

Etude expérimentale et modélisation micromécanique du comportement des nanocomposites à renforts plaquettaires.

L. CAUVIN¹, N. BHATNAGAR², M. BRIEU¹, M. NAÏT-ABDELAZIZ¹, D. KONDO¹

1 : Laboratoire de Mécanique de Lille, UMR CNRS 8107, Université de Lille 1
France

ludovic.cauvin@ed.univ-lille1.fr

2 : Mechanical Engineering Department, Indian Institute of Technology, New Delhi
India

Résumé :

Les nanocomposites à renforts plaquettaires sont des matériaux émergents à fort potentiel. Dans cette étude, nous présentons d'abord brièvement la procédure d'élaboration du nanocomposite étudié (Polypropylène renforcé par des nanoplaquettes d'argiles de Montmorillonite). Les essais de traction uniaxiale réalisés sur ce matériau montrent que le module d'Young du nanocomposite croît significativement avec la fraction de renforts et, ce, pour des taux de renforts très faibles (7% de fraction massique au maximum pour nos essais). Deux modèles d'homogénéisation ont été mis en oeuvre pour prédire l'élasticité macroscopique du nanocomposite. On démontre qu'un schéma de type Ponte Castañeda et Willis (Ponte Castañeda et Willis (1995)) est en mesure de rendre compte des modules mesurés.

Abstract :

The nanocomposites with platelets reinforcements are emergent materials with strong potential. In this study, we first briefly present the manufacturing of the studied nanocomposites (Polypropylene reinforced by Montmorillonite clay nanoplatelets). From uniaxial tensile tests, it is shown that the Young modulus of the nanocomposite significantly increases with the volume fraction of reinforcements and this for very low concentrations of reinforcements (7% of mass fraction to the maximum for our tests). Two homogenisation schemes are implemented for the determination of the macroscopic elastic properties of the nanocomposite. It is shown that a Ponte Castañeda and Willis (Ponte Castañeda et Willis (1995)) estimate is able to account for the measured moduli. This last homogenisation scheme seems to be the most able to illustrate the properties of the nanocomposites by taking into account of the form of the reinforcements and the form their distribution within the matrix.

Mots-clefs :

Nanocomposites ; étude expérimentale ; homogénéisation.

1 Introduction

Depuis la publication il y a une quinzaine d'années de résultats obtenus par Toyota Research sur la dispersion à l'échelle nanoscopique de silicates en feuillets (Montmorillonite, MMT) dans du polyamide 6, un effort considérable de recherche a été entrepris au niveau mondial dans le domaine des matériaux nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts de plaquettes d'argile. L'obtention en particulier de niveaux remarquables de propriétés mécaniques, pour des taux de renforts très faibles (inférieurs à 5%), a suscité un vif intérêt dans les communautés industrielle et académique. (Chabert (2002) et Gloaguen et Lefebvre (2001))

La présente étude concerne la caractérisation expérimentale et la modélisation micromécanique des propriétés et du comportement mécanique macroscopique d'une classe de nanocomposites à renforts plaquettaires. L'enjeu principal est de comprendre et de rendre compte du pouvoir

renforçant des plaquettes nanoscopiques, ce qui permettra également de mieux cerner les mécanismes de déformations susceptibles d'expliquer le comportement mécanique de ces nouveaux matériaux à fort potentiel. Après avoir décrit le matériau d'étude (matrice polypropylène (PP) et renforts nanoscopiques sous forme de plaquettes d'argile MMT), nous présentons les résultats d'expériences réalisées sur le nanocomposite à différents taux de renforts. Pour la modélisation de l'élasticité macroscopique du nanocomposite, en plus du modèle de Mori-Tanaka (Mori-Tanaka (1973)), usuellement considéré pour les composites, nous mettons en oeuvre le schéma d'homogénéisation proposé par Ponte Castañeda et Willis (Ponte Castañeda et Willis (1995)). Cette dernière estimation a la particularité de prendre en compte simultanément la géométrie des renforts et la distribution spatiale de ceux-ci au sein de la matrice polymérique. Les deux schémas d'homogénéisation sont évalués par une confrontation de leurs prédictions aux données expérimentales.

2 Description de la classe de matériaux étudiés

Les matériaux étudiés sont des nanocomposites à matrice polypropylène et renforts plaquettaires (plaquettes d'argile). Ils ont été élaborés à l'Indian Institute of Technology (IIT) de Delhi en Inde. La matrice polymère de Polypropylène (PP) REPOL H020EG (Reliance) a pour module d'Young $E = 900\text{MPa}$ et pour coefficient de poisson $\nu = 0.4$. Elle est renforcée par des plaquettes d'argile de Montmorillonite (MMT) CRYSNANO 1010 (Southern Clay). Le polypropylène (PP) et l'argile (MMT) ont été mélangés par extrusion à l'aide de deux vis sans fins (figure 1) pour obtenir des granules de nanocomposite. Les éprouvettes de nanocomposite ont alors été obtenues par moulage par injection des granules précédemment réalisés. La taille des nanoparticules de MMT a été mesurée à l'aide d'un analyseur de taille de nanoparticule Brookhaven 90Plus à l'IIT. Il en ressort que les particules de formes ellipsoïdales ont un diamètre principal de 209nm, un diamètre médian de 189nm et une épaisseur de 50nm.

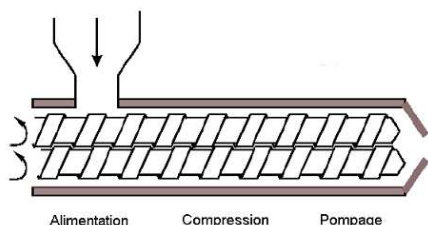


FIG. 1 – Extrudeuse à double vis sans fins.

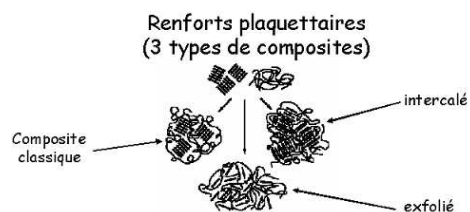


FIG. 2 – Différents types de nanocomposites.

La diffraction par rayons x a permis de mettre en évidence que les nanocomposites obtenus ont une structure dite intercalée. On notera qu'il est possible avec des plaquettes de taille nanoscopique d'obtenir trois types de matériaux différents (figure 2). Le premier type est celui du nanocomposite dont la microstructure est similaire à celle d'un composite classique. Dans ce cas, les renforts plaquettaires, qui sont initialement regroupés sous forme d'agrégats dont l'ordre de grandeur est supérieur au nanomètre, restent sous forme d'agrégats au sein de la matrice. Le deuxième type est le nanocomposite à structure intercalée. Dans ce cas, les plaquettes restent sous forme d'agrégats entre lesquels s'intercalent des constituants de la matrice. Le dernier cas concerne les nanocomposites à structure exfoliée. Dans ce cas, toutes les plaquettes des agrégats se sont séparées et dispersées au sein de la matrice. C'est ce dernier type de nanocomposites qui offre les meilleures propriétés mécaniques. On ne peut rigoureusement parler de nanocomposites que pour les structures intercalée ou exfoliée, qui font intervenir l'échelle nanoscopique.

3 Caractérisation expérimentale du nanocomposite à renforts plaquettaires

Les données expérimentales du comportement mécanique des nanocomposites étant assez rares, une campagne d'essais a été amorcée sur le matériau précédemment présenté. Pour cela, des essais de traction uniaxiale jusqu'à rupture ont été réalisés sur une machine conventionnelle (INSTRON 4302) équipée d'une cellule de charge de faible capacité (1kN) et compatible avec les efforts mis en jeu. La vitesse de déformation retenue pour l'ensemble de l'étude est de $10^{-3}/s$, ce qui permet d'assurer le caractère quasi-statique des sollicitations.

Les éprouvettes testées sont des éprouvettes normalisées (ASTM D638-03 Type I, figure 3). Les déformations subies par le matériau étant a priori grandes, elles ont été mesurées à l'aide d'un extensiomètre optique par l'intermédiaire du logiciel Apollor.

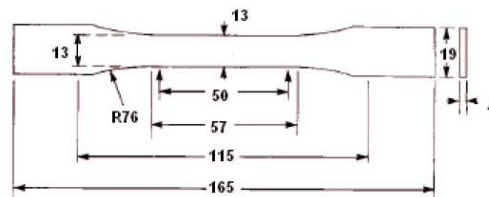


FIG. 3 – Epreuve de traction ASTM D-638-03.

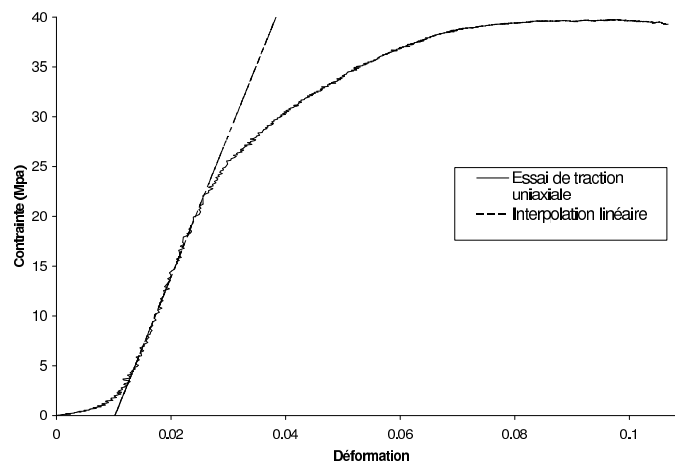


FIG. 4 – Essai de traction avant dépouillement du PP renforcé par 1% de fraction massique de MMT.

Les matériaux testés sont des polypropylène renforcés par 2%, 3%, 4%, 5%, 6% et 7% de fraction massique de renforts. On s'intéresse notamment au régime élastique. Les modules d'Young sont évalués par interpolation sur la partie "linéaire" de la courbe contrainte-déformation, comme indiqué sur la figure 4. La figure 5 montre l'évolution du module d'Young du nanocomposite en fonction de la fraction massique de renforts. Pour la mise en oeuvre des modèles d'homogénéisation, on considère plutôt la fraction volumique de renforts. Celle-ci est obtenue en considérant les densités du polypropylène (PP) et de la Montmorillonite (MMT) ($\rho_{PP} = \rho_1 = 1g/cm_3$ et $\rho_{MMT} = \rho_2 = 2.83g/cm_3$): $f_2 = 1 - \frac{\rho_2 w_{t1}}{\rho_2 w_{t1} + \rho_1 (1 - w_{t1})}$ où f_2 est la fraction volumique de la phase 2 (renforts), w_{t1} et w_{t2} les fractions massiques de la matrice et des renforts. La figure 6 montre l'évolution du module d'Young des nanocomposites en fonction de la fraction volumique de renforts. On note à travers ces données expérimentales un pouvoir renforçant assez significatif des plaquettes.

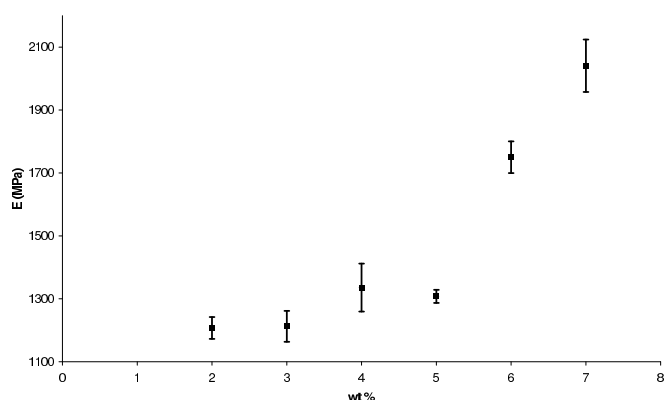


FIG. 5 – Module d'Young du nanocomposite en fonction de la fraction massique Wt de renforts avec écarts types.

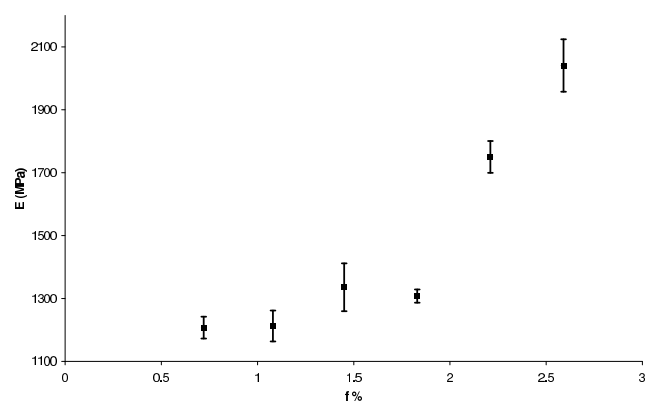


FIG. 6 – Module d'Young du nanocomposite en fonction de la fraction volumique f de renforts avec écarts types.

4 Modélisation micromécanique et confrontation avec les données expérimentales

4.1 Modèles micromécaniques considérés

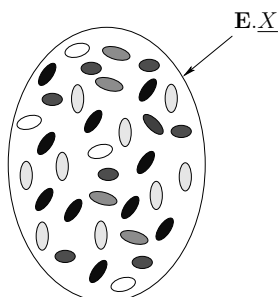


FIG. 7 – Distribution de différentes familles d'inclusions au sein d'une matrice

Comme précédemment indiqué, le modèle usuellement considéré pour étudier le comportement des composites à renforts particuliers est le modèle de Mori-Tanaka (Mori-Tanaka (1973)). Dans le cas des nanocomposites, ce schéma d'homogénéisation a été utilisé par cer-

tains auteurs ; il apparaît ainsi que sa pertinence n'est pas tout à fait démontrée (Fornes et Paul (1973)). Ce constat a motivé la considération du schéma de Ponte castañeda et willis (Ponte Castañeda et Willis (1995)), plus riche¹.

Dans le cas d'une matrice définie comme la phase 1 de module $\mathbb{C}^{(1)}$ renforcée par N-1 familles d'inclusions (figure 7) dont la forme de la distribution est la même pour toutes les familles d'inclusions, le modèle de Ponte-Castañeda et Willis (Ponte Castañeda et Willis (1995)) fournit l'expression du tenseur d'élasticité macroscopique $\tilde{\mathbb{C}}$:

$$\tilde{\mathbb{C}} = \mathbb{C}^{(1)} + [\mathbb{I} - \sum_{r=2}^N c^{(r)} \mathbb{T}^{(r)} \mathbb{P}_d]^{-1} [\sum_{r=2}^N c^{(r)} \mathbb{T}^{(r)}] \quad (1)$$

avec :

$$\mathbb{T}^{(r)} = [(\mathbb{C}^{(r)} - \mathbb{C}^{(1)})^{-1} + \mathbb{P}_i^{(r)}]^{-1} \quad (2)$$

$\mathbb{C}^{(i)}$ est le tenseur d'élasticité de la phase i et $c^{(i)}$ la fraction volumique de la phase i ;

Le tenseur d'ordre 4 \mathbb{P}_i désigne le tenseur de Hill associé à la forme de l'inclusion, tandis que \mathbb{P}_d est associé à la forme de la distribution spatiale des inclusions.

Remarque : On notera que l'on retrouve l'estimation de Mori-Tanaka en posant dans (1) $\mathbb{P}_d = \mathbb{P}_i$.

La distribution en orientation des renforts sphéroïdaux étant aléatoire pour le matériau étudié, la détermination des propriétés homogénéisées nécessite d'effectuer une moyenne sur les orientations. On aboutit ainsi à un milieu isotrope dont le tenseur d'élasticité macroscopique permet de déterminer le module de compressibilité K et de cisaillement G d'où l'on obtient le module d'Young E (Ponte Castañeda et Willis (1995)).

4.2 Confrontation avec les données expérimentales

On se propose maintenant de confronter les prédictions des modèles d'homogénéisation avec les données expérimentales. Les propriétés de la matrice ainsi que les dimensions des renforts sont celles indiquées à la section 2. Les plaquettes d'argiles MMT étant très rigides par rapport à la matrice, elles sont supposées infiniment rigides. La géométrie des plaquettes étant représentée à l'aide d'un sphéroïde de diamètre 200nm et d'épaisseur 50 nm, le rapport d'aspect vaut $\omega = \frac{50}{200} = 0.25$. De plus, pour le modèle de Ponte-Castaneda et Willis, on considère une distribution spatiale isotrope des renforts au sein de la matrice ; celle-ci semble tout à fait conforme aux nanocomposites à microstructure intercalée avec distribution isotrope des agrégats intercalés. Pour la distribution spatiale isotrope des renforts le tenseur \mathbb{P}_d isotrope est celui classiquement attaché à une sphère.

Les résultats sont présentés sur la figure 8. On observe que les deux estimations (Mori-Tanaka (MT) et Ponte Castañeda et Willis (PCW)) sousestiment le pouvoir renforçant des plaquettes.

Ce constat nous a amené à la recherche d'un rapport d'aspect ω pouvant conduire à une estimation satisfaisante des données. Nous avons ainsi trouvé que la valeur 0.013 pour ω convient pour l'estimation de PCW, tandis que l'estimation du schéma de Mori-Tanaka sousestime toujours les propriétés macroscopiques du nanocomposite.

Toutefois, on prendra garde de noter que la mesure des dimensions des plaquettes n'est pas très bien maîtrisée du fait des faibles dimensions (nanoscopiques) en jeu. Plus précisément, il est probable que le rapport d'aspect de 0.25 mesuré soit celui d'un agrégat dans lequel de la matrice est intercalée et pas celui d'une plaquette.

¹On notera simplement qu'en plus de prendre en compte la forme des renforts comme dans le modèle de Mori-Tanaka, ce schéma d'homogénéisation est en mesure d'incorporer la distribution spatiale de ces renforts

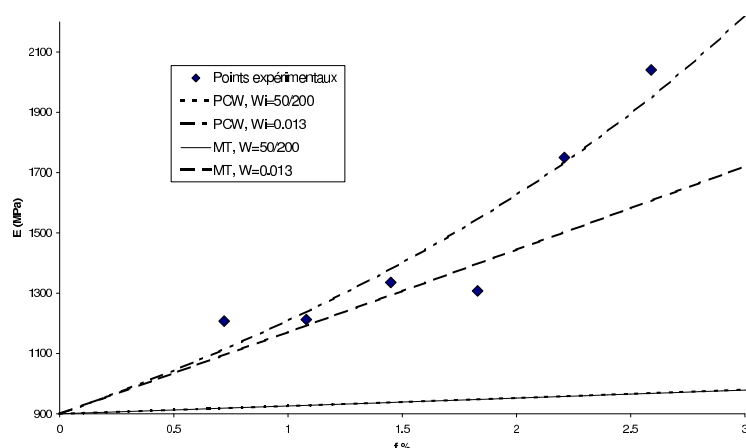


FIG. 8 – Confrontation des données expérimentales et des prédictions des deux schémas d’homogénéisation de Ponte Castañeda (PCW) et Willis et de Mori-Tanaka (MT) pour des renforts sphéroïdaux de rapports d’aspect $\frac{50}{200}$ et 0.013.

5 Conclusions

En résumé, la caractérisation expérimentale du nanocomposite étudié (PP renforcé par des nanoplaquettes de MMT) a mis en évidence une augmentation significative du module d’Young pour de faibles taux de renforts (module d’Young plus de deux fois plus important pour 5% en masse de renforts que celui de la matrice). L’échelle nanoscopique et la forme des renforts sont sans doute responsables de cette augmentation. La modélisation de la variation du module d’Young en fonction de la fraction volumique a montré une bonne adéquation des prédictions de l’estimation de PCW avec les données expérimentales dans le cas d’une distribution spatiale isotrope de renforts sphéroïdaux de rapport d’aspect de 0.013. Ce résultat conforte l’idée que la forme des renforts entraîne, au moins partiellement, un spectaculaire pouvoir renforçant des plaquettes pour de très faibles taux de renforts. L’étude menée suggère également d’étudier le rôle déterminant de l’interface (ou interphase) (Marcadon (2005)) matrice-plaquettes pour un taux de charges donné.

Références

- Chabert, E. 2002 Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère : approche expérimentale et modélisation. *Thèse de Doctorat de Génie des Matériaux de l’INSA de Lyon*.
- Fornes, T.D., Paul, D.R. 2003 Modelling properties of nylon6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer* **44** 4993-5013
- Gloaguen, J.M., Lefebvre, J.M. 2001 Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites. *Polymer* **42** 5841-5847
- Marcadon, V. 2005 Effets de taille et d’interphase sur le comportement mécanique de nanocomposites particuliers. *Thèse de Doctorat de Mécanique et Matériaux de l’Ecole Polytechnique*.
- Mori, T., Tanaka, K. 1973 Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metall.* **21** 571-574
- Ponte Castañeda, P., Willis, J.R. 1995 The effect of spatial distribution on the effective behavior of composite materials and cracked media. *J. Mech. Phys. Solids* **43** 1919-1951