



**HAL**  
open science

## Modèles d'homogénéisation pour des nanocomposites à base de nanoargiles

M. Pahlavan Pour, P. Hubert, M. Lévesque

► **To cite this version:**

M. Pahlavan Pour, P. Hubert, M. Lévesque. Modèles d'homogénéisation pour des nanocomposites à base de nanoargiles. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.157. hal-00597493

**HAL Id: hal-00597493**

**<https://hal.science/hal-00597493>**

Submitted on 1 Jun 2011

**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.

# Modèles d'homogénéisation pour des nanocomposites à base de nanoargiles

## *Homogenization models for Polymer Clay Nanocomposites*

M. Pahlavan Pour<sup>1</sup>, P. Hubert<sup>2</sup>, M. Lévesque<sup>1</sup>

1 : Mechanical Engineering Department, École polytechnique de Montréal, Montréal, QC, Canada

2 : Mechanical Engineering Department, McGill University, Montréal, QC, Canada

maryam.pahlavanpour@polymtl.ca, Martin.levesque@polymtl.ca

### Résumé

L'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites polymère-argile (NPAs) est obtenue grâce à l'interaction interfaciale entre l'argile et le polymère à l'échelle moléculaire, ce qui entraîne la formation de polymère modifié ou interphase. Le rapport de forme élevé et les propriétés mécaniques élevées des plaquettes d'argile contribuent à cette amélioration. L'objectif de cet article est de prédire les propriétés mécaniques des NPAs par l'élaboration d'un modèle d'homogénéisation multi-échelles composé de trois différentes phases, soit l'argile, le polymère et l'interphase. Deux étapes d'homogénéisation ont été utilisées pour obtenir les propriétés des *particules effectives* et les propriétés du composite. À la première étape, les propriétés élastiques effectives de la particule effective, contenant l'argile et l'interphase, ont été calculées par la théorie stratifiée. L'effet de la variation de la fraction volumique de la particule effective en fonction de l'épaisseur de polymère modifié a été étudiée avec différents modèles d'homogénéisation (Mori-Tanaka, Auto-Cohérent et Lielens) à la deuxième étape d'homogénéisation. Afin de trouver le modèle approprié à différentes fractions volumiques, la méthode des éléments finis a été utilisée. Il est observé que le modèle de Lielens est le modèle le plus précis lorsque l'effet de l'interphase a été pris en compte. Ce résultat a été obtenu en utilisant les propriétés de l'interphase fréquemment rapportés dans la littérature. Cependant, les études paramétriques montrent qu'en fonction des propriétés de l'interphase, la méthode de Lielens n'est pas toujours la méthode d'homogénéisation la plus exacte.

### Abstract

Polymer-clay nanocomposites (PCN) have received considerable attention from the scientific community in recent years. This is due to the improvement of their properties even for modest amounts of clay. Improved mechanical properties of PCNs are achieved thanks to the interfacial interaction between the clay reinforcements and the polymer matrix at the molecular level, the high aspect ratio and high mechanical properties of clay platelets. Molecular interactions at the interface lead to the formation of an interphase. Two steps of the homogenization are used to obtain the properties of 'effective particles' and the properties of the composite. The effective particle, homogenized at the first step, contains clay as well as the interphase. The effect of varying the volume fraction of the particle as a function of effective thickness of the modified polymer is studied with different models of homogenization (Mori-Tanaka, Self-Consistent and Lielens) in the second stage of homogenization. To find the appropriate model to different volume fractions, the finite element method has been used. It is observed that the Lielens model is the most precise model for incorporating the interphase which has commonly reported properties. However, the parametric studies show that by changing the properties of the interphase, the most accurate method may be other than Lielens.

**Mots Clés :** Nanocomposites, Interphase, Homogénéisation, Éléments finis, Nano-argile

**Keywords :** Nanocomposites, Interphase, Homogenization, Finite Element, Nano-clay

## 1 Introduction

Au cours des dernières années, les nanocomposites polymère-argile (NPAs) ont reçu de plus en plus d'attention de la part de la communauté scientifique et des industriels. Pour de faibles fractions volumiques d'argile, les NPAs présentent des propriétés remarquablement améliorées (comparativement

à celles de la matrice), pour les propriétés mécaniques, barrières, thermiques, optiques, électriques et de biodégradabilité [1]. Ces nanocomposites offrent des opportunités intéressantes dans trois secteurs industriels importants : le transport, la construction et l'emballage [1, 2]. Dans le but d'optimiser ces matériaux, il serait très intéressant d'avoir à disposition des outils fiables capables de prédire le comportement résultant d'un mélange d'une matrice et d'argile.

Les NPAs présentent une morphologie hiérarchique du nanomètre au millimètre. Les modèles prédictifs doivent donc être capables de capturer cette hiérarchie sur les échelles nanoscopiques et microscopiques. L'un des premiers modèles multi-échelles développés pour les NPAs a été présenté par Sheng et al. [2]. Leur modèle analytique est basé sur le concept de la *particule effective*. Figiel et Buckley [3] ont amélioré la méthodologie proposée par Sheng et al. [2] pour les particules effectives désalignées et isotropes transverses. Les particules effectives sont par la suite traitées comme des phases homogènes et les propriétés du composite sont prédites avec le modèle de Mori-Tanaka (MT). Récemment, Mesbah et al. [4] ont élaboré un modèle à trois phases dans lequel le modèle d'inclusions doubles de Hori et Nemat-Nasser [5] est utilisé. Des validations Éléments Finis (EF) des prédictions de ces modèles montrent que ces derniers pourraient fournir des prédictions satisfaisantes de la rigidité de NPA. Toutefois, aucun modèle EF 3D n'a encore été utilisé afin de valider les méthodes d'homogénéisation tout en tenant compte l'effet de l'interphase qui se crée entre le renfort et la matrice.

L'objectif de ce travail est de prédire le comportement mécanique d'un nanocomposite à matrice polyamide-6 renforcée par des nano-argiles de type montmorillonite (MMT). Différentes méthodes d'homogénéisation sont étudiées pour les NPAs alignés exfoliés aux composants isotropes tout en tenant compte l'effet de l'interphase. Un modèle 3D EF est développé afin de valider les méthodes d'homogénéisation. Finalement, une étude paramétrique est effectuée sur la présence ainsi que le module d'élasticité de l'interphase.

## 2 La morphologie multi-échelles des NPAs et la stratégie de modélisation

À l'échelle moléculaire, et les interactions à l'interface entre les nano-argiles et la matrice polymère constituent des défis scientifiques importants. Les minéraux argileux sont classés dans la catégorie des matériaux stratifiés dont les structures naturelles sont composées de couches de silicate. Les composites polymère-argile sont classés en trois morphologies en fonction du niveau de séparation entre les couches de silicate ainsi que de la pénétration de polymère entre les couches, à savoir, composites conventionnels, nanocomposites intercalés et nanocomposites exfoliés. La distance entre deux couches consécutives de silicate est définie par  $d_{00}$ . Si le polymère ne pénètre pas entre les couches,  $d_{00}$  reste inchangé et le composite est conventionnel. Par ailleurs, si le polymère pénètre dans l'espace entre les couches et provoque une augmentation de  $d_{00}$ , tandis que les couches d'argile restent empilées, le composite est intercalé. Enfin, si les couches d'argile sont complètement écartées, le composite est considéré comme NPA exfolié.

La morphologie exfoliée est composée de couches isolées de silicate dispersées dans une matrice polymère. L'épaisseur de chaque couche ( $d_s$ ) est d'environ 1 nm, et ses dimensions latérales peuvent varier de 30 nm à plusieurs microns. En morphologie exfoliée, l'espacement entre les plaquettes ainsi que l'interaction moléculaire entre l'argile et de polymère entraînent la formation de cristallites (l'interphase) en polymère semi-cristallin de la matrice. Par conséquent, cette morphologie peut se simplifier comme des piles constituées d'une seule couche de silicate et de deux couches d'interphase. Afin de modéliser la structure hiérarchique et les caractéristiques des NPAs, une stratégie multi-échelles est nécessaire afin d'utiliser des modèles attachés aux différentes échelles ; de la plus petite échelle en chimie numérique (Dynamique Moléculaire - DM), aux échelles plus grandes en mécanique numérique.

Deux étapes d'homogénéisation ont été utilisées dans le modèle présenté dans cette étude. Dans la première étape, la forme équivalente des piles jouant le rôle des particules effectives a été calculée. À cet égard, les propriétés nécessaires de la couche de silicate et des couches d'interphase ont été obtenues à partir des résultats de simulations DM présents dans la littérature. Dans la deuxième étape d'homogénéisation, les propriétés macroscopiques des NPAs ont été obtenues avec des modèles d'homogénéisation et en utilisant les propriétés des particules effectives et la matrice polymère.

### 3 Première étape d'homogénéisation : le concept élargi de particule effective

Dans cette étude, la structure d'une particule d'argile exfoliée est idéalisée comme une pile à trois couches : l'interphase - l'argile - l'interphase. L'épaisseur,  $t$ , et le rapport de forme de la particule effective,  $a_p$ , s'expriment comme :

$$t = d_s + 2t_i, \quad (1)$$

$$a_p = \frac{t}{L}, \quad (2)$$

où  $d_s$  et  $t_i$  sont les épaisseurs respectives de la couche de silicate et celle de l'interphase.  $L$  est la longueur de la plaquette d'argile. La vraie forme des plaquettes d'argiles est une forme irrégulière entre un rectangle et un cercle. On considère ici une forme circulaire comme la géométrie plane des plaquettes. La nano-argile et l'interphase sont supposées isotropes et linéairement élastiques. Une interface parfaite a été supposée entre l'interphase et la plaquette de silicate. Selon Tsai and Hahn [6], les propriétés élastiques d'un stratifié multi-couches sont données par :

$$E_{11(p)} = E_{33(p)} = \chi E_s + (1 - \chi)E_i, \quad (3)$$

$$\nu_{12(p)} = \nu_{32(p)} = \chi \nu_i + (1 - \chi)\nu_s, \quad (4)$$

$$\chi = \frac{d_s}{t}, \quad (5)$$

$$E_{22(p)} = \frac{E_s E_i}{\chi E_i + (1 - \chi)E_s - \chi(1 - \chi)\beta E_i E_s}, \quad (6)$$

$$\beta = \frac{\nu_s^2 E_i / E_s + \nu_i^2 E_s / E_i - 2\nu_s \nu_i}{\chi E_s + (1 - \chi)E_i}, \quad (7)$$

où les indices  $s$ ,  $i$  et  $p$  correspondent au silicate, l'interphase et la particule effective, respectivement. Les directions 1 et 3 sont parallèles à la surface de la particule effective (les axes de symétrie matérielle) alors que celle indiquée par 2 est orientée à travers l'épaisseur.  $\chi$  représente la fraction volumique du silicate dans la particule effective.

Comme mentionné par Sheng et al. [2], le module axial d'un composite renforcé par des particules alignées sous une charge axiale, est très peu sensible à l'anisotropie des particules. Donc, on considère que les particules effectives sont isotropes pour simplifier les calculs. Dans ce cas-là, seulement deux constantes élastiques indépendantes,  $E_p$  et  $\nu_p$ , sont nécessaires pour les particules, et sont approchées par les valeurs  $E_{11(p)}$  et  $\nu_{12(p)}$ , respectivement. Les particules effectives étant considérées comme les renforts dans les NPAs, il est nécessaire de trouver leur fraction volumique,  $c_p$ . La relation entre la fraction volumique des silicates dans la particule effective  $c_p$  et la fraction volumique des silicates dans le nanocomposite au complet  $c_s$ , est exprimée par :

$$c_p = c_s \left( 1 + \frac{2t_i}{d_s} \right). \quad (8)$$

Évidemment, la fraction volumique de particules effectives est supérieure à celle des nano-argiles (équation 8). Dans le cas de NPA exfolié, l'augmentation de la fraction volumique est plus prononcée étant donné que chaque feuille de nano-argiles a deux couches d'interphase. Par ailleurs, il est connu que la précision des prédictions des modèles micromécaniques diminue avec une augmentation de la fraction volumique des renforts. À cet effet, le cas exfolié a été choisi afin d'examiner les problèmes et les limites des méthodes d'homogénéisation.

## 4 Deuxième étape d'homogénéisation : Les modèles micromécaniques

### 4.1 Micromécanique analytique

L'ensemble des particules effectives distribuées dans la matrice polymère ont été traitées comme un composite à deux phases. Trois modèles d'homogénéisation ont été étudiés : Le modèle de Mori-Tanaka [7], le modèle Auto-Cohérent (AC) [8] ainsi que celui de Lielens [9]. La fraction volumique ainsi que les propriétés des particules effectives ont été calculées suivant les équations (3-5,8). Une interface parfaite a été supposée entre la matrice et la particule effective. La matrice ainsi que la particule effective ont été considérées isotropes et linéairement élastiques.

### 4.2 Micromécanique numérique

Un modèle périodique éléments finis en 3D a été développé afin de comparer et valider les modèles analytiques. La première étape a consisté en la génération de microstructures artificielles où les particules équivalentes sont alignées mais libres d'occuper n'importe quelle position dans un cube (tout en évitant les interférences). Cette étape a été réalisée avec un programme Matlab. Par la suite, les géométries ont été maillées avec le logiciel des éléments finis ANSYS. Afin de converger plus rapidement vers les propriétés effectives, les microstructures générées ainsi que les conditions imposées aux rives ont été considérées périodiques. La détermination du Volume Élémentaire Représentatif (VER) a été réalisée en suivant la méthodologie de Kanit et al. [10]. Il est à noter que les propriétés désirées varient en fonction de la taille du VER (i.e. nombre de particules maillées) et convergent vers une asymptote pour une fraction volumique est un rapport de forme constants. Cette limite a été déterminée à travers une série d'analyses EF en variant les nombres de particules (Fig. 1). La Fig. 1 montre que pour une fraction volumique de 5% la taille de VER a même convergé avec 5 particules seulement tandis que pour une fraction volumique de 28% cette taille est de 15 particules.

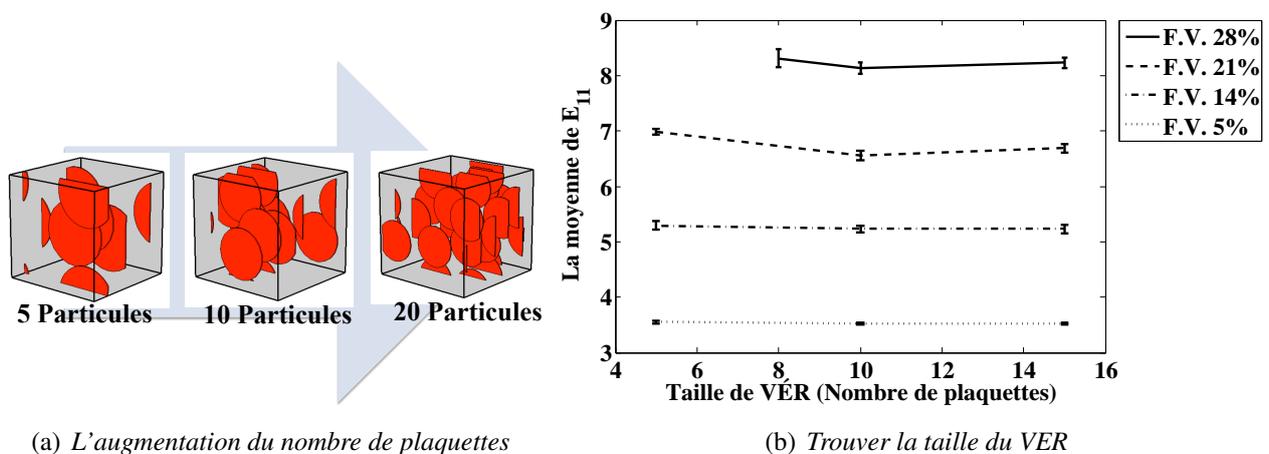
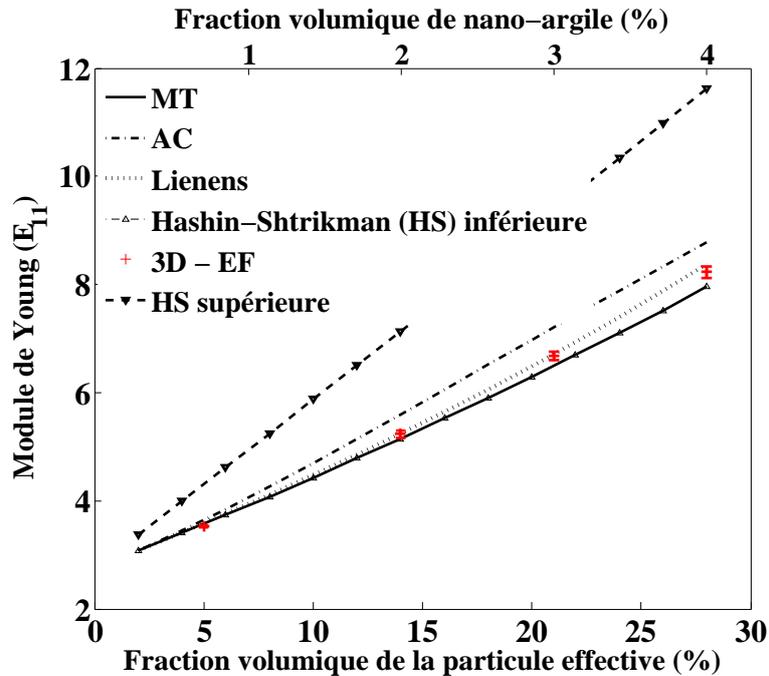


Fig. 1 – Détermination du VER. a) Microstructures artificielles utilisées pour les calculs des propriétés effectives ; b) Détermination du VER pour différentes fractions volumiques de particules effectives. Les barres correspondent à des intervalle de confiance sur la valeur moyenne de niveau 95%.

		Lettre représentative	Module d'Young E (GPa)	Coefficient de Poisson $\nu$	Epaisseur d'interphase (nm)
Matrice (nylon-6) [2]		m	2.75	0.35	S/O
Plaquette de Silicate [1]		s	178	0.28	S/O
Interphase	cas I	i	13	0.35	3
	cas II		-	-	0
	cas III		1.3	0.35	3

Tab. 1 – Les propriétés des phases dans le modèle.

Fig. 2 – L'effet de la fraction volumique de particules sur le module d'Young axial.  
(cas I)

## 5 Résultats et discussion

Afin d'étudier l'effet d'incorporation du concept de la particule effective sur les prédictions de modèles d'homogénéisation, quatre NPAs différents dont les fractions volumiques d'argile varient de 1% jusqu'à 4% ont été considérés dans cette étude. Par ailleurs, trois propriétés différentes d'interphase, nommément cas I à III, ont été attribuées à chaque NPA donnant lieu en total à 12 configurations différentes. Un rapport de forme de 0.01 a été considéré pour la nano-argile dans tous les NPAs. Le Tab.1 présente les propriétés utilisées pour les analyses effectuées dans cette étude. Pour les 12 configurations mentionnées, les résultats numériques des EF ont été comparés avec les prédictions analytiques.

La Fig. 2 présente la comparaison des résultats du cas I où l'effet d'une interphase d'une épaisseur de 3 nm [11] avec un module de  $\approx 5E_m$  [12] a été étudié. Comme montré dans la Fig. 2, pour un nanocomposite exfolié, le modèle de Lielens est le plus précis surtout pour des fractions volumiques élevées de nano-argile.

Par la suite, le cas I a été comparé avec le cas II où aucune interphase n'a été considérée dans les calculs. Cette comparaison est présentée à la Fig. 3(a). Selon la figure, l'effet de l'interphase est assez prononcé, spécialement aux fractions volumiques élevées de nano-argile (Fig. 3(a)). Cet effet peut être jusqu'à 35% sur le module d'Young axial du NPA. Il est à noter que dans le cas II, le concept de particule effective n'est pas utilisé car c'est seulement la nano-argile qui joue le rôle du renfort.

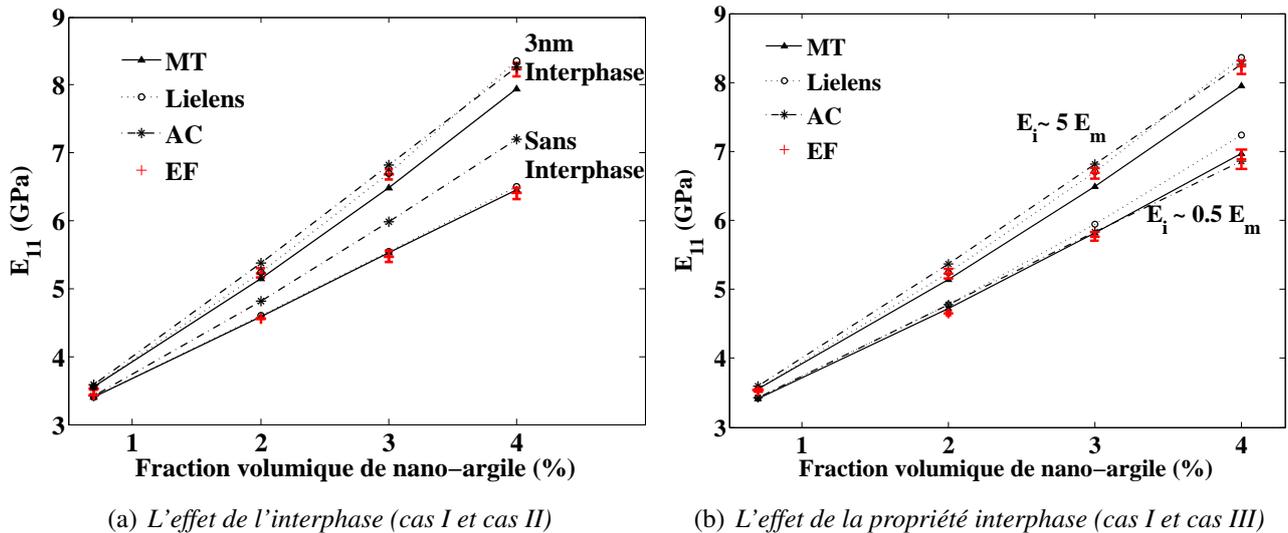


Fig. 3 – L'étude de l'effet de l'interphase sur le module de Young axial.

Un autre point intéressant est que tout en tenant compte de l'hypothèse d'absence de l'interphase, le modèle AC n'est plus exact. Cela pourrait être attribuable au contraste de rigidité entre les renforts (argiles) et la matrice ainsi que le rapport de forme élevé de la particule.

Enfin, l'effet du module de Young de l'interphase sur le module des NPAs a été étudié. En modifiant les propriétés de l'interphase à environ  $\approx 0.5E_m$ , on constate que le modèle Lielens n'est plus la meilleure méthode et ce sont le modèle de MT et la méthode AC qui donnent la meilleure prédiction (Fig. 3(b)). Ces résultats révèlent que par l'incorporation de la particule effective, une attention particulière devrait être accordée dans le choix de la méthode d'homogénéisation. En effet, en présence de l'interphase, la fraction volumique réelle qui joue dans les équations d'homogénéisation est plus grande que la fraction volumique d'argile dans le NPA. De plus, les propriétés de la particule effective sont moins rigides que celles de l'argile, obtenant ainsi un plus faible contraste de rigidité. Cette idée demande un travail plus complet sur les méthodes d'homogénéisation et sur leurs domaines de validité en considérant les gammes de contraste de rigidité et des rapports de forme qui se produisent dans le domaine des NPAs. Il est important de souligner une autre fois le rôle des simulations EF 3D comme un moyen de valider les différentes méthodes d'homogénéisation analytique.

## 6 Conclusion

La validité des méthodes d'homogénéisation couramment utilisées pour prédire le comportement des NPAs alignés et exfoliés a été vérifiée à l'aide d'un modèle EF 3D. Le concept de particule effective, composé de plaquettes d'argile et de deux couches d'interphase, a été utilisé dans la modélisation. Le fait d'employer des particules effectives conduit à une fraction volumique plus élevée et à un rapport de forme différent que celui des plaquettes d'argile. En deux étapes d'homogénéisation, d'abord les propriétés de la particule effective et ensuite les propriétés du NPA ont été calculées. Trois méthodes d'homogénéisation ont été utilisées pour compléter l'homogénéisation des NPAs, soit le modèle de Mori-Tanaka, la méthode Auto-Cohérente et le modèle de Lielens. Les résultats de ces comparaisons révèlent que le modèle Lielens est la méthode d'homogénéisation la plus précise lorsque l'épaisseur et les propriétés de l'interphase de Nylon6-MMT sont adoptées à partir des valeurs rapportés dans la littérature. Les études paramétriques sur l'effet de l'interphase prouvent cependant que le modèle de Lielens ne donne pas toujours les meilleures estimations. En effet, cette conclusion pourrait varier en fonction des propriétés de l'interphase et son épaisseur. La présente étude sera étendue pour considérer des NPAs ayant des particules effectives isotropes transverses et aléatoirement dispersées dans le nanocomposite.

## Remerciements

Les auteurs remercient H. Moussaddy (École polytechnique de Montréal) pour aider à générer les VERs. Le travail a été financé par une subvention de recherche du Centre de Recherche En Plasturgie Et Composites.

## Références

- [1] B. Chen, J. R. G. Evansand, H. C. Greenwell, P. Boulet, P. V. Coveney, A. A. Bowdenf, and A. Whiting. A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 37 :568–594, 2008.
- [2] N. Sheng, M. C. Boycea, D. M. Parks, G. C. Rutledgeb, J. I. Abesb, and R. E. Cohen. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer*, 45 :487–506, 2004.
- [3] L. Figiel and C. P. Buckley. Elastic constants for an intercalated layered-silicate/polymer nanocomposite using the effective particle concept - a parametric study using numerical and analytical continuum approaches. *Computational Materials Science*, 44(4) :1332 – 1343, 2009.
- [4] A. Mesbah, F. Zaïri, S. Boutaleb, J. M. Glaoguen, M. Naït-Abdelaziz, S. Xie, T. Boukharouba, and J. M. Lefebvre. Experimental characterization and modeling stiffness of polymer/clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework. *Journal of Applied Polymer Science*, pages 3274–3291, 2009.
- [5] M. Hori and S. Nemat-Nasser. Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composites. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 116 :305–309, 1994.
- [6] H. T. Hahn S. W. Tsai. *Introduction to Composite Materials*. Technomic Pub. : Lancaster, Pennsylvania, USA, 1980.
- [7] T. Mori and K. Tanaka. Average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica*, 1973.
- [8] K. Anoukou, F. Zaïri, M. naït Abdelaziz, A. Zaoui, T. Messenger, and J.M. Gloaguen. On the overall elastic moduli of polymer–clay nanocomposite materials using a self-consistent approach. part i : Theory. *Composites Science and Technology*, 71 :197–205, 2011.
- [9] G. Lielens. *Micro-Macro Modeling of Structured Materials*. PhD thesis, Universite Catholique de Louvain, 1999.
- [10] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, and D. Jeulin. Determination of the size of the representative volume element for random composites : statistical and numerical approach. *International Journal of Solids and Structures*, 40 :3647–3679, 2003.
- [11] W. Xu, Q. Zeng, A. Yu, and D. R. Paul. Determination of interphase thickness and mechanical properties of effective nanofillers in polymer nanocomposites by molecular dynamic simulation. *Materials Science Forum vols.*, pages 654–656, 2010.
- [12] J. S. Shelley, P. T. Mather, and K. L. DeVries. Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites. *Polymer*, 42(13) :5849 – 5858, 2001.