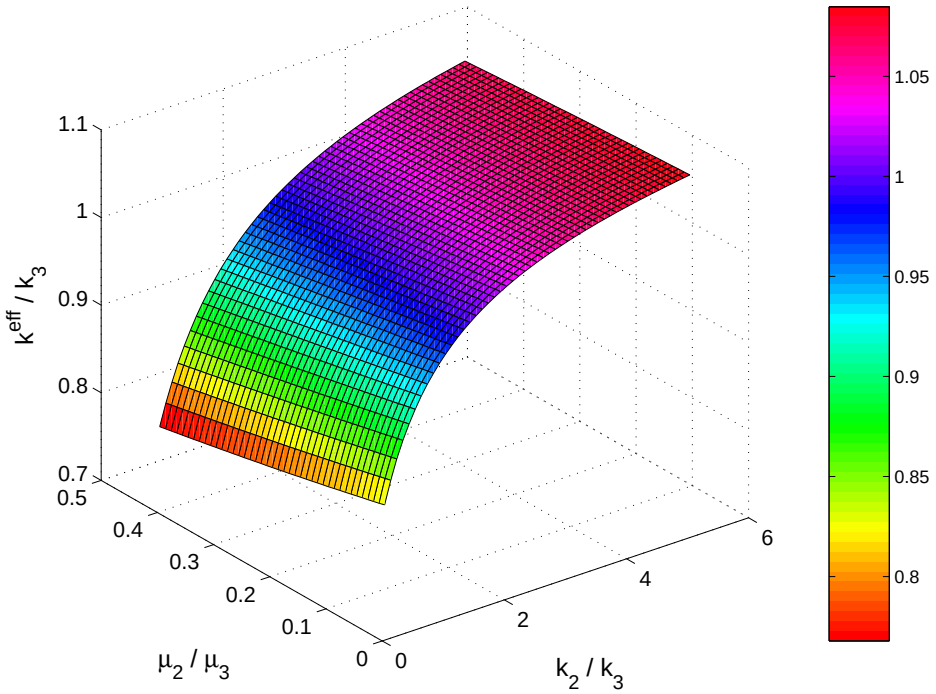


FIG. 4.4 – *Evolution du module de compressibilité effectif (normalisé par rapport à celui de la matrice) en fonction des modules de compressibilité et de cisaillement de l'interphase (normalisés par rapport à ceux de la matrice. k_3=4,2 GPa, k_1=31,8 GPa, μ_3=0,6 GPa, μ_1=27,0 GPa, e_{int}=2 nm, f_1=4,44 %.*

Lorsque l'on trace $k^{eff}(k_2, \mu_2)$ on obtient une surface concave ne présentant aucun extremum local (Fig 4.4). On voit qu'il existe une infinité de couples (k_2,μ_2) donnant une même valeur de k^{eff} par le modèle «3+1-phases», il en est de même pour μ^{eff}.

Pour une taille d'inclusions donnée, on détermine l'ensemble des couples (k_2,μ_2) pour lesquelles $k^{eff}(k_2, \mu_2)$ est égal au module issu des simulation de DM, noté k^{DM}, à dk^{DM} près, $k^{eff}(k_2, \mu_2) \in [k^{DM} - dk^{DM}; k^{DM} + dk^{DM}]$.

Pour une taille d'inclusions donnée, on reproduit la même opération sur le module de cisaillement effectif. On obtient ainsi l'ensemble des couples ($k_2{}'$,$\mu_2{}'$) tels que $\mu^{eff}(k_2{}', \mu_2{}') \in [\mu^{DM} - d\mu^{DM}; \mu^{DM} + d\mu^{DM}]$, où μ^{DM} représente le module de cisaillement effectif donné par les simulations de DM, et μ^{eff} représente le module de cisaillement effectif fourni par le modèle «3+1-phases». Le terme $d\mu^{DM}$ traduit la précision avec laquelle on souhaite approcher le module de cisaillement donné par les simulations de DM.

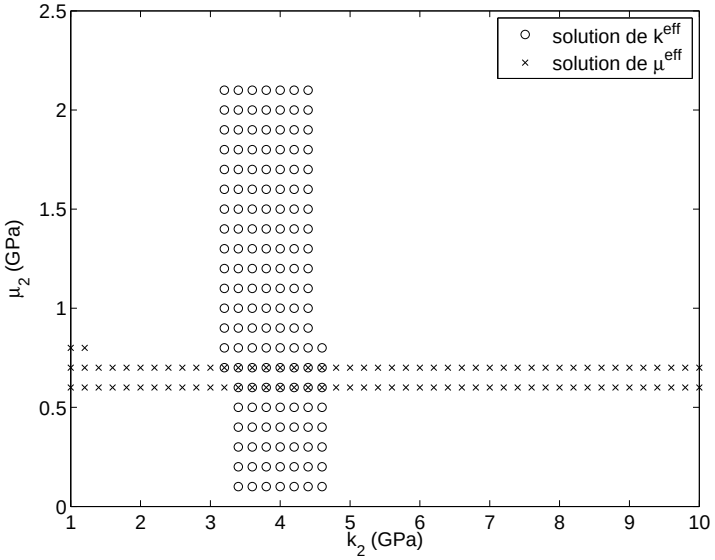


FIG. 4.5 – *Confrontation DM/«3+1-phases» pour le nanocomposite r1.5fv4.44 à 100 K. Ensemble des couples (k_2,μ_2) permettant d'approximer les modules effectifs issus de la DM à 10 % près.*

Pour chacun des trois nanocomposites (*r1.5fv4.44*, *r3fv4.44* et *r6fv4.44*), on trace les domaines des couples (k_2,μ_2) et ($k_2{}'$,$\mu_2{}'$) (Figs. 4.5, 4.6a et 4.6b). L'incertitude sur les modules issus de la DM dépendant de la taille du système étudié et du module élastique considéré, on décide d'effectuer la confrontation pour une incertitude de 10 % sur les modules issus de la DM, $\frac{dk^{DM}}{k^{DM}} = \frac{d\mu^{DM}}{\mu^{DM}} = 0,1$. Il est très rassurant de voir que, quelque soit le nanocomposite étudié, ces deux domaines ont une intersection non vide. Il est possible d'optimiser la confrontation entre simulations de DM et approche micromécanique en utilisant simultanément les modules de compressibilité et de cisaillement.

On remarque que les domaines sont de plus en plus larges lorsque la taille des inclusions augmente. Etant donné que la précision reste la même, cela signifie que la courbure de la surface $k^{eff}(k_2, \mu_2)$ diminue lorsque le rayon des inclusions croît. Ceci, en accord avec les courbes présentées dans le chapitre précédent (paragraphe 3.3), traduit le fait que l'effet de taille des particules s'accélère lorsque le rayon des inclusions devient très faible.

Pour voir s'il existe un domaine de valeurs de k_2 et μ_2 pour lequel notre problème a une solution, c'est à dire que l'on peut trouver au moins un couple (k_2,μ_2) tel que à la fois $k^{eff} = k^{DM} \pm 0,1 \times k^{DM}$ et $\mu^{eff} = \mu^{DM} \pm 0,1 \times \mu^{DM}$, on regarde si l'intersection des trois domaines définis précédemment est non vide, ce qui est le cas (Fig. 4.7). On définit alors

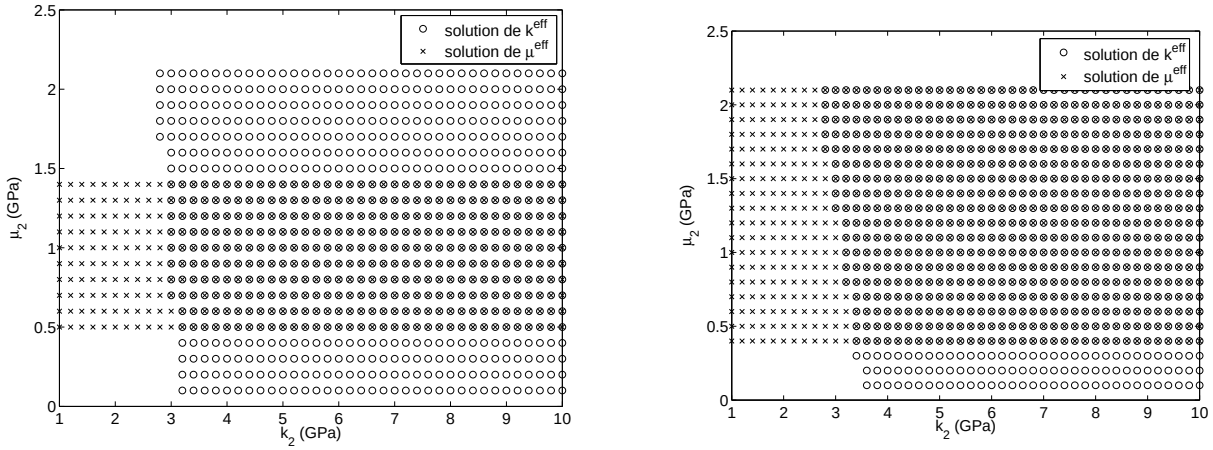


FIG. 4.6 – *Confrontation DM/«3+1-phases» à 100 K a) pour le nanocomposite r3fv4.44 b) pour le nanocomposite r6fv4.44. Ensemble des couples (k_2,μ_2) permettant d'approximer les modules effectifs issus de la DM à 10 % près.*

le couple solution comme le point du plan $\{k_2,\mu_2\}$ qui est le centre de l'intersection des trois domaines. A cause de l'échantillonnage des valeurs de k_2 et μ_2, l'intersection est de forme rectangulaire ; son centre est défini comme la moyenne des valeurs sur la frontière. On obtient alors pour l'interphase un module de compressibilité de 4,0 GPa et un module de cisaillement de 0,6 GPa. En comparaison, ces mêmes modules sont respectivement de 4,2 GPa et 0,6 GPa pour la matrice, l'interphase est donc plus souple que la matrice.

Si maintenant on injecte les valeurs obtenues pour les modules élastiques de l'interphase dans un modèle «3+1-phases», on obtient les courbes présentées à la figure 4.8. La confrontation avec les résultats issus de la DM se montre cohérente : qualitativement les effets de renforcement sont similaires et, quantitativement, les écarts entre les deux approches restent relativement faibles (10 % au maximum). Le fait que l'on observe aucun effet de taille sur le module de cisaillement s'explique par l'égalité entre les modules de cisaillement de la matrice et de l'interphase.

Pour la confrontation au dessus de la température de transition vitreuse (à 400 K et à 700 K), on ne dispose que d'une approximation du module de compressibilité et du coefficient de Poisson. Etant donnée la forme des expressions des modules effectifs, en fonction des modules des différentes phases constitutives, données par le modèle «3+1-phases», il est impossible d'obtenir à la fois une approximation de k_2 et μ_2 en ne connaissant que k^{eff}. Comme le coefficient de Poisson n'est influencé, ni par la présence des inclusions, ni par leur taille, on fait l'hypothèse que le coefficient de Poisson de l'interphase reste le même que celui de la matrice pure. Cette hypothèse est plutôt bien vérifiée à 100 K en utilisant la relation donnant le coefficient de Poisson en fonction des modules de compressibilité et de cisaillement dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope (annexe B). A partir de là, on balaye en k_2 pour tracer la courbe $k^{eff} = g(k_2)$ qui passe au plus près des trois points issus des simulations de DM. Il ne faut pas perdre de vue que, les modules, mais aussi l'épaisseur d'interphase, changent avec la température. La détermination du k_2 optimal permettant de passer au plus près des trois modules de compressibilité effectifs issus de la DM se fait grâce à une méthode des moindres carrés, on minimise la grandeur $\sum({k^{DM}}_i - {k^{eff}}_i(k_2))^2$ pour i égale 1 à 3. Les termes ${k^{DM}}_i$ et ${k^{eff}}_i(k_2)$ représentent respec-

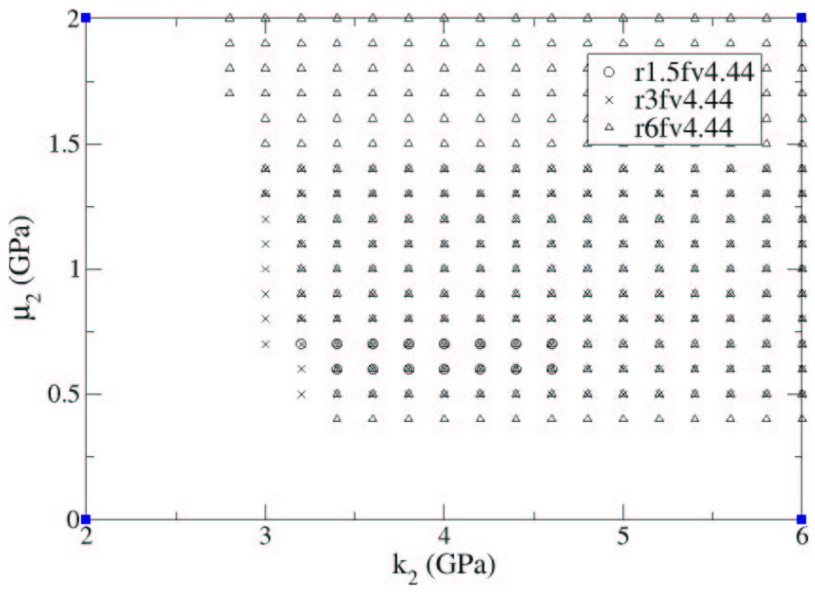


FIG. 4.7 – *Confrontation DM/«3+1-phases» pour les trois nanocomposite r1.5fv4.44, r3fv4.44 et r6fv4.44 à 100 K.* e_{int} *= 2 nm.*

tivement les modules de compressibilité effectifs donnés, par les simulations de DM d'une part et, par le modèle «3+1-phases» d'autre part, pour le nanocomposite considéré.

Les figures 4.9a et 4.9b montrent les résultats de cette confrontation. Une fois que l'on a déterminé le k_2 optimal, connaissant ν_2 (égal à 0,46 pour les systèmes considérés), il est possible de prédire l'effet de taille sur les modules de Young et de cisaillement. A 400 K, alors que le module de compressibilité de la matrice est de 3,2 GPa, celui de l'interphase est de 2,3 GPa. A 700 K, le module compressibilité de l'interphase est de 1,7 GPa contre 2,8 GPa pour la matrice.

L'analyse de ces différents résultats montre que lorsque l'interphase est plus souple que la matrice, d'une part l'effet de renfort prédit par les modèles micromécaniques est conforme à celui observé au cours des simulations de DM (le renforcement est plus marqué pour les grandes tailles de particules), et, d'autre part, il existe effectivement un rayon critique des inclusions en dessous duquel un effet d'adoucissement des propriétés mécaniques des nanocomposites peut-être observé en dépit de la présence des particules rigides.

Les raisons d'une interphase plus souple

Pour expliquer le fait que les perturbations locales de la matrice entraînent un adoucissement local du comportement de cette dernière, phénomène déjà observé par van Workum et de Pablo dans le cas de films minces de polymère au voisinage du substrat [90], on envisage deux solutions : soit les phénomènes oscillatoires observés sur la distribution de la masse volumique des chaînes de polymère en fonction de la distance à la surface de la nanoparticule se traduisent par une diminution globale de la masse volumique du polymère dans la coquille d'interphase entourant la nanoparticule (on a alors un matériau moins dense et moins rigide que la matrice pure), soit l'orientation préférentielle des chaînes de polymère, de façon tangentielle à la surface de la nanoparticule, au voisinage

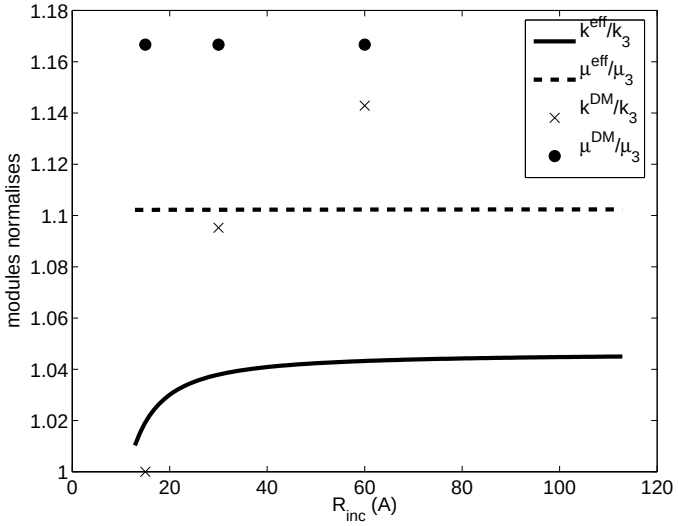


FIG. 4.8 – *Effet de taille prédit par le modèle «3+1-phases» dans le cadre de la confrontation avec la DM à 100 K.* e_{int}*= 2 nm,* f_1*= 4,44 %. Pour le système r6fv4.44, les points* $\frac{k^{DM}}{k_3}$ *et* $\frac{\mu^{DM}}{\mu_3}$ *sont confondus.*

de cette dernière se traduit par une augmentation de la part des interactions de Van der Waals entre les chaînes par rapport aux liaisons rigides au sein de la chaîne. Ces deux explications envisagées induisent une diminution de la rigidité de la matrice perturbée.

Les deux scénari envisagés n'ont pour l'instant pas pu être discutés. Néanmoins, quelque soit le phénomène physique à considérer, perturbation de la masse volumique ou réorientation des segments de chaînes, on peut facilement imaginer que le comportement de l'interphase n'est plus isotrope mais révèle au contraire une orthotropie radiale. Ceci pourrait expliquer le fait que la présence des particules de renfort sur le comportement mécanique des nanocomposites est surtout sensible sur les modules de compressibilité et de Young, pour lesquels le matériau est sollicité suivant une direction radiale, direction d'anisotropie.

Le fait que l'interphase soit plus souple que la matrice pure peut sembler contradictoire avec la diminution de mobilité des chaînes de polymère observée au voisinage des nanoparticules. Néanmoins, il ne faut pas perdre de vue que la réorientation locale des chaînes dans l'interphase traduit une anisotropie radiale de cette dernière. Le changement d'architecture des chaînes au voisinage du renfort s'accompagne donc d'un changement de comportement du matériau qui soulève des questions supplémentaires quant à une éventuelle confrontation directe entre les comportements de l'intrphase et de la matrice.

4.3 Une confrontation entre deux approches

L'étude du comportement mécanique des nanocomposites au travers des simulations de DM a mis en évidence un effet de taille des particules particulier. En dépit de la présence de particules rigides, l'effet de renforcement reste peu marqué et augmente avec la taille des particules. De plus, lorsque la taille des inclusions de silice devient très faible,

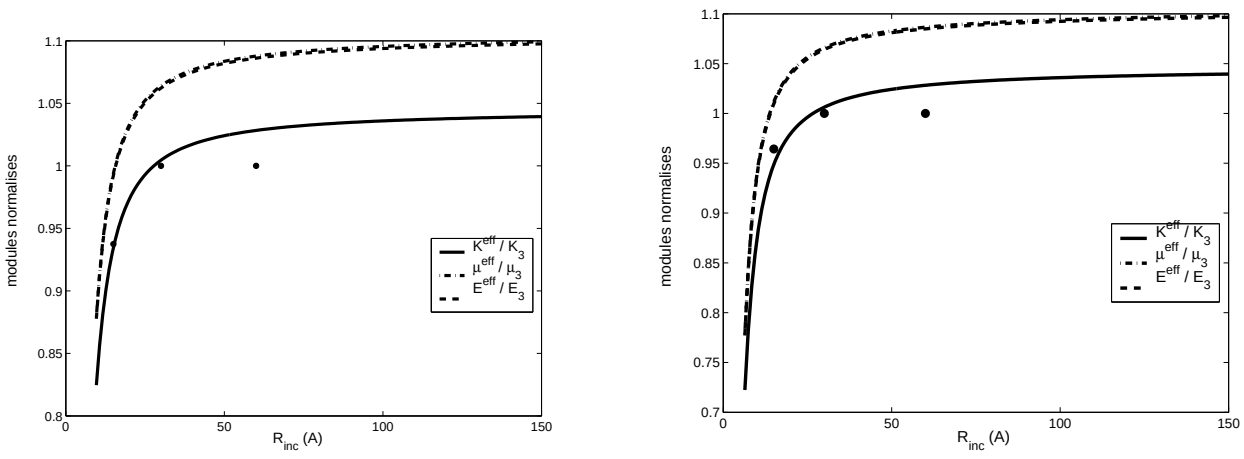


FIG. 4.9 – *Confrontation DM/«3+1-phases» a) à 400 K, e_{int}= 1,5 nm, ν_2= 0,46 b) à 700 K, e_{int}= 1 nm, ν_2= 0,46. Détermination de k_2 tel que la courbe $k^{eff}(R_{inc})$ passe au plus près des résultats de la DM. Les ronds représentent les points issus de la DM, $\frac{k^{DM}}{k_3}$.*

on peut observer un adoucissement des propriétés mécaniques.

La confrontation entre la Dynamique moléculaire et l'approche par Motifs Morphologiques Représentatifs se révèle être un enrichissemnet mutuel des deux méthodes. En considérant l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les inclusions, dont les propriétés mécaniques sont plus faibles que celles de la matrice et dont l'épaisseur est indépendante de la taille des nanoparticules, il est possible d'introduire dans le modèle «3+1-phases» (et dans les modèles micromécaniques en général) un effet de taille des particules qui permet de rendre compte des phénomènes de renforcement des propriétés mécaniques observés lors des simulations de Dynamique Moléculaire.

Conclusions et perspectives

En conclusion, nous résumons ci-dessous les principaux résultats obtenus au cours de cette étude avant de dégager quelques pistes possibles d'approfondissement et d'élargissement.

Principaux résultats

Dans un premier temps, l'étude de nanocomposites virtuels par le biais de simulations de Dynamique Moléculaire a permis de mettre en évidence l'existence d'une interphase de matrice perturbée entourant les inclusions. Les nanocomposites simulés sont composés d'inclusions de silice noyées dans une matrice polymère amorphe. Si la matrice est constituée d'un polymère idéal simple, le modèle de silice développé permet d'introduire la distance silicium-oxygène comme longueur interne de la silice et, ainsi, de justifier d'une taille des particules. Pour les différents nanocomposites simulés, on observe un arrangement des chaînes de polymère en couches concentriques, de densité différente et orientées tangentiellement à la surface de l'inclusion, traduisant l'existence d'une interphase de matrice perturbée. L'étendue de cette zone est indépendante de la taille des inclusions et du taux de renforts, mais décroît lorsque la température augmente.

Dans un deuxième temps, via la considération de cette interphase d'épaisseur fixe entourant les nanoparticules, un intèrêt particulier a été porté sur l'introduction, dans les modèles micromécaniques, d'un effet de taille des inclusions sur les propriétés mécaniques effectives des nanocomposites. Tout d'abord, cet effet de taille a été introduit dans le modèle des inclusions enrobées diluées. Une extension de ce modèle au cas des plus fortes fractions volumiques d'inclusions enrobées a été proposée pour mieux rendre compte de l'effet de taille des particules. Par la suite, un effet similaire a pu être introduit dans une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs, approche pour laquelle la prise en considération de longueurs internes ne semblait pas évidente au premier abord. Pour les faibles fractions volumiques d'inclusions la prise en compte d'un seul motif de type 3 phases se révèle pertinente, de même la correction apportée au modèle dilué est efficace. Dans le cas des fortes fractions volumiques d'inclusions, le choix des motifs joue un rôle important sur l'amplitude de l'effet de renforcement prédit. Dans le cas d'une interphase plus souple que la matrice, on prédit une augmentation des modules élastiques effectifs avec la taille des inclusions et lorsque l'épaisseur d'interphase décroît. Au contraire, pour une interphase plus raide que la matrice, les modules effectifs augmentent lorsque la taille des inclusions diminue et lorsque l'épaisseur d'interphase augmente.

Pour finir, l'étude du comportement mécanique des nanocomposites virtuels au travers des simulations de Dynamique Moléculaire a permis de mettre en évidence un phénomène de renforcement des modules effectifs (en particulier pour les modules de Young et de compressibilité) qui augmente avec la taille des inclusions. Dans certains cas, en dépit

de la présence des nanoparticules rigides, on observe même une diminution des modules effectifs. Une partie de ce second phénomène, observé à forte température, s'explique par la forte chute de la température de transition vitreuse des nanocomposites induite par l'ajout des nanoparticules. Pour comprendre ces phénomènes, les modules élastiques de l'interphase ont été déterminés par méthode inverse grâce au modèle «3+1-phases». Il s'avère que l'interphase de matrice perturbée a des modules effectifs plus faibles que ceux de la matrice pure, ce qui permet d'expliquer les phénomènes de renforcement observés au cours des simulations de Dynamique Moléculaire.

Au terme de ce travail de thèse, on note que l'inquiétude initiale sur la possibilité d'établir un lien entre Dynamique Moléculaire et approche micromécanique (étude d'effets d'échelle) a été levée. Dans un sens, en introduisant des informations fournies par la modélisation moléculaire (comme l'épaisseur d'interphase) dans les modèles micromécaniques, il est possible de prédire des effets de taille absolus qui, en retour permettent d'expliquer les phénomènes de renforcement observés par Dynamique Moléculaire.

Bien que cette étude soit restreinte au cas des polymères chargés, l'intérêt de la démarche proposée au cours de ces travaux réside dans le fait qu'elle peut s'étendre au cas plus général de la prise en compte de longueurs caractéristiques dans les matériaux hétérogènes. La confrontation entre différentes approches de science des matériaux permet de mettre en avant des phénomènes physiques particuliers. En y associant des longueurs caractéristiques, donc des échelles pertinentes à considérer, il est ainsi possible de prédire le comportement mécanique du matériaux à ces échelles caractéristiques.

Perspectives

A la lumière des résultats obtenus, on voit que le champ des perspectives concernant l'étude d'effets de taille dans les matériaux hétérogènes est très vaste, ce aussi bien dans le domaine de la modélisation moléculaire que de celui des modèles micromécaniques.

Concernant les simulations de Dynamique Moléculaire, on s'est jusqu'à présent restreint à des nanocomposites relativement simples, surtout en ce qui concerne la matrice polymère. Un des défits pour la modélisation moléculaire serait d'appréhender toute la complexité des phénomènes qui se produisent à l'interface entre la particule de renfort et la matrice. L'étendue des perturbations de la matrice observées au voisinage des renforts semble être liée à la nature des interactions entre les inclusions et la matrice. Comment varie l'épaisseur d'interphase en fonction de l'interaction inclusions/matrice (interactions à distance, liaisons chimiques) ? Lorsque les inclusions deviennent très proches (fortes fractions volumiques ou très faibles tailles d'inclusions) faut-il prendre en compte le rôle de l'interaction entre les inclusions pour la compréhension des phénomènes ? En ce qui concerne la matrice, à l'aide de méthodes de type «coarse grained», il est aussi envisageable de regarder l'influence de la taille des groupements ou de la complexité de l'architecture des chaînes sur le comportement de la matrice perturbée. Il reste encore de nombreuses questions sans réponses concernant la caractérisation de l'interphase.

Du côté micromécanique, les effets de taille considérés dans ces travaux ne sont qu'un échantillon d'effets possibles. Notamment, les questions concernant les influences de la compacité et de la dispersion des arrangements de particules ont à peine été abordées. Les travaux de Torquato *et al.* [33, 52, 81] peuvent être une source d'inspiration importante pour traiter ces questions. Le cas des inclusions polydisperses a lui aussi à peine été évoqué, il reste donc beaucoup à faire dans l'optique d'une confrontation avec des

nanocomposites réels pour lesquels on a souvent une distribution des tailles de particules. L'étude des nanocomposites particulaires du point de vue expérimental met souvent en avant des problèmes d'agrégation, est-il possible de rendre compte de ces phénomènes dans une approche par Motifs Morphologiques Représentatifs ? Pour aborder ce problème, il pourrait être envisagé de considŕer des domaines de phase différentes en fonction de la présence ou non d'amas. De plus, l'étude présentée ici dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope peut être étendue à des comportement plus complexe, comme en utilisant les modules complexes dans le cadre la viscoélasticité par exemple.

Comme cela a été évoqué à plusieurs reprises dans ce manuscrit, dans le cadre d'une confrontation entre simulations de Dynamique Moléculaire et approche micromécanique, il existe encore des problèmes très intéressants à traiter. On peut par exemple se focaliser sur des problèmes de confinement de la matrice entre les inclusions lorsque la fraction volumique des inclusions devient importante et que leur taille décroît (donc leur nombre augmente). Il ne faut pas non plus oublier la problématique liée à la confrontation entre des systèmes périodiques (modélisation moléculaire) et des sytèmes aléatoires (modèles micromécaniques) qui soulève certaines questions très pertinentes.

Il serait aussi très intéressant de pouvoir déterminer directement les modules élastiques de l'interphase au travers des simulations de DM dans le but de les comparer avec ceux obtenus par méthode inverse à l'aide des modèles micromécaniques. Pour être pertinente, cette méthode, consistant à déterminer les propriétés dans des sous-volumes de la cellule de base, nécessite que le système étudié soit suffisament grand pour que l'incertitude sur les grandeurs moyennes calculées dans les différents sous-volumes soit faible. A très court terme, une telle méthode est envisageable sur le système *r6fv4.44* constitué de plus de 700000 atomes. En plus des modules élastiques, il serait aussi possible de déterminer par cette voie la température de transition vitreuse de l'interphase de matrice perturbée. Pour la caractérisation de grandeurs locales sur de plus petits systèmes, la solution pourrait aussi venir de la théorie des fluctuations des déformations [89, 90, 92].

Bien entendu, une confrontation avec l'expérience se révèlerait encore plus enrichissante pour la compéhension des effets de taille dans les matériaux hétérogènes, particulièrement à une échelle aussi fine que celle du nanomètre. Par exemple, une confrontation entre une étude par simulations de DM et une étude expérimentale sur le comportement mécanique d'élastomères chargés (matériaux couramment utilisés dans l'industrie automobile) pourrait fournir des données très intéressantes sur le comportement de nanocomposites particulaires. Dans ce cadre, un apport de l'approche micromécanique pourrait être envisagé grâce à la linéarisation (par méthode affine, sécante *etc.*) du comportement mécanique de ces matériaux. La difficulté d'une confrontation entre expérience et modélisation tient du fait des hypothèses simplificatrice qui doivent être faites pour développer les modèles et qui ne rendent pas forcement bien compte de la complexité des phénomènes réels.

Bibliographie

[1] N. D. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, and Y. Bomal. Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica. *Polymer Composites*, 22 :312–325, 2001.

[2] N. D. Albérola and P. Mélé. Composites particulaires : modélisation du comportement viscoélastique, assortie du concept de percolation. *Comptes Rendus à l'Académie des Sciences, Série II*, 319 :1129–1134, 1994.

[3] N. D. Albérola and P. Mélé. Interface and mechanical coupling effects in model particulate composite. *Polymer Engineering and Science, Special Issue*, 1997.

[4] R. A. Andrievski and A. M. Glezer. Size effects in properties of nanomaterials. *Scripta Mater*, 44 :1621–1624, 2001.

[5] B. J. Ash, L. S. Schadler, and R. W. Siegel. Glass transition behavior of alumina / polymethylmethacrylate nanocomposites. *Materials Letters*, 55 :83–87, 2002.

[6] D. Barbier, D. Brown, A. C. Grillet, and S. Neyertz. Interface between end-functionalized peo oligomers and a silica nanoparticle studied by molecular dynamics simulations. *Macromolecules*, 37 :4695–4710, 2004.

[7] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81 :3684–3690, 1984.

[8] A. Bergeret and N. D. Albérola. A study of the interphase in styrene-mathacrylic acid copolymer / glass bead composites. *Polymer*, 37(13) :2759–2765, 1996.

[9] J. Berriot, F. Lequeux, L. Monnerie, H. Montes, D. Long, and P.Sotta. Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a h nmr study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310 :719–724, 2002.

[10] J. Berriot, F. Martin, H. Montes, L. Monnerie, and P.Sotta. Reinforcement of model filled elastomers ; characterization of the cross-linking density at the filler-elastomer interface by h nmr measurements. *Polymer*, 44 :1437–1447, 2003.

[11] M. Bornert. *Morphologie microstructurale et comportement mécanique : caractérisations expérimentales, approches par bornes et estimations autocohérentes généralisées.* PhD thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, novembre 1996.

[12] M. Bornert, E. Hervé, C. Stoltz, and A. Zaoui. Self-consistent approaches and strain heterogeneities in two-phase elatoplastic materials. *Appl. Mech. Rew.*, 47 :67–76, 1994.

[13] M. Bornert, C. Stoltz, and A. Zaoui. Morphologically representative pattern - based bounding in elasticity. *J. Mech. Phys. Solids*, 44 :307–331, 1996.

[14] A. Brodka and T. W. Zerda. Properties of liquid acetone in silica pores : Molecula dynamics simulations. *Journal of Chemical Physics*, 104 :6319–6326, 1996.

[15] D. Brown. The gmq user manual version 3. 1999.

[16] D. Brown and J. H. R. Clarke. Erratum : On the determination of rate constants from equilibrium molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 94 :4684, 1990.

[17] D. Brown and J. H. R. Clarke. On the determination of rate constants from equilibrium molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 93 :4117–4122, 1990.

[18] D. Brown and J. H. R. Clarke. A loose coupling constant pressure molecular dynamics algorithm for use in the modelling of polymers materials. *Computer Physics Communications*, 62 :360–369, 1991.

[19] D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda, and T. Yamakazi. A molecular dynamics study of chain configurationin n=100 alkane liquid. *Journal of Chemical Physics*, 100 :1684–1692, 1994.

[20] D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda, and T. Yamakazi. The preparation of polymer melt samplesfor computer simulation studies. *Journal of Chemical Physics*, 100 :6011–6018, 1994.

[21] D. Brown, J. H. R. Clarke, M. Okuda, and T. Yamakazi. A large scale molecular dynamics study of chain configurations in the n=100 alkane melt. *Journal of Chemical Physics*, 104 :2078–2082, 1996.

[22] D. Brown and B. Maigret. Large scale molecular dynamics simulations using the domain decomposition approach. *Speedup*, 12(2) :33–40, 1999.

[23] D. Brown, S. Marceau, P. Mélé, and N. D. Albérola. Molecular dynamics studies of model silica-polymer nanocomposite systems. *Proceedings of Eurofillers 2003, Université d'Alicante, Espagne*, pages 225–228, 8-11 septembre 2003.

[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 :1395–1406, 2003.

[25] D. Brown, H. Minoux, and B. Maigret. A domain decomposition parallel processing algorithm for molecular dynamics simulations of systems of arbitrary connectivity. *Computer Physics Communications*, 103 :170–186, 1997.

[26] D. Brown and S. Neyertz. A general pressure tensor calculation for molecular dynamics simulations. *Molecular Physics*, 84(3) :577–595, 1995.

[27] E. Chabert. *Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation.* PhD thesis, INSA de Lyon, février 2002.

[28] E. Chabert, M. Bornert, E. Bourgeat-Lami, J.-Y. Cavaillé, R. Dendievel, C. Gauthier, J. L. Putaux, and A. Zaoui. Filler-filler interactions and viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering A*, 381 :320–330, 2004.

[29] E. Chabert, R. Dendievel, C. Gauthier, and J.-Y. Cavaillé. Prediction of the elastic response of polymer based nanocomposites : a mien field approach and a discrete simulation. *Composites Science and Technology*, 64 :309–316, 2004.

[30] R. M. Christensen and K. H. Lo. Solution for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J. Mech. Phys. Solids*, 27 :315–330, 1979.

[31] D. Colombini and F. H. J. Maurer. Origin of additional mechanical transitions in multicomponent polymeric materials. *Macromolecules*, 35 :5891–5902, 2002.

[32] D. M. Delozier, K. A. Watson, J. G. Smith, and J. W. Connell. Preparation and characterization of space durable polymer nanocomposite films. *Composites Science and Technology*, 65 :749–755, 2005.

[33] A. Donev, I. Cisse, D. Sachs, E. A. Variano, F. H. Stillinger, R. Connelly, S. Torquato, and P. M. Chaikin. Improving the density of jammed disordered packings using ellipsoids. *Science*, 303 :990–993, 2004.

[34] J. D. Eshelby. *The continuum theory of lattice defects.* F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press Inc., 1956. Prog. Solid State Phys., 3, p. 79-144.

[35] J. D. Eshelby. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems. *Proc. R. Soc. Lond.*, A421 :376–396, 1957.

[36] P. P. Ewald. Die berechnung optischer und elektronischer itterpotentiale. *Annalen der Physik.*, 64 :253–287, 1921.

[37] P. J. Flory. *Statistical mechanics of chains molecules*, volume 35. Hanser Publishers, 1989.

[38] S. J. V. Frankland, V. M. Harik, G. M. Odegard, D. W. Brenner, and T. S. Gates. The stress-strain behaviour of polymer-nanotube composites from molecular dynamics simulation. *Composites Science and Technology*, 63 :1655–1661, 2003.

[39] P. Gallo, M. Rovere, M. A. Ricci, C. Hartning, and E. Spohr. Evidence of glassy behaviour of water molecules in confined states. *Philosophical magazine B (Physics of Condensed Matter : Statistical Mechanics, Electonic, Optical and Magnetic Properties), 7^{th} International Workshop on Disordered Systems*, 79 :1923–1930, mars 1999.

[40] M. Griebel and J. Hamaekers. Molecular dynamics simulations of the elastic moduli of polymer-carbon nanotube composites. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, 193 :1773–1788, 2004.

[41] S. Grigoras, A. A. Gusev, S. Santos, and U. W. Suter. Evaluation of the elastic constants of nanoparticles from atomistic simulations. *Polymer*, 43 :489–494, 2002.

[42] S. P. Gubin. Metalcontaining nano-particles within polymeric matrices : preparation, structure, and properties. *Colloids and Surfaces A*, 202 :155–163, 2002.

[43] Z. Hashin. The elastic moduli of heterogeneous materials. *J. Appl. Mech.*, pages 143–150, march 1962.

[44] Z. Hashin and S. Shtrickman. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids*, 11 :127–140, 1963.

[45] E. Hervé, C. Stoltz, and A. Zaoui. A propos de l'assemblage des sphères composites de hashin. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 313 :857–862, 1991.

[46] E. Hervé and A. Zaoui. Modelling the effective behavior of nonlinear matrix-inclusion composites. *Eur. J. Mech., A/Solids*, 9 :505–515, 1990.

[47] E. Hervé and A. Zaoui. n-layered inclusion-based micromechanical modelling. *Int. J. Engng. Sci.*, 31 :1–10, 1993.

[48] E. Hervé and A. Zaoui. Elastic behavior of multiply coated fibre-reinforced composites. *Int. J. Engng. Sci.*, 33 :1419–1433, 1995.

[49] E. Hervé and A. Zaoui. Morphological n-layered cylindrical pattern-based micromechanical modelling. In D. F. Parker and A. H. England (eds.), editors, *IUTAM Symposium on Anisotropy, Inhomogeneity and Nonlinearity in Solid Mechanics*, pages 403–408. Kluwer Academic Publishers, 1995.

[50] L. Song Hi and P. J. Rossky. A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces - a molecular dynamics simulation study. *Journal of Chemical Physics*, 100 :3334–3345, 1994.

[51] J. H. Irving and J. G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. iv. the equations of hydrodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 18 :817–829, 1950.

[52] A. R. Kansal, S. Torquato, and F. H. Stillinger. Diversity of order and densities in jammed hard-particle packings. *Phys. Rev. E*, 66(041109), 2002.

[53] E. Kröner. Self-consistent scheme and graded desorder in polycristal elasticity. *J. Phys.*, F8 :2261–2267, 1978.

[54] J. Llorca, M. Elices, and Y Termonia. Elastic properties of sphere-reinforced composites with a mesophase. *Acta mater.*, 48 :4589–4597, 2000.

[55] S. Marceau. *Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques des nanocomposites.* PhD thesis, Université de Savoie, mai 2003.

[56] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, 21 :1087–1099, 1953.

[57] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica*, 21 :571–574, 1973.

[58] S. Neyert and D. Brown. Preparation of bulk melt chain configurations of polycyclic polymers. *Journal of Chemical Physics*, 115 :708–717, 2001.

[59] C. B. Ng, L. S. Schadler, and R. W. Siegel. Synthesis and mechanical properties of tio_2-epoxy nanocomposites. *Nanostructured Materials*, 12 :507–510, 1999.

[60] G. M. Odegard, T. C. Clancy, and T. S. Gates. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites. *Polymer*, 46 :553–562, 2005.

[61] M. S. Ozmusul and R. C. Picu. Elastic moduli of particulate composites with graded filler-matrix interfaces. *Polymer Composites*, 23(1) :110–119, 2002.

[62] M. S. Ozmusul, R. C. Picu, S. S. Sternstein, and S. K. Kumar. Lattice monte carlo simulations of chain conformations in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 38 :4495–4500, 2005.

[63] J. Perez. *Physique et mćanique des polymères amorphes.* Paris : Tec et Doc, 1992. 384 p.

[64] J. Perez. *Matériaux non cristallins et science du désordre.* Collections des sciences appliquées de l'INSA de Lyon, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2001. 557 p.

[65] F. X. Perrin, V. Nguyen, and J. L. Vernet. Mechanical properties of polyacrylic-titania hybrids - microhardness studies. *Polymer*, 43 :6159–6167, 2002.

[66] Z. S. Petrovic, Y. J. Cho, I. Javni, S. Magonov, N. Yerina, D. W. Schaefer, J. Ilavsky, and A. Waddon. Effect of silica nanoparticles on morphology of segmented polyurethanes. *Polymer*, 45 :4285–4295, 2004.

[67] E. Reynaud, T. Jouen, C. Gauthier, G. Vigier, and J. Varlet. Nanofillers in polymeric matrix : a study on silica reinforced pa6. *Polymer*, 42 :8759–8768, 2001.

[68] J. P. Ryckeart, I. R. Mc Donald, and M. L. Klein. Disorder in the pseudohexagonal rotator phases of n-alkanes : molecular dynamics calculations for tricosane. *Molecular Physics*, 67 :957–979, 1989.

[69] R. W. Siegel, S. K. Chang, B. J. Ash, J. Stone, P. M. Ajayan, R. W. Doremus, and L. S. Schadler. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. *Scripta Mater*, 44 :2061–2064, 2001.

[70] G. D. Smith, D. Bedrov, L. Li, and O. Byutner. A molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites. *J. Chem. Phys.*, 117 :9478–9489, 2002.

[71] J. S. Smith, D. Bedrov, and G. D. Smith. A molecular dynamics simulation study of nanoparticle interactions in a model polymer-nanoparticle composite. *Composites Science and Technology*, 63 :1599–1605, 2003.

[72] W. Smith. A replicated data molecular dynamics strategy for the parallel ewald sum. *Computer Physics Communications*, 67 :392–406, 1992.

[73] F. W. Starr, J. F. Douglas, and S. C. Glotzer. Origin of particle clusturing in a simulated polymer nanocomposite and its impact on rheology. *J. Chem. Phys.*, 119 :1777–1788, 2003.

[74] F. W. Starr, T. B. Schrøder, and S. C. Glotzer. Effects of a nanoscopic filler on the structure and dynamics of a simulated polymer melt and the relationship to ultrathin films. *Phys. Rev. E*, 64(021802), 2001.

[75] F. W. Starr, T. B. Schrøder, and S. C. Glotzer. Molecular dynamics simulations of a polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules*, 35 :4481–4492, 2002.

[76] A. C. Steenbrink, V. M. Litvinov, and R. J. Gaymans. Toughening of san with acrylic core-shell rubber particles : particle size effect or cross-link density ? *Polymer*, 39(20) :4817–4825, 1998.

[77] C. Stoltz and A. Zaoui. Analyse morphologique et approches variationnelles du comportement d'un milieu élastiquehétérogène. *Compte rendu de l'Académie des Sciences*, 312 :143–150, 1991.

[78] K. Tajima, H. J. Hwang, M. Sando, and K. Niihara. Pzt nanocomposites reinforced by small amount of oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, 19 :1179–1182, 1999.

[79] C. M. Thompson, H. M. Herring, T. S. Gates, and J. W. Connell. Preparation and characterization of metal oxide / polyimide nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63 :1591–1598, 2003.

[80] B. D. Todd, D. J. Evans, and P. J. Daivis. Pressure tensor for inhomogeneous fluids. *Physical Reviwe E*, 52(2) :1627–1638, 1995.

[81] S. Torquato. Mean nearest-neighbor distance in random packings of d-dimensional hard spheres. *Phys. Rew. Lett.*, 74 :2156–2159, 1995.

[82] M. Vacatello. Monte carlo simulations of polymer melts filled with solid nanoparticles. *Macromolecules*, 34 :1946–1952, 2001.

[83] M. Vacatello. Chain dimensions in filled polymers : an intriguing problem. *Macromolecules*, 35 :8191–8193, 2002.

[84] M. Vacatello. Molecular arrangements in polymer-based nanocomposites. *Macromol. Theory Simul*, 11(5) :501–512, 2002.

[85] M. Vacatello. Ordered arrangements of semiflexible polymers at the interface with solids. *Macromol. Theory Simul*, 11 :53–57, 2002.

[86] M. Vacatello. Phantom chain simulations of polymer-nanofiller systems. *Macromolecules*, 36 :3411–3416, 2003.

[87] M. Vacatello. Predicting the molecular arrangements in polymer-based nanocomposites. *Macromol. Theory Simul*, 12 :86–91, 2003.

[88] B. W. H. van Beest, G. J. Kramer, and R. A. van Santen. Force fields for silicas and aluminophosphates based on ab initio calculations. *Chemical Physical Review Letter*, 64(16) :1955–1958, 1990.

[89] K. van Workum and J. J. de Pablo. Improved simulation method for the calculation of the elastic constants of crystalline and amorphous systems using strain fluctuations. *Physical Review E*, 67 :011505, 2003.

[90] K. van Workum and J. J. de Pablo. Local elastic constants in thin films of an fcc crystal. *Physical Review E*, 67 :031601, 2003.

[91] S. Veprek and A. S. Argon. Mechanical properties of superhard nanocomposites. *Surface and Coatings Technology*, 146-147 :175–182, 2001.

[92] K. Yoshimoto, T. S. Jain, K. van Workum, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo. Mechanical heterogeneities in model polymer glasses at small length scales. *Physical Review Letters*, 93(17) :175501, 2004.

[93] A. Zaoui. Structural morphology and constitutive behaviour of microheterogeneous materials. In editor In P. Suquet, editor, *Continuum Micromechanics, CISM Lecture Notes*, pages 291–347. Springer Verlag, New York, 1997.

[94] A. Zaoui. *Matériaux hétérogènes et composites*. Editions de l'Ecole Polytechnique, 1998. Majeure de Mécanique 142 p.

[95] L. T. Zhuravlev. The surface surface chemistry of amorphous silica. zhuravlev model. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 173 :1–38, 2000.

Annexe A

Liste des symboles et abréviations

Dans cette annexe sont récapitulées les notations employées de manière récurante dans ce manuscrit. Les quelques notations supplémentaires qui ne sont utilisées que ponctuellement sont introduites dans le texte au moment opportunt.

La notation en gras représente la notation tensorielle.

Symbole	Signification
$\boldsymbol{A}$	tenseur de localisation en déformations (ordre 4)
$\boldsymbol{B}$	tenseur de localisation en contraintes (ordre 4)
β	rapport entre les rayons des deux populations d'inclusions dans le cas des inclusions bidisperses
$\boldsymbol{c_i}$	tenseur des modules de la phase i (ordre 4)
$\boldsymbol{C^{eff}}$	tenseur des modules effectifs (ordre 4)
$\boldsymbol{C^0}$	tenseur des modules du milieu de référence (ordre 4)
CC	Cubique Centré
CFC	Cubique Faces Centrées
CS	Cubique Simple
d	échelle des hétérogénéités
d_{ip}	distance inter-particulaire (nm)
DM	Dynamique Moléculaire
$\boldsymbol{\varepsilon_i}$	tenseur des déformations dans la phase i (ordre 2)
e	charge élémentaire du proton, 1,6 10^{-19} eV
e_{int}	épaisseur d'interphase (nm)
$\boldsymbol{E}$	tenseur des déformations macroscopiques (ordre 2)
E_i	module de Young de la phase i (GPa)
E^{eff}	module de Young du MHE (GPa)
f_i	fraction volumique de la phase i
gmq	code de calcul de DM
$G^{'}$	module de cisaillement élastique
$G^{"}$	module de cisaillement viscoélastique
$\boldsymbol{h}$	tenseur du 2^{nd} ordre associé aux dimensions de la cellule de base des simulations de DM
ied	modèle des inclusions enrobées diluées
iedmod	modèle des inclusions enrobées diluées modifié
3ph	modèle «3+1-phases»
$\boldsymbol{I_n}$	tenseur identité d'ordre n

Symbole	Signification
k_B	constante de Boltzmann, 1,38062 10^{-23} J.K^{-1}
k_i	module de compressibilité de la phase i (GPa)
k^{eff}	module de compressibilité du MHE (GPa)
k^{DM}	module de compressibilité effectif issu des simulations de DM (GPa)
l	échelle du VER
L	échelle du milieu hétérogène
LJ	Lennard-Jones
r_{LJ} et ϵ	paramètres du potentiel de LJ
μ_i	module de cisaillement de la phase i (GPa)
μ^{eff}	module de cisaillement du MHE (GPa)
μ^{DM}	module de cisaillement effectif issu des simulations de DM (GPa)
MHE	Milieu Homogène Equivalent
MMC	Mécanique des Milieux Continus
MMR	Motif Morphologique Représentatif
$\overrightarrow{n}$	vecteur normal
ν_i	coefficient de Poisson de la phase i
ν^{eff}	coefficient de Poisson du MHE
$\mathbf{0_n}$	tenseur nul d'ordre n
$\boldsymbol{p^*_i}$	champ de polarisation dans la phase i
p	pression (bar)
$\boldsymbol{P}$	tenseur des pressions (ordre 2)
$\boldsymbol{P_{req}}$	tenseur des pressions requis (ordre 2)
P_2	second polynôme de Legendre
PA	polyacrylate
PA6	polyamide
PABu	polyacrylate de butyle
PBMA	polybutyle méthacrylate
PE	polyéthylène
PEO	polyéthylène oxide
PMC	Pivot de Monte Carlo
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PP	polypropylène
PS	polystyrène
PU	polyuréthane
Φ_i	potentiel de l'interaction de type i
r1.5fv4.44	nanocomposite composé d'inclusions de 1,5 nm de rayon avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 %
r3fv4.44	nanocomposite composé d'inclusions de 3 nm de rayon avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 %
r6fv4.44	nanocomposite composé d'inclusions de 6 nm de rayon avec une fraction volumique d'inclusions de 4,44 %
r3fv27.12	nanocomposite composé d'inclusions de 3 nm de rayon avec une fraction volumique d'inclusions de 27,12 %
r6fv27.12	nanocomposite composé d'inclusions de 6 nm de rayon avec une fraction volumique d'inclusions de 27,12 %
$\overrightarrow{r_{ij}}$	distance entre les atomes i et j (nm)

Symbole	Signification
r_c	rayon de coupure des potentiels (nm)
R	distance au centre de la cellule de base (nm)
R_{gir}	rayon de giration des chaînes de polymère (nm)
R_i	rayon de la phase i du motif
R_0	rayon de la sphère totalement vide de polymère (nm)
R_{inc}	rayon des inclusions (nm)
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
$\boldsymbol{\sigma_i}$	tenseur des contraintes dans la phase i (ordre 2)
$\boldsymbol{\Sigma}$	tenseur des contraintes macroscopiques (ordre 2)
$\boldsymbol{s_i}$	tenseur des souplesses de la phase i (ordre 4)
$\boldsymbol{S^{eff}}$	tenseur des souplesses effectives (ordre 4)
$\boldsymbol{S^0}$	tenseur des souplesses du milieu de référence (ordre 4)
SCH	Sphères Composites de Hashin
τ_P	paramètre de couplage pour le contrôle du tenseur des pressions (ps)
τ_T	paramètre de couplage pour le contrôle de la température (ps)
τ	angle de torsion ($^\circ$)
θ	angle de valence ($^\circ$)
$\tan\alpha$	facteur d'amortissement viscoélastique
t	temps (ps)
T	température (K)
T_g	température de transition vitreuse (K)
T_{req}	température requise (K)
$\overrightarrow{T}$	vecteur contrainte
$\overrightarrow{u}$	vecteur déplacement
VER	Volume Elémentaire Représentatif
V	volume du VER
∂V	contour du VER
WCA	Weekes-Chandler-Andersen

Annexe B

Relations entre les modules élastiques

Dans cette annexe sont rappelées les relations de l'élasticité linéaire isotrope entre les différents modules élastiques. Seulement deux modules élastiques suffisent à caractériser un comportemnt élastique linéaire isotrope du point de vue de la Mécanique des Milieux Continus. On note respectivement k, μ et E les modules de compressibilité, de cisaillement et de Young du matériau. Le coefficient de Poisson est quant à lieu noté ν. Les trois modules sont homogènes à une contrainte (Pa) alors que le coefficient de Poisson est sans dimension. Les différentes relations entre ces modules sont présentées dans le tableau suivant :

	$k =$	$\mu =$	$E =$	$\nu =$
k, μ			$\dfrac{9k\mu}{3k+\mu}$	$\dfrac{3k-2\mu}{2(3k+\mu)}$
k, E		$\dfrac{3kE}{9k-E}$		$\dfrac{3k-E}{6k}$
k, ν		$\dfrac{3k(1-2\nu)}{2(1+\nu)}$	$3k(1-2\nu)$	
μ, E	$\dfrac{\mu E}{3(3\mu-E)}$			$\dfrac{E-2\mu}{2\mu}$
μ, ν	$\dfrac{2\mu(1+\nu)}{3(1-2\nu)}$		$2\mu(1+\nu)$	
E, ν	$\dfrac{E}{3(1-2\nu)}$	$\dfrac{E}{2(1+\nu)}$		

TAB. B.1 – *Relations entre les différents modules élastiques dans le cas de l'élasticité linéaire isotrope.*

Annexe C

Paramètres des simulations de DM

Au cours de ces travaux, en particulier lors des études de Dynamique Moléculaire (DM), il est souvent fait mention aux notions de gain de temps de calcul et de paramètres de simulations. Cette annexe, a pour but de récapituler les différents paramètres utilisés pour la conduite des simulations de DM. C'est aussi l'occasion de donner quelques ordres de grandeur des temps de calcul nécessaires pour l'étude des nanocomposites simulés.

Les paramètres des différents potentiels d'interaction sont précisés lors de la description des différents matériaux simulés (chapitre 2). Dans cette annexe, il s'agit de fournir les paramètres propres à la conduite des simulations et non à la nature des matériaux simulés.

C.1 La silice

Pour le modèle de silice étudié, les constantes de couplage τ_P et τ_T sont respectivement égales à 10 ps et 0,1 ps.

Les pas de calcul sont de 5 fs. Avec le système de silice, on peut faire des pas de calculs relativement grands (en comparaison du pas de calcul des systèmes polymères) car le système est peu mobile, les déplacements des atomes entre chaque pas de calcul sont donc assez faibles. Pour être tout à fait exacte, c'est davantage la notion de fréquence des déplacements des atomes que celle d'amplitude des déplacements qui importe pour le choix du pas de calcul.

Pour le modèle de silice BKS, qui pour rappel est utilisé pour générer la structure amorphe de la silice moléculaire employée au cours de cette étude, le rayon de coupure définissant la limite du champ d'action du potentiel de Buckingham (représentant les interactions à distance de type Van der Waals) est de 10 Å. En ce qui concerne les interactions de Coulomb, les paramètres utilisés dans la sommation d'Ewald (chapitre 1 paragraphe 1.3) sont respectivement, de 10 Å pour le rayon de coupure dans l'espace réel, de 0,29 $Å^{-1}$ pour le facteur α et de 20 pour K_{max}. Ce dernier paramètre est un entier dont la définition, fournie dans le manuel d'utilisation de *gmq* [15], permet de limiter le nombre de vecteurs de l'espace réciproque à prendre en compte dans la sommation. Lors de la conversion entre la silice BKS et la silice moléculaire, un atome d'oxygène et un atome de silicium pouvaient être liés pour former une liaison $Si-O$ du réseau si leur distance était inférieure à 1,9 Å.

C.2 Les matériaux à base de polymère

Dans le cas de la présence de matériaux polymères, les systèmes se déforment davantage et sont beaucoup plus mobiles, cela nécessite donc des réglages des paramètres des simulations différents de ceux de la silice. Ces réglages sont les mêmes pour tous les systèmes contenant de la phase polymère, la matrice pure ainsi que les cinq nanocomposites étudiés.

Les constantes de couplage utilisées dans tous les systèmes contenant du polymère ont pour valeurs respectives, τ_P=2 ps et τ_T=1 ps. La tolérance sur l'écart relatif à la position d'équilibre δ, utilisée dans l'algorithme de type «SHAKE» [68], a pour valeur 10^{-6}.

Pour les matériaux contenant de la phase polymère, les pas de calcul utilisés sont de 2 fs. Les systèmes étant très mobiles, il est nécessaire de diminuer le pas de calcul pour que les déplacements des atomes entre deux pas d'intégration ne soient pas trop importants (ce qui peut poser des problèmes dans les algorithmes de calcul).

C.3 Estimation des temps de calcul

Dans le tableau suivant, sont données des estimations des temps de calcul nécessaires pour les simulations de DM sur les différents systèmes étudiés. Ces temps de calcul sont fournis pour un seul processeur. Il faut noter que pour tous les nanocomposites, les calculs ont été réalisés sur les super-calculateurs de l'IDRIS et du CINES, avec huit processeurs en parallèle (il faut donc multiplier les temps de calcul par huit).

	matrice pure	*r1.5fv4.44*	*r3fv4.44*	*r6fv4.44*	*r3fv27.12*	*r6fv27.12*
nombre d'atomes	30000	10926	87856	705181	17856	145181
temps de calcul (h)	2,5	1,6	11,3	60,0	2,3	22,0

TAB. C.1 – *Estimations des temps de calcul nécessaires par processeur pour effectuer 1 ns de simulations.*

Pour chaque nanocomposite, l'ensemble des simulations effectuées représente environ 45 ns. A chaque température (100K, 400 K et 700 K) ont été simulées 2 ns pour relaxer le système plus 7 ns pour les essais mécaniques (1 essai de compression isotrope, 3 essais de traction uniaxiale et 3 essais de cisaillement plan). L'essai pour la détermination de la température de transition vitreuse nécessite à lui seul 13,5 ns de simulations. Il faut aussi prendre en compte quelques essais complémentaires (pour le traitement thermique par exemple).

L'évaluation du nombre d'heures de calcul pour la silice et la matrice pure est beaucoup plus délicate car, pour la mise au point de ces matériaux idéaux (réglage des différents paramètres des potentiels d'interaction par exemple), plusieurs systèmes différents ont été testés.

Annexe D

La découpe des nanoparticules de silice

Dans cette annexe la procédure utilisée pour découper les nanoparticules sphériques de silice et pour effectuer le réarrangement des liaisons en surface de l'inclusion est décrite plus en détails.

D.1 Contexte d'application de la méthode

La méthode utilisée pour préparer la nanoparticule modèle de silice est basée sur une technique couramment employée pour décrire des modèles de silice plus réalistes, prenant en compte l'existence de groupements silanols à la surface de la nanoparticule [6, 23, 55]. Dans la réalité, la silice contient généralement un certain nombre de groupements silanols $Si-O-H$, dont la quantité et la position (en surface ou à cœur de la particule) dépendent de nombreux facteurs. Du point de vue experimental, il existe un certain nombre de techniques pour rendre compte de ces phénomènes [95]. D'autres modèles sont utilisés pour traiter le cas de l'eau en surface des nanoparticules [14, 39, 50]. Ce dernier point est très intéressant pour la confrontation entre la DM et l'experience car, du point de vue expérimental, il y a souvent une association entre la silice et l'eau dans les matériaux.

Dans le cas des modèles moléculaires, la présence de ces groupements silanols pose certains problèmes car le modèle BKS [88] n'a été développé que dans le but de représenter la silice pure SiO_2. Pour résoudre ce problème, un modèle hybride est mis en œuvre [55] avec un cœur composé d'un modèle de silice BKS classique, et une écorce constituée d'un modèle de surface de silice [14]. Avec un tel modèle, on peut simultanément copier les systèmes réels en controllant les groupements silanols en surface, et conserver un cœur de silice pure.

D.2 Description de la méthode

Dans le cadre de cette étude, il n'est nul besoin de considérer la présence de groupements silanols. Les atomes de silicium et d'oxygène en surface de la nanoparticule peuvent être traités de la même manière que ceux du cœur, c'est à dire comme un réseau de liaisons $Si-O$ pour lesquelles les constantes de force k_b et k_θ des potentiels de liaison et de flexion (paragraphe 1.3) sont les mêmes que celles du cœur. Néanmoins, lors de la réalisation des nanoparticules, il est commode de conserver la distinction entre les atomes de la surface

et ceux du cœur. On distingue donc au sein du modèle de silice cinq types d'atomes, qui sont :

- les atomes de silicium du cœur, type Si ;
- les atomes d'oxygène du cœur, type O ;
- les atomes de silicium de l'écorce, type Si_{surf} ;
- les atomes d'oxygène de l'écorce liés à deux atomes de type Si_{surf}, type O_b ;
- les atomes d'oxygène de l'écorce liés à un seul atome de type Si, type O_{nb} ;

Le problème, pour une configuration donnée de silice amorphe, est de définir quels atomes appartiennent à la surface et quels atomes font partie du cœur. Il faut simultanément tenir compte du rayon R_{inc} de la particule que l'on souhaite découper, du rayon r_{ci} du cœur de l'inclusion et de la définition de la distance maximale entre deux atomes de silicium et d'oxygène voisins. Cette dernière distance s'obtient en analysant la distribution des distances inter-atomiques au sein de la boîte de silice, elle est de 1,9 Å.

L'algorithme de base, s'inspirant de celui utilisé pour définir la surface des pores de silice dans les travaux de Brodka *et al.* [14], supprime d'une part tous les atomes en dehors de la sphère de rayon R_{inc}, et, d'autre part, les atomes de silicium appartenant à la coquille de rayons intérieur et extérieur r_{ci} et R_{inc} respectivement, et ayant moins de quatre atomes d'oxygène voisins. On commence par créer une table de connectivité entre les atomes en surface de la nanoparticule en identifiant en premier les atomes d'oxygène qui ne sont reliés qu'à un seul atome de silicium (O_{nb}). Ceci permet en retour d'identifier une partie des atomes de silicium de type Si_{surf}, ceux liés aux atomes O_{nb}. En procédant de façon itérative, on définit la table de connectivité sur l'ensemble des atomes de l'écorce.

Cet algorithme permet d'obtenir des particules sphériques avec une certaine rugosité qui dépend de la configuration initiale et de l'élimination des atomes de silicium qui ne sont pas connectés à quatre atomes d'oxygène. Pour s'assurer que la rugosité de la surface reste assez faible, une étude précédente [55] souligne que l'écorce doit avoir une épaisseur d'au moins 9 Å pour la silice. Si l'épaisseur de l'écorce est trop faible, avec l'élimination d'un certain nombre d'atomes de silicium, on observe l'apparition de trous dans la surface se traduisant par la non-sphéricité de la particule.

D.3 Implémentation de la méthode

Dans le détail, l'algorithme de découpe des particules est implémenté de la façon suivante dans le code *gmq2nano* :

- étape 1 : lecture de la configuration de la boîte de silice préparée ;
- étape 2 : élimination de tous les atomes se trouvant à une distance supérieure à R_{inc} du centre de la boîte ;
- étape 3 : pour chaque atome de silicium identifié, détermination du nombre d'atomes d'oxygène voisins, c'est à dire à une distance inférieure à 1,9 Å ;
- étape 4 : élmination de tous les atomes de silicium de l'écorce (dont la distance au centre de la boîte est supérieure à r_{ci}) ayant moins de quatre atomes d'oxygène voisins ;
- étape 5 : élimination de tous les atomes d'oxygène de l'écorce n'ayant pas au moins un atome de silicium voisin ;
- étape 6 : identification des atomes d'oxygène de l'écorce n'ayant qu'un seul atome de silicium voisin (type O_{nb}) et définition d'une liaison entre ces deux atomes ;

- étape 7 : déclaration du type Si_{surf} définissant les atomes de silicium liés à un atome d'oxygène de type O_{nb} ;
- étape 8 : parcours de l'ensemble des atomes de type Si_{surf} pour définir tous les atomes d'oxygène, liés à des atomes de silicium et n'étant pas de type O_{nb}, comme des atomes de type O_b ;
- étape 9 : parcours de l'ensemble des atomes de type O_b précédemment définis pour trouver tous les atomes de silicium n'étant pas affectés du type Si_{surf} et distants de 1,9 Å au plus ;
- étape 10 : répétition des étapes 8 et 9 tant que le nombre d'atomes de silicium de type Si_{surf} évolue encore ;
- étape 11 : vérification que tous les atomes de type O_b sont bien reliés à deux atomes de type Si_{surf}. Si non, l'atome d'oxygène est renommé comme un atome d'oxygène du cœur, néamoins la liaison avec l'atome de type Si_{surf} est conservée ;
- étape 12 : parcours de tous les atomes de silicium du cœur pour trouver les atomes d'oxygène qui leurs sont voisins (c'est à dire à une distance inférieure à 1,9 Å), et définition des liaisons entre les atomes d'oxygène et de silicium du cœur de la particule.

Annexe E

Module de cisaillement effectif et effet de taille dans le modèle «3+1-phases»

Comme cela a été vu dans le cas du module de compressibilité k^{eff}, il est possible d'introduire des longueurs caractéristiques du matériau dans le modèle «3+1-phases» [47] au travers du rapport entre l'épaisseur d'interphase e_{int} et le rayon des inclusions R_{inc} (équation 3.16 du paragraphe 3.3).

Les calculs présentés au cours de cette annexe ont pour objectif de montrer que le module de cisaillement effectif μ^{eff} s'exprime lui aussi, dans le cas du modèle «3+1-phases», en fonction du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$ et des propriétés mécaniques des différentes phases.

On considère le motif 3 phases définit à la figure 3.6 (chapitre 3, paragraphe 3.3), phase 1 pour l'inclusion, 2 pour l'interphase et 3 pour la matrice. On note μ_i et ν_i le module de cisaillement et le coefficient de Poisson de la phase i, f_1 représente la fraction volumique d'inclusions.

L'équation du second ordre dont μ^{eff} est solution [47], peut s'écrire sous la forme :

$$A_{func}\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right)^2 + B_{func}\left(\frac{\mu^{eff}}{\mu_3}\right) + C_{func} = 0 \tag{E.1}$$

où A_{func}, B_{func} et C_{func} sont des fonctions polynômiales du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$.

$$\begin{cases} A_{func} = & Y_{12} + Y_{42}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^3 + Y_{14}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^5 + Y_{13}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^7 + Y_{43}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^{10} \\ B_{func} = & \frac{3(15\nu_3-7)}{4(7-10\nu_3)}Y_{12} + \frac{3\nu_3(\nu_3-3)}{7-12\nu_3+8{\nu_3}^2}Y_{42}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^3 - 2Y_{14}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^5 - \\ & 2Y_{13}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^7 - \frac{1-5\nu_3}{2(4-5\nu_3)}Y_{43}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^{10} \\ C_{func} = & -\frac{7+5\nu_3}{4(7-10\nu_3)}Y_{12} + \frac{7-{\nu_3}^2}{2(7-12\nu_3+8{\nu_3}^2)}Y_{42}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^3 + Y_{14}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^5 + \\ & Y_{13}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^7 - \frac{7-5\nu_3}{2(4-5\nu_3)}Y_{43}\left(\frac{R_2}{R_3}\right)^{10} \end{cases}$$

avec $\frac{R_2}{R_3} = \left(1+\frac{e_{int}}{R_{inc}}\right){f_1}^{\frac{1}{3}}$.

Les coefficients des polynômes A_{func}, B_{func} et C_{func} sont eux-mêmes des fonctions polynômiales du rapport $\frac{R_1}{R_2} = \left(1+\frac{e_{int}}{R_{inc}}\right)^{-1}$.

$$\begin{cases} Y_{12} = & 4(7-10\nu_3)\left[P_{12}+Q_{12}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3+R_{12}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5+S_{12}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^7+T_{12}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{10}\right] \\ Y_{42} = & 20(7-12\nu_3+8{\nu_3}^2)\left[P_{42}+Q_{42}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3+R_{42}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5+S_{42}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^7+\right. \\ & \left. T_{42}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{10}\right] \\ Y_{14} = & 12\left[P_{14}-7P_{23}+(Q_{14}-7Q_{23})\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3+(R_{14}-7R_{23})\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5+\right. \\ & \left.(S_{14}-7S_{23})\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^7+(T_{14}-7T_{23})\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{10}\right] \\ Y_{13} = & 20\left[P_{13}+Q_{13}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3+R_{13}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5+S_{13}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^7+T_{13}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{10}\right] \\ Y_{43} = & 16(4-5\nu_3)\left[P_{43}+Q_{43}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^3+R_{43}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^5+S_{43}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^7+T_{43}\left(\frac{R_1}{R_2}\right)^{10}\right] \end{cases}$$

En utilisant les notations introduites dans l'article de Hervé et Zaoui [47], on note pour la phase i

$$a_i = \left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(7+5\nu_i)(7-10\nu_{i+1}) - (7-10\nu_i)(7+5\nu_{i+1})$$
$$b_i = 4(7-10\nu_i) + \left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(7+5\nu_i)$$
$$c_i = (7-5\nu_{i+1}) + 2\left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(4-5\nu_{i+1})$$
$$d_i = (7+5\nu_{i+1}) + 4\left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(7-10\nu_{i+1})$$
$$e_i = 2(4-5\nu_i) + \left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(7-5\nu_i)$$
$$f_i = (4-5\nu_i)(7-5\nu_{i+1}) - \left(\frac{\mu_i}{\mu_{i+1}}\right)(4-5\nu_{i+1})(7-5\nu_i)$$
$$\alpha_i = \frac{\mu_i}{\mu_{i+1}} - 1$$

Par conséquent, les coefficients de Y_{12}, Y_{42}, Y_{14}, Y_{13} et Y_{43}, qui sont des constantes ne dépendant que des modules des différentes phases, sont définis par :

$$\begin{cases} P_{12} = \dfrac{c_2}{\alpha_2}F \\ P_{42} = -\dfrac{5}{2}F \\ P_{23} = -\dfrac{3}{2}F \\ P_{14} = \dfrac{21}{2}F \\ P_{13} = -\dfrac{c_1 b_1}{210}\left(\dfrac{2a_2c_2}{21}+3\alpha_2 b_2\right) \\ P_{43} = \dfrac{a_2}{2b_2}F \end{cases}$$

$$\begin{cases} Q_{12} = -\dfrac{\alpha_1 b_1}{441}(2f_2 b_2 - 126\alpha_2 c_2) \\ Q_{42} = -\dfrac{5b_1\alpha_1}{7}\left({\alpha_2}^2 + \dfrac{e_2 b_2}{126}\right) \\ Q_{23} = \dfrac{\alpha_1 b_1}{343}\left(\dfrac{b_2 E}{6} - \alpha_2(2a_2 + 147\alpha_2)\right) \\ Q_{14} = \dfrac{\alpha_1 b_1}{9}\left(\dfrac{(3b_2 - 7c_2)e_2}{14} - \alpha_2(f_2 - 27\alpha_2)\right) \\ Q_{13} = \alpha_1 b_1\left(\dfrac{(3b_2 - 7c_2)E}{1470} + \dfrac{(f_2 - 27\alpha_2)(2a_2 + 147\alpha_2)}{2205}\right) \\ Q_{43} = \dfrac{\alpha_1 b_1}{252}\left(\dfrac{e_2(2a_2 + 147\alpha_2)}{7} + 3\alpha_2 E\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} R_{12} = -\dfrac{4\alpha_1\alpha_2 b_1 c_2}{7} \\ R_{42} = \dfrac{10b_1\alpha_1{\alpha_2}^2}{7} \\ R_{23} = \dfrac{\alpha_1 b_1}{343}\left(-\dfrac{b_2 d_2}{2} + 2\alpha_2(a_2 + 147\alpha_2)\right) \\ R_{14} = \alpha_1 b_1\left(\dfrac{c_2 e_2}{18} - 6{\alpha_2}^2 + \dfrac{\alpha_2 f_2}{9}\right) \\ R_{13} = \dfrac{\alpha_1 b_1}{90}\left(-\dfrac{9d_2(3b_2 - 7c_2)}{49} + \dfrac{108\alpha_2(a_2 + 147\alpha_2)}{49} - 6\alpha_2 f_2 + \dfrac{3c_2 E}{7}\right) \\ R_{43} = -\dfrac{\alpha_1\alpha_2 b_1}{36}\left(3e_2 + \dfrac{9d_2}{7} + \dfrac{3E}{7}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} S_{12} = G \\ S_{42} = -\dfrac{5\alpha_2}{2c_2}G \\ S_{23} = -\dfrac{3\alpha_2}{2c_2}G \\ S_{14} = \dfrac{21\alpha_2}{2c_2}G \\ S_{13} = -\dfrac{(d_2 c_2 + 126{\alpha_2}^2)}{20c_2\alpha_2}G \\ S_{43} = \dfrac{d_2}{8c_2}G \end{cases}$$

$$\begin{cases} T_{12} = \dfrac{f_2}{e_2}H \\ T_{42} = \dfrac{5}{4}H \\ T_{23} = \dfrac{2\alpha_1\alpha_2 a_1 E}{1029} + \dfrac{9d_2}{28e_2}H \\ T_{14} = -\dfrac{21}{4}H \\ T_{13} = \dfrac{2\alpha_1 d_2 a_1(f_2 - 27\alpha_2)}{2205} + \dfrac{2\alpha_1\alpha_2 a_1 E}{245} \\ T_{43} = -\dfrac{d_2}{16\alpha_2}H \end{cases}$$

avec :

$E = 105(1 - \nu_3) + 12\alpha_2(7 - 10\nu_3) - 7e_2$

$F = \dfrac{b_1 b_2 c_1 \alpha_2}{441}$

$$G = \frac{2c_2\alpha_2}{21}\left(\frac{2a_1c_1}{21} + 3b_1\alpha_1\right)$$
$$H = -\frac{8\alpha_1\alpha_2e_2a_1}{441}$$

On note que les expressions des coefficients A_{func}, B_{func} et C_{func} font bien intervenir un jeu de polynômes croisés de puissances de $\frac{R_2}{R_3}$ et $\frac{R_1}{R_2}$. D'après les expressions des rapports des rayons du motif 3 phases en fonction des paramètres géométriques du composite, les trois coefficients de l'équation du 2^{nd} ordre sont bien fonctions du rapport $\frac{e_{int}}{R_{inc}}$.