



**HAL**  
open science

# Identification des propriétés élastiques locales des interfaces et interphases d'un nanocomposite polymère graphène

Xiaoxin Lu, Fabrice Detrez, Julien Yvonnet, Jinbo Bai

► **To cite this version:**

Xiaoxin Lu, Fabrice Detrez, Julien Yvonnet, Jinbo Bai. Identification des propriétés élastiques locales des interfaces et interphases d'un nanocomposite polymère graphène. 16ème Colloque National en Calcul de Structures (CSMA 2024), CNRS; CSMA; ENS Paris-Saclay; CentraleSupélec, May 2024, Hyères, France. hal-04610953

**HAL Id: hal-04610953**

**<https://hal.science/hal-04610953v1>**

Submitted on 3 Dec 2024

**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.

# Identification des propriétés élastiques locales des interfaces et interphases d'un nanocomposite polymère graphène

Xiaoxin Lu<sup>1,2</sup>, F. Detrez<sup>1</sup>, J. Yvonnet<sup>1</sup>, J. Bai<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MSME, Univ Gustave Eiffel, CNRS UMR 8208, [fabrice.detrez@univ-eiffel.fr](mailto:fabrice.detrez@univ-eiffel.fr)

<sup>2</sup>LMPS, Université Paris-Saclay, CentraleSupélec, ENS Paris-Saclay, CNRS UMR 9026

## Résumé —

Les interfaces et interphases jouent un rôle important dans le comportement mécanique des nanocomposites graphène-polymère. Dans cette étude, la méthodologie ALIAS est présentée pour identifier les paramètres élastiques locaux du continuum à partir de simulations atomistiques. Les résultats montrent l'existence d'une interphase de 2 nm d'épaisseur entre le graphène et la matrice de polyéthylène. L'étude a permis déterminer que l'interphase est anisotrope et presque 1,5 fois plus rigide que le polymère massif.

**Mots clés** — Simulation atomistique, Interphase, Nanocomposite

## 1 Introduction

Les propriétés mécaniques des nanocomposites polymère graphène (GNP pour “*Graphene Nanoplatelet*”) dépendent de divers facteurs, notamment des interactions chimiques entre le polymère et le GNP, la fraction massique et la dispersion des GNP, ainsi que de leurs défauts [1, 2, 3]. De nombreuses études expérimentales ont montré que l'interface polymère GNP et la région d'interphase influencent grandement les propriétés mécaniques effectives des nanocomposites (voir, par exemple [4, 5, 6]). Dans ce résumé, le polymère proche du GNP est appelé interphase et le terme interface est employé pour désigner la surface de discontinuité, généralement située entre le GNP et le polymères.

Dans cette étude, nous avons introduit la méthodologie ALIAS, qui signifie “*Atomistic Local Identification of Stiffness*”, et, qui permet d'identifier un modèle élastique continu équivalent au modèle atomique. Cette méthode consiste à mesurer les champs locaux de contraintes et de déformations sous différentes sollicitations mécaniques de la boîte de simulation pour en déduire un champ de tenseurs élastiques. Les nouvelles possibilités offertes par la méthodologie ALIAS sont l'identification d'un modèle continu permettant de prendre en compte les effets de taille à partir d'une boîte de taille unique du modèle atomistique, ainsi que la caractérisation de l'anisotropie de l'interphase. La méthodologie ALIAS [7] est une approche multi-échelle séquentielle suivant la classification proposée dans l'ouvrage de référence de Tadmor et Miller [8].

## 2 Identification des paramètres élastiques par simulation atomistique

### 2.1 Modèle atomique

A l'échelle atomique, le nanocomposite de polymère GNP est modélisé par une structure sandwich sous condition aux limites périodiques (voir Figure 1). Deux types de particules sont considérés : le carbone du GNP et le groupe d'atomes  $-\text{CH}_2-$  des chaînes polymères. Chaque chaîne macromoléculaire contient 500 unités  $-\text{CH}_2-$ . La forme parallélépipédique de la boîte de simulation est représentée par un ensemble de 3 vecteurs  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  définissant le tenseur du second ordre  $\mathbf{h} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ . Le système initial est préparé à partir d'une marche aléatoire auto-évitante [9].

Nous supposons que les particules interagissent via le potentiel interatomique DREIDING [10], où les contributions électrostatiques sont négligées pour des raisons de simplicité. L'énergie potentielle  $\mathcal{U}(\{\mathbf{r}_\alpha\}, \bar{\epsilon})$ , dépend de la position courante des particules,  $\{\mathbf{r}_\alpha\}$ , via le potentiel ainsi que de la forme de

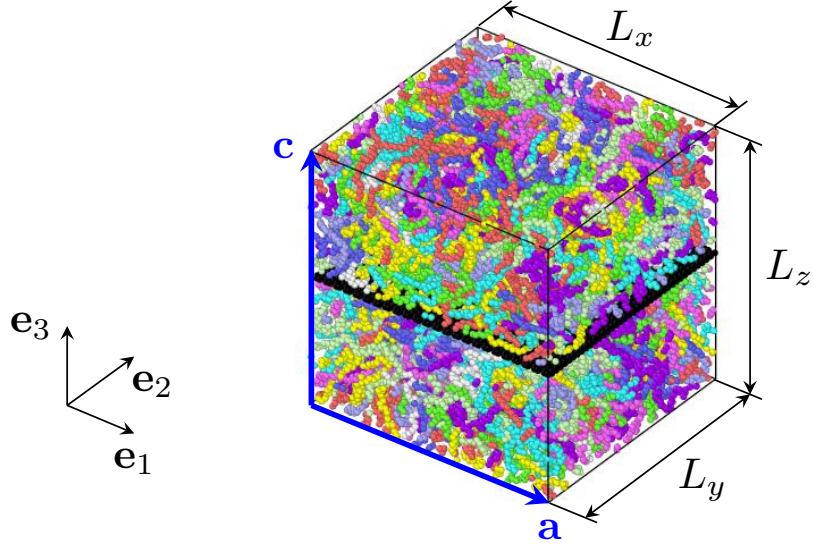


FIGURE 1 – Structure sandwich du nanocomposite polymère GNP sous condition aux limites périodiques, le graphène (GNP) est situé au milieu de la boîte.

la boîte de simulation via le tenseur de déformation infinitésimal effectif  $\bar{\epsilon}$  de la boîte qui est défini par

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} (\mathbf{F} + \mathbf{F}^T) - \mathbf{I}, \quad \text{où } \mathbf{F} = \mathbf{h} \cdot (\mathbf{h}^{(0)})^{-1}, \quad (1)$$

$\mathbf{I}$  est le tenseur unitaire du second ordre et  $\mathbf{h}^{(0)}$  définit la forme de la boîte de simulation parallélépipédique dans la configuration de référence initiale ( $\bar{\epsilon} = \mathbf{0}$ ).

Dans notre étude, nous supposons que le tenseur  $\mathbf{h}(t)$  est paramétré par un scalaire  $t$  appelé pseudo-temps. Nous supposons que le système suit une trajectoire quasistatique, c'est-à-dire que l'énergie potentielle  $\mathcal{U}(\{\mathbf{r}_\alpha\}, \bar{\epsilon}(t))$  est dans un minimum local quelque soit  $t$ . L'algorithme AQS (pour "Athermal, Quasistatic Simulations" [11]) est utilisé pour s'assurer que le système suit une trajectoire quasistatique.

### 3 Méthodologie ALIAS (*Atomistic Local Identification of Stiffness*)

La méthodologie ALIAS est basée sur la mesure des tenseurs de contrainte et de déformation pour plusieurs déformation de la boîte de simulation  $\bar{\epsilon}$ . Le nombre de sollicitations de la boîte de simulation est choisi pour explorer un ensemble nécessaire de combinaisons de contrainte déformation pour définir les champs de tenseur élastique. La procédure de Murdoch-Hardy [12] est utilisée pour mesurer les champs de vitesse eulérien et les champs de contraintes de Cauchy à partir de quantités atomiques. Dans cet étude, le champ de déplacement permettant de calculer le champ de déformation est obtenu par intégration du champ de vitesse.

#### 3.1 La procédure de Murdoch-Hardy

Le point principal ici est d'identifier les champs de vecteur vitesse et de contrainte à l'aide de moyenne spatiale locales, en s'assurant que les conditions de conservation de la masse et de la quantité de mouvement soient respectées. Une interprétation physique de la procédure de Murdoch-Hardy est qu'un appareil de taille finie mesure les quantités d'intérêt conservées en un point  $\mathbf{x}$ . Ce dispositif est modélisé par une fonction de pondération scalaire  $w(\mathbf{x})$  qui définit une moyenne spatiale et satisfait la condition de normalisation

$$\int_{\mathbb{R}^3} w(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 1. \quad (2)$$

La densité  $\rho_w(\mathbf{x}, t)$  est définie par

$$\rho_w(\mathbf{x}, t) = \sum_{\alpha} m_{\alpha} w(\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{x}). \quad (3)$$

Pour vérifier la conservation de la masse, le champs de vecteur vitesse eulérien  $\mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t)$  est défini par [12]

$$\mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t) = \begin{cases} \frac{1}{\rho_w} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}(t) w(\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{x}) & \text{si } \rho_w(\mathbf{x}, t) \neq 0 \\ \mathbf{0} & \text{sinon} \end{cases}. \quad (4)$$

D'après Admal et Tadmor [13], le tenseur atomistique des contraintes de Cauchy est décomposé en deux termes : la contribution cinétique,  $\sigma_{w,k}$ , et la contribution potentielle,  $\sigma_{w,v}$ ; tel que

$$\sigma_w(\mathbf{x}, t) = \sigma_{w,k}(\mathbf{x}, t) + \sigma_{w,v}(\mathbf{x}, t), \quad (5)$$

où

$$\sigma_{w,k}(\mathbf{x}, t) = - \sum_{\alpha} (\mathbf{v}_{\alpha}(t) - \mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t)) \otimes (\mathbf{v}_{\alpha}(t) - \mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t)) w(\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{x}). \quad (6)$$

et

$$\sigma_{w,v}(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha\beta}(t) \otimes (\mathbf{r}_{\beta}(t) - \mathbf{r}_{\alpha}(t)) b_w(\mathbf{x}; \mathbf{r}_{\alpha}(t), \mathbf{r}_{\beta}(t)), \quad (7)$$

avec  $b_w(\mathbf{x}, \mathbf{r}_{\alpha}(t), \mathbf{r}_{\beta}(t))$  est la fonction de liaison atomique définie par

$$b_w(\mathbf{x}; \mathbf{r}_{\alpha}(t), \mathbf{r}_{\beta}(t)) = \int_0^1 w((1-s)\mathbf{r}_{\alpha} + s\mathbf{r}_{\beta} - \mathbf{x}) ds. \quad (8)$$

### 3.2 Méthodologie d'identification du tenseur d'élasticité

Premièrement, nous introduisons la définition du champ de déformation infinitésimal à partir du champ de vitesse de Mudoch-Hardy  $\mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t)$  à travers le concept de champ de déplacement eulérien. Suivant Gremaud [14], nous introduisons le champ de déplacement eulérien,  $\mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t)$ , qui permet de reconstruire le corps solide comme s'il était à l'instant initial dans un référentiel absolu avant toutes transformations. La relation entre le champ de déplacement eulérien et les champs de vitesse est

$$\mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t) = - \frac{d\mathbf{u}_w^{(E)}}{dt}, \quad \text{où} \quad \partial_t \mathbf{u}_w^{(E)} = -\mathbf{v}_w \cdot (\mathbf{I} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}_w^{(E)}), \quad (9)$$

où  $\nabla_{\mathbf{x}}$  est l'opérateur gradient par rapport aux coordonnées eulériennes  $\mathbf{x}$ . Le champ de déplacement eulérien peut être estimé par une approximation aux différences finies

$$\mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t + \delta t) \approx \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t) - \delta t \mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t + \delta t) \cdot (\mathbf{I} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t)). \quad (10)$$

En introduisant les définitions du champs de vitesse eulérien  $\mathbf{v}_w(\mathbf{x}, t)$  (Eq. 4) combinées à la définition des vitesses atomiques  $\mathbf{v}_{\alpha}(t)$  (Eq. ??), on peut écrire l'incrément du champ de déplacement eulérien,  $\Delta \mathbf{u}_w^{(E)}$  :

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t) &= \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t + \delta t) - \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t) \\ &= - \frac{\delta t}{\rho_w} \sum_{\alpha} m_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}(t) w(\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{x}) \cdot (\mathbf{I} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t)) \\ &= - \frac{1}{\rho_w} \sum_{\alpha} m_{\alpha} (\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{r}_{\alpha}(t - \delta t)) w(\mathbf{r}_{\alpha}(t) - \mathbf{x}) \cdot (\mathbf{I} + \nabla_{\mathbf{x}} \mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x}, t)). \end{aligned} \quad (11)$$

Notons que l'incrément du champ de déplacement eulérien est indépendant du pseudo-temps  $\delta t$  et qu'il est bien défini dans la limite quasistatique ( $\delta t \rightarrow \infty$ ).

Sous l'hypothèse de petites perturbations, la configuration initiale et finale peuvent être considérées comme identiques, donc le champ de déplacement classique  $\mathbf{u}_w$  peut être défini comme l'opposé du champ de déplacement eulérien  $\mathbf{u}_w = -\mathbf{u}_w^{(E)}(\mathbf{x})$ . Par conséquent, le tenseur des petites déformation  $\epsilon_w$  est défini par :

$$(\epsilon_w)_{ij}(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \left( \partial_{x_i} (u_w)_j(\mathbf{x}) + \partial_{x_j} (u_w)_i(\mathbf{x}) \right). \quad (12)$$

Dans cette étude, nous avons utilisé une approximation par différence finie centrée de la dérivée spatiale du champ de déplacement

$$\partial_{x_i}(u_w)_j(\mathbf{x}) \approx \frac{(u_w)_j(\mathbf{x} + \delta x \mathbf{e}_i) - (u_w)_j(\mathbf{x} - \delta x \mathbf{e}_i)}{2\delta x}. \quad (13)$$

Le tenseur de rigidité atomistique  $\mathbb{C}_w(\mathbf{x})$ , en chaque point de mesure de la contrainte atomistique  $\boldsymbol{\sigma}_w$  et de la déformation atomistique  $\boldsymbol{\epsilon}_w$ , est estimé par une méthode des moindres carrés. Soit un ensemble de  $K$  tenseurs de déformation effectifs de la boîte de simulation  $\bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{(k)}$ , l'estimation des moindres carrés de  $\mathbb{C}_w(\mathbf{x})$  se ramène au problème de minimisation suivant en chaque point de mesure  $\mathbf{x}$

$$\mathbb{C}_w(\mathbf{x}) = \underset{\mathbb{C}_w(\mathbf{x}) \in \mathbb{E}la}{\operatorname{argmin}} \left\{ \sum_{k=1}^K \left\| \boldsymbol{\sigma}_w^{(k)}(\mathbf{x}) - \mathbb{C}_w(\mathbf{x}) : \boldsymbol{\epsilon}_w^{(k)}(\mathbf{x}) - \boldsymbol{\tau}_w(\mathbf{x}) \right\|_F^2 \right\} \quad (14)$$

où  $\mathbb{E}la$  est l'ensemble des tenseurs élastiques du quatrième ordre présentant des symétries mineurs et majeurs; et  $\|\mathbf{a}\|_F^2 = a_{ij}a_{ij}$  désigne la norme de Frobenius associée au tenseur du second ordre. Dans cette expression  $\boldsymbol{\sigma}_w^{(k)}(\mathbf{x})$  (respectivement  $\boldsymbol{\epsilon}_w^{(k)}(\mathbf{x})$ ) est la contrainte atomistique (respectivement la déformation atomistique) qui est mesurée au point  $\mathbf{x}$  pour la  $k$ -ième sollicitation de la boîte de simulation  $\bar{\boldsymbol{\epsilon}} = \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{(k)}$ .  $\boldsymbol{\tau}_w(\mathbf{x})$  est la contrainte interne qui est mesurée dans la configuration de référence ( $\bar{\boldsymbol{\epsilon}} = \mathbf{0}$ ).

## 4 Application à un nanocomposite stratifié polymère graphène

Dans cette étude, le centre du repère absolue eulérien  $\mathcal{R}(O, \mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3)$  est le centre du graphène et la direction  $\mathbf{e}_3$  est choisie perpendiculaire au graphène. Nous voulons étudier les propriétés mécaniques en fonction de la distance  $z$  au graphène. Pour cette raison, un "outil" de mesure anisotrope ayant une forme de parallélépipède rectangle de longueurs  $l_1^w = L_x$ ,  $l_2^w = L_y$  et  $l_3^w = 4$  est utilisé. La longueur  $l_3^w$  est choisie supérieure à la longueur de la liaison C-C et suffisamment petite pour éviter de considérer les atomes de graphène lors de l'estimation des propriétés d'interphase. Nous supposons que la mesure est uniforme pour tous les points du parallélépipède rectangle et que les atomes occupent une petite sphère de rayon  $r^w = 0.77$  pour régulariser la fonction de pondération  $w(\mathbf{x})$ . Le rayon atomique  $r^w$  est choisi comme la moitié de la liaison C-C du potentiel de DREIDING [10]. Sous ces hypothèses, la fonction de pondération est définie par

$$w(\mathbf{x}) = \frac{1}{w_0} \int_{\Omega} f^{(Cub)}(\mathbf{x}) f^{(Sph)}(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d\mathbf{x}', \quad (15)$$

où  $w_0$  est une constante de normalisation; et  $f^{(Cub)}$  et  $f^{(Sph)}$  sont respectivement les fonctions caractéristiques d'un parallélépipède rectangle et d'une sphère, données par

$$f^{(Sph)}(\mathbf{x}) = 1 - H(|\mathbf{x}| - r^w), \quad (16)$$

$$f^{(Cub)}(\mathbf{x}) = \prod_{i=1}^3 \left( 1 - H\left(\left|\mathbf{x} \cdot \mathbf{e}_i - \frac{l_i^w}{2}\right|\right) \right), \quad (17)$$

où  $H(x)$  est la fonction d'Heaviside. La représentation de la fonction de pondération le long de  $\mathbf{e}_1$  et  $\mathbf{e}_3$  est donnée sur la figure 2.

La boîte simulation atomique est soumise à des allongements et des cisaillements simples pour identifier le tenseur élastique atomistique  $\mathbb{C}_w(\mathbf{x})$  en chaque point. Le choix de la fonction de pondération impose que les champ de contrainte et de déformation ne dépendent que de la coordonnée  $z$  le long de l'axe  $\mathbf{e}_3$ . De plus, les composantes du tenseur déformation locale dans le plan  $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ , sont égales aux composantes correspondantes du tenseur de déformation effectif

$$(\boldsymbol{\epsilon}_w)_{11}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\epsilon}}_{11}, (\boldsymbol{\epsilon}_w)_{22}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\epsilon}}_{22}, (\boldsymbol{\epsilon}_w)_{12}(\mathbf{x}) = \bar{\boldsymbol{\epsilon}}_{12} \quad \forall \mathbf{x}. \quad (18)$$

Ce post-traitement a montré que les composantes du tenseur de rigidité en notation de Voigt vérifient que  $\forall \mathbf{x}$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{11}(\mathbf{x}) \approx (\mathbb{C}_w)_{22}(\mathbf{x})$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{31}(\mathbf{x}) \approx (\mathbb{C}_w)_{32}(\mathbf{x})$  et  $\forall I \geq 4$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{I1}(\mathbf{x}) \approx (\mathbb{C}_w)_{I2}(\mathbf{x}) \approx 0$ ; et  $\forall I < 6$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{I6}(\mathbf{x}) \approx 0$ . Les Figures 3a,b montrent l'évolution de  $(\mathbb{C}_w)_{11}$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{12}$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{13}$ ,  $(\mathbb{C}_w)_{33}$  et

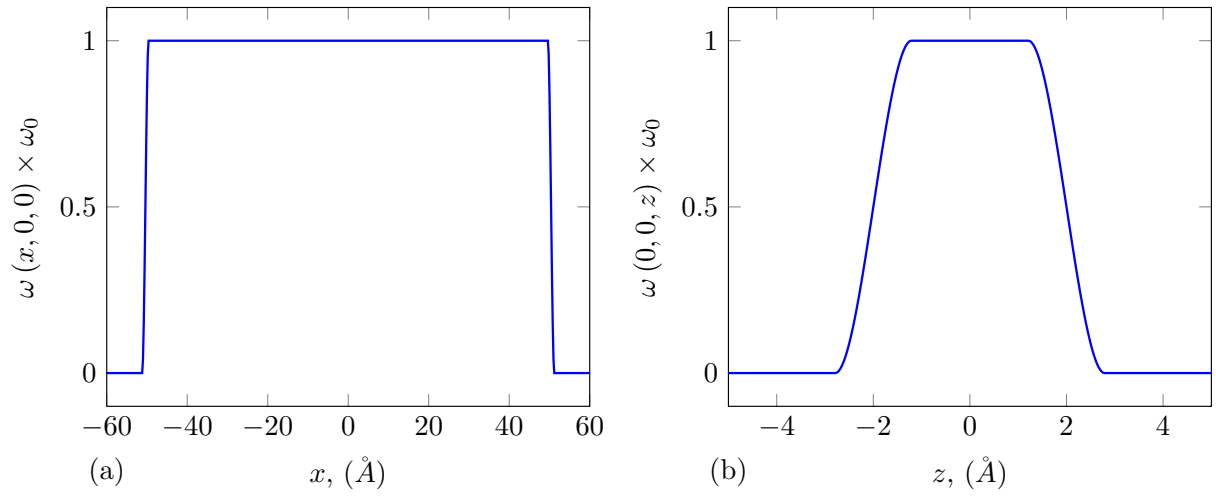


FIGURE 2 – Fonction de pondération  $w(\mathbf{x})$  a) le long de  $\mathbf{e}_1$  et b) le long  $\mathbf{e}_3$ .

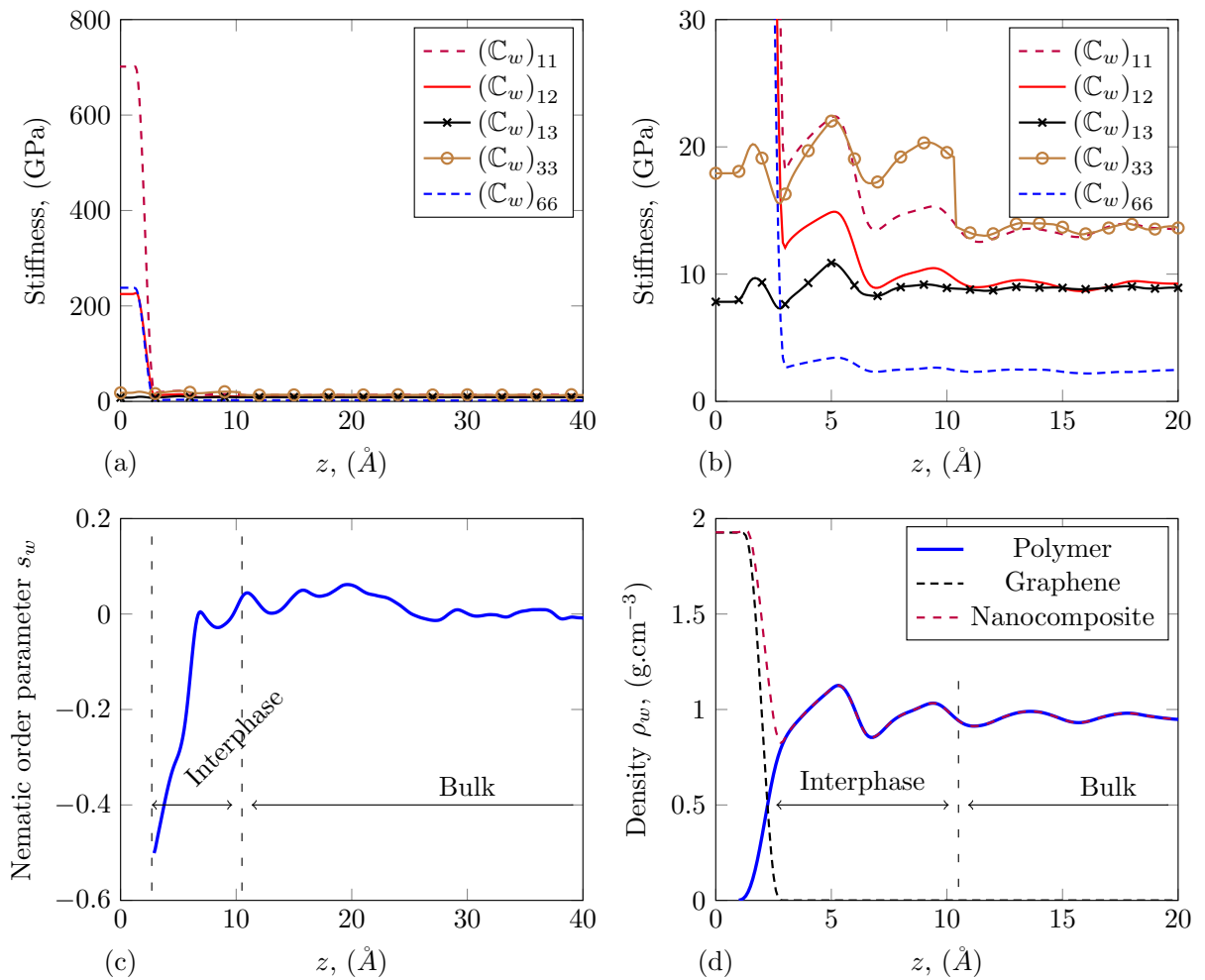


FIGURE 3 – (a) et (b) Évolution des composants du tenseur de rigidité (en notation de Voigt) en fonction de la distance au graphène,  $z$ ; (c) Paramètre d'ordre nématique,  $s_w$  vs  $z$ ; (d) Évolution de la densité  $\rho_w$  du polymère, des graphènes et du nanocomposite en fonction de  $z$ .

$(C_w)_{66}$  en fonction de la distance au graphène  $z$ . Une augmentation significative d'un ordre de grandeur des composants de rigidité dans le plan du graphène ( $(C_w)_{11}$ ,  $(C_w)_{12}$  et  $(C_w)_{66}$ ) est visible pour  $z < 2.5$  en raison du feuillet de graphène (voir Figure 3a). Dans la zone d'interphase,  $2.5 \leq z \leq 10.5$ , les composants de rigidité  $(C_w)_{11}$ ,  $(C_w)_{12}$  et  $(C_w)_{33}$  sont 40% plus élevés que dans le "bulk"  $z \geq 10.5$  (voir Figure 3b), tandis que  $(C_w)_{13}$  et  $(C_w)_{66}$  semblent être identiques dans l'interphase et dans le bulk.

L'épaisseur de l'interphase est identifiée à 10.5 .

En raison du glissement à l'interface polymère/graphène (voir Figure 4b), la déformation locale,  $\epsilon_w(\mathbf{x})$  et l'incrément de contrainte locale,  $\sigma_w(\mathbf{x})$ , dans le polymère restent nuls pour tous les cisaillements dans le plan du graphène. Il est donc impossible d'identifier avec cette méthode les composantes du tenseur de rigidité  $(C_w)_{I4}$  et  $(C_w)_{I5}$ . Pour des raisons de simplicité, nous supposons que  $C_{I4}(\mathbf{x}) = C_{I5}(\mathbf{x}) = 0$  pour tous les  $\mathbf{x}$  dans la région polymère, à l'exception de composantes diagonales qui sont supposées vérifier  $(C_w)_{44}(\mathbf{x}) = (C_w)_{55}(\mathbf{x}) = (C_w)_{66}(\mathbf{x})$ .

L'augmentation de la rigidité dans l'interphase semble être liée à l'augmentation de la densité atomique,  $\rho_w(\mathbf{x})$  qui se traduit par une augmentation de la densité d'interaction de van der Waals (voir Figure 3d). En plus de l'effet de densité, l'augmentation de la rigidité de l'interphase le long du plan de feuille de graphène ( $(C_w)_{11}$ ,  $(C_w)_{22}$  et  $(C_w)_{12}$ ) est également due à l'orientation des liaisons covalentes à l'intérieur des macromolécules de polymère dans le plan ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2$ ). Ce changement de conformation local est mis en évidence par le paramètre d'ordre nématique  $s_w$  (voir Figure 3c), qui est défini par

$$s_w(\mathbf{x}) = \frac{1}{\rho_b(\mathbf{x})} \sum_{\mathcal{B}^{(p)}} \left( \frac{3(\mathbf{n}_{\alpha\beta} \cdot \mathbf{e}_3)^2 - 1}{2} \right) b_w(\mathbf{x}; \mathbf{r}_\alpha(t), \mathbf{r}_\beta(t)) \quad (19)$$

où  $\mathcal{B}^{(p)}$  est l'ensemble des liaisons covalentes dans le polymère;  $\mathbf{e}_3$  est la normale unitaire du graphène;  $\mathbf{n}_{\alpha\beta} = (\mathbf{r}_\alpha - \mathbf{r}_\beta)/r_{\alpha\beta}$  est le vecteur unitaire qui définit la direction de la liaison covalente entre deux groupes d'atomes  $\text{CH}_2$   $\alpha$  et  $\beta$  le long de la chaîne polymère;  $b_w(\mathbf{x}; \mathbf{r}_\alpha(t), \mathbf{r}_\beta(t))$  est la fonction de liaison définie équation (8) et  $\rho_b(\mathbf{x})$  est une constante de normalisation. On voit sur la Figure 3c une diminution du paramètre d'ordre nématique  $s_w$  dans l'interphase. Généralement, l'ordre nématique  $s_w$  est utilisé pour décrire l'ordre d'orientation d'un cristal liquide nématique. Pour un échantillon complètement aléatoire et isotrope,  $s_w = 0$ , alors que pour un échantillon parfaitement aligné sur l'axe  $\mathbf{e}_3$ ,  $s = 1$ . De plus,  $s = -1/2$  dénote que toutes les liaisons sont dans le plan perpendiculaire à  $\mathbf{e}_3$ . Par conséquent, cela indique que dans la zone interfaciale proche des feuilles de graphène, les chaînes polymères s'alignent parallèlement au graphène.

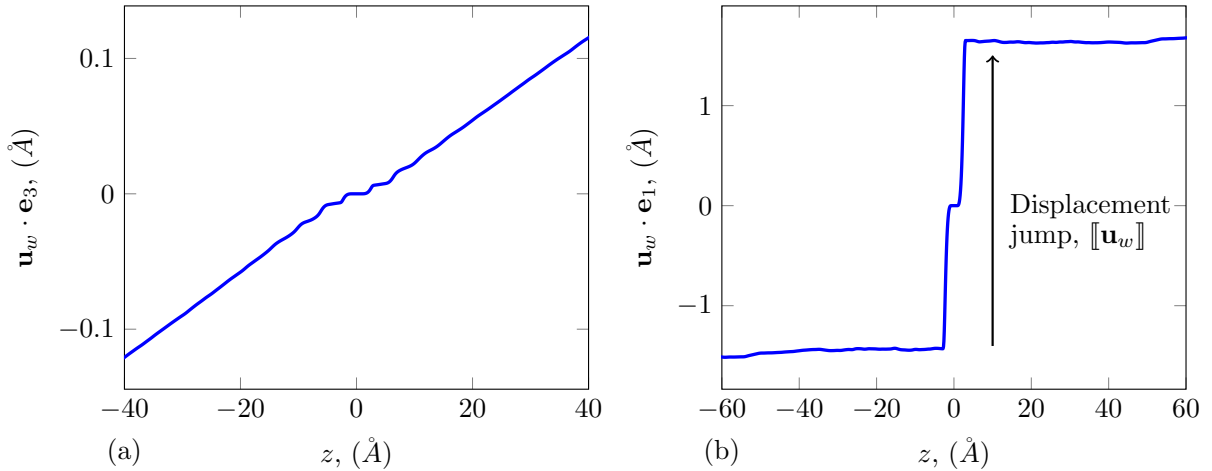


FIGURE 4 – Évolution des composantes de déplacement en fonction de la distance au graphène,  $z$ . a)  $\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{e}_3$  pour un allongement  $\epsilon_n = 0.3\%$  normal à la feuille de graphène,  $\bar{\epsilon} = \epsilon_n \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$ . b)  $\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{e}_1$  pour un cisaillement simple  $\gamma = 0.3\%$  dans une direction  $\mathbf{e}_1$  sur un plan de graphène,  $\bar{\epsilon} = \frac{\gamma}{2} (\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_3)$ .

De plus, la méthode ALIAS permet de définir le champ de déplacement  $\mathbf{u}_w$ . La Figure 4 représente les composantes du champs de déplacement,  $\mathbf{u}_w$  le long de la normale au graphène pour un allongement  $\epsilon_n = 0.3\%$  normal à la feuille de graphène,  $\bar{\epsilon} = \epsilon_n \mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_3$  (voir Figure 4a) et pour un simple cisaillement  $\gamma = 0.3\%$  dans une direction  $\mathbf{e}_1$  perpendiculaire au plan du graphène,  $\bar{\epsilon} = \frac{\gamma}{2} (\mathbf{e}_3 \otimes \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_1 \otimes \mathbf{e}_3)$  (voir Figure 4b).

Comme le montre la Figure 4a, la composante  $\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{e}_3$  du champ de déplacement évolue linéairement dans la *bulk* ( $z < 10.5$  et  $z > 10.5$ ), ce qui signifie que la déformation  $y$  est homogène ( $\approx 0.32\%$ ). Dans la partie centrale correspondant à l'interphase, des discontinuités sont observées. A noter que la pente moyenne  $y$  est plus faible ( $\approx 0.23\%$ ), ce qui est en accord avec le fait que l'interphase est plus rigide.

La Figure 4b montre une forte discontinuité de la composante du champs de déplacement  $\mathbf{u}_w \cdot \mathbf{e}_1$  des deux côtés du graphène. De plus, le champ de déplacement reste constant dans le polymère. Ces deux faits indiquent que la déformation appliquée à la boîte atomique est accommodée par des glissements aux interfaces entre graphène et polymère.

## 5 Conclusion

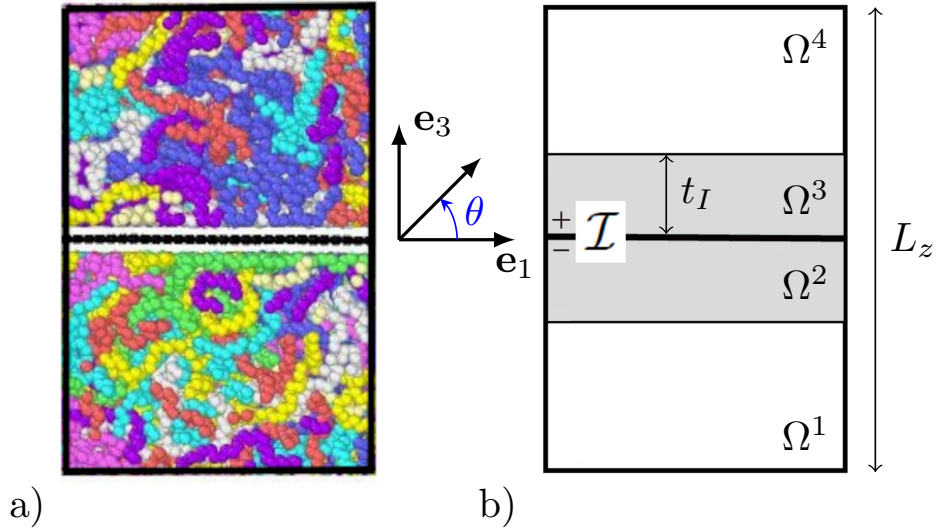


FIGURE 5 – a) Modèle atomique du nanocomposite; b) Modèle continu équivalent avec une interface imparfaite  $I$  et deux interphases.

Les résultats suggèrent que le nanocomposite polymère/graphène peut être modélisé par un composite à cinq couches : une interface imparfaite pour le graphène ( $I$ ), deux couches d'interphase ( $\Omega^2$  et  $\Omega^3$ ) avec une épaisseur,  $t_I = 10.5$  et deux couches pour le *bulk* ( $\Omega^1$  et  $\Omega^4$ ) voir Figure 5b. Les valeurs moyennes des constantes élastiques en notation de Voigt pour chaque couche sont données dans le Tableau 1. Le lecteur intéressé par les détails de l'identification des propriétés élastique de l'interface imparfaite ( $I$ ) peut se référer à X. Lu *et al* [7].

TABLE 1 – Constantes élastiques identifiées en notation de Voigt.

Bulk	Interphase
$\mathbb{C}^b = \begin{bmatrix} 13.6 & 9.0 & 9.0 & 0 & 0 & 0 \\ 9.0 & 13.6 & 9.0 & 0 & 0 & 0 \\ 9.0 & 9.0 & 13.6 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.3 \end{bmatrix} \text{ GPa}$	$\mathbb{C}^I = \begin{bmatrix} 17.0 & 11.4 & 9.1 & 0 & 0 & 0 \\ 11.4 & 17.0 & 9.1 & 0 & 0 & 0 \\ 9.1 & 9.1 & 19.2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2.3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2.3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2.9 \end{bmatrix} \text{ GPa}$

## Remerciements

X. Lu remercie le soutien financier du China Scholarship Council (CSC) pour sa bourse doctorale. Les simulations moléculaires ont été réalisées à l'aide du logiciel de dynamique moléculaire LAMMPS [15].



## Références

- [1] X. Zhao, Q. Zhang, D. Chen, and P. Lu. *Enhanced mechanical properties of graphenebased poly (vinyl alcohol) composites*. *Macromolecules*, 43(5) :2357–2363, 2010.
- [2] M. Terrones, O. Martín, M. González, J. Pozuelo, B. Serrano, J. C Cabanelas, S. M Vega-Díaz, and J. Baselga. *Interphases in graphene polymer-based nanocomposites : achievements and challenges*. *Advanced Materials*, 23(44) :5302–5310, 2011.
- [3] L.-C. Tang, Y.-J. Wan, D. Yan, Y.-B. Pei, L. Zhao, Y.-B. Li, L.-B. Wu, J.-X. Jiang, and G.-Q. Lai. *The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites*. *Carbon*, 60 :16–27, 2013.
- [4] I. Zaman, T. T. Phan, H.-C. Kuan, Q. Meng, L. T. Bao La, L. Luong, O. Yousf, and J. Ma. *Epoxy/graphene platelets nanocomposites with two levels of interface strength*. *Polymer*, 52(7) :1603–1611, 2011.
- [5] C. Wan and B. Chen. *Reinforcement and interphase of polymer/graphene oxide nanocomposites*. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8) :3637–3646, 2012.
- [6] J. Ma, Q. Meng, A. Micheltore, N. Kawashima, I. Zaman, C. Bengtsson, and H.-C. Kuan. *Covalently bonded interfaces for polymer/graphene composites*. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(13) :4255–4264, 2013.
- [7] X. Lu, F. Detrez, J. Yvonnet, and J. Bai. *Identification of elastic properties of interphase and interface in graphene-polymer nanocomposites by atomistic simulations*. *Composites Science and Technology*, 213 : 108943, 2021
- [8] E.B. Tadmor and R.E. Miller. *Modeling materials : continuum, atomistic and multiscale techniques*. Cambridge University Press, 2011.
- [9] X. Lu, F. Detrez, J. Yvonnet, and J. Bai. *Multiscale study of influence of interfacial decohesion on piezoresistivity of graphene/polymer nanocomposites*. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 27(3), 035001. 2019
- [10] S.L Mayo, B.D. Olafson, and W.A. Goddard. *Dreiding : a generic force field for molecular simulations*. *Journal of Physical chemistry*, 94(26) :8897–8909, 1990.
- [11] K. Maeda and S. Takeuchi. *Atomistic process of plastic deformation in a model amorphous metal*. *Philosophical Magazine A*, 44(3) :643–656, 1981.
- [12] A.I. Murdoch. *Physical foundations of continuum mechanics*. Cambridge University Press, 2012.
- [13] N.C. Admal and E.B. Tadmor. *The non-uniqueness of the atomistic stress tensor and its relationship to the generalized beltrami representation*. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 93 :72–92, 2016.
- [14] G. Gremaud. *Eulerian theory of newtonian deformable lattices–dislocation and disclination charges in solids*. EPFL-BOOK-220175, 2016.
- [15] S. Plimpton. *Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics*. *Journal of computational physics*, 117(1) :1–19, 1995.