



HAL
open science

Nanostructuration et comportement dynamique des polymères et composites

Rodrigue Matadi Boumbimba

► **To cite this version:**

Rodrigue Matadi Boumbimba. Nanostructuration et comportement dynamique des polymères et composites. Mécanique [physics.med-ph]. Université de Lorraine, 2019. tel-02428944

HAL Id: tel-02428944

<https://hal.science/tel-02428944>

Submitted on 6 Jan 2020

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.

Université de lorraine

Année universitaire : 2019-2020

Mémoire en vue de l'obtention de

L'habilitation à diriger des recherches

Spécialité : Mécanique-Matériaux

Par

Rodrigue MATADI BOUMBIMBA

Le 9 décembre 2019

Nanostructuration et comportement dynamique des polymères et composites

Composition du jury

Mme. Fabienne TOUCHARD	Directrice de recherche CNRS, ENSMA, Poitiers	Rapporteuse
M. Frédéric LACHAUD	Professeur des universités, ISAE, Toulouse	Rapporteur
M. Moussa, NAIT ABDELAZIZ	Professeur des universités, Polytech, Lille	Rapporteur
Mme, Xiaojing GONG	Professeur des universités, ENI de Tarbes	Examinatrice
Mme. Nadia BAHLOULI	Professeur des universités, Université de Strasbourg	Examinatrice
Mme. Marion MARTINY	Professeur des universités, Université de Lorraine	Examinatrice
M. Zitouni AZARI	Professeur des universités, ENI de Metz, Université de Lorraine	Examinateur

Citation :

« Tout ce que nous pouvons percevoir par la pensée, nous avons également la force de pouvoir nous l'approprier » MBR

Remerciements

Ce mémoire d'habilitation est le fruit de nombreuses années d'intenses recherches, années au cours desquels j'ai fait la connaissance de nombreux chercheurs. Je pense tout particulièrement à mon directeur de thèse, le professeur Saïd AHZI, qui plus qu'un encadrant, a été un catalyseur et un modèle dans bien des aspects de ma vie. C'est donc avec beaucoup de gratitude que je le remercie. Mes remerciements vont également à l'endroit de Nadia Bahlouli, qui m'a initié à la dynamique des polymères et composites et avec qui je continue de travailler jusqu'à ce jour. Au cours de mes années de post-doctorat, j'ai eu le privilège de travailler dans des équipes très dynamiques et agréables. Je tiens donc tout naturellement à remercier tous ceux avec qui j'ai eu la chance de travailler, à savoir : René Muller, Michel Bouquey, Kui Wang, Rochdi El Abdi, Vichith Chean, Philippe Viot, Catherine Froustey et Frédéric Léonardi. J'associe à toutes ces personnes mes collègues du Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3). En particulier Zitouni Azari, Napo Bonfoh, Alexis Rusinek, Mamadou Coulibaly, Aimé Nyongue, Adrien Baldit, Cynthia Dreistadt, Anne Sophie Bonnet, Emilie Debrosse et Hafid Sabar. Que mes étudiants de thèse, Kinvi-Dossou et Tomasz Libura trouvent ici le signe de ma reconnaissance pour le travail accompli.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au professeur AZARI Zitouni, professeur à l'université de Lorraine, pour avoir accepté de parrainer mon habilitation à diriger des recherches. Mes vifs remerciements vont également à l'endroit de madame Fabienne TOUCHARD, directrice de recherche CNRS, à monsieur Moussa, NAIT ABDELAZIZ, professeur à Polytech Lille et à monsieur Frédéric LACHAUD, professeur à l'ISAE, pour avoir accepté de rapporter ce travail. Qu'il me soit aussi permis de remercier madame Xiaojing GONG, professeur à l'ENI de Tarbes, madame Nadia BAHLOULI,

professeur à l'université de Strasbourg et madame Marion MARTINY, professeur à l'université de Lorraine, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Pour finir j'aimerais remercier ma famille, Marie-Candy, Rodrigue Sherman, Louise Candryna-Esther et Rebecca Emmanuela MATADI BOUMBIMBA, pour leur patience, leur soutien et leurs nombreux encouragements.

Table des matières

Introduction	8
Partie 1 : Curriculum vitae	11
1.1 Expériences professionnelles	11
1.2 Titres et diplômes	13
1.3 Activités d'enseignement	14
1.3.1 Synthèse de mes enseignements 2013 - 2019.....	14
1.3.2 Activités d'enseignement en tant que vacataire.....	15
1.3.3 Activités d'enseignement en tant qu'allocataire-moniteur.....	16
1.3.4 Autres activités pédagogiques.....	16
1.4 Activités d'administration et de valorisation de transfert.....	17
1.5 Autres activités et responsabilités (pédagogiques, administratives).....	18
Partie 2 : Activités liées à la recherche	19
2.1 Production scientifique.....	20
2.1.1 Articles de journaux avec Facteur d'impact (publiés).....	20
2.1.2 Proceedings de conférences internationales avec comité de lecture	23
2.1.3 Articles dans des revues nationales avec comité de lecture	24
2.1.4 Chapitre de livre	24
2.1.5 Conférences internationales avec actes	25
2.1.6 Conférences Nationales	28
2.1.7 Thèse et rapports de contrat.....	28
2.2 Encadrement doctoral et scientifique	29
2.2.1 Post-doctorat	29
2.2.2 Thèses	29
2.2.3 Masters recherche	30
2.3 Responsabilités scientifiques et administratives.....	31
2.3.2 Membres de sociétés savantes	31
2.4 Rayonnement scientifique.....	32
2.4.1 Invitations et collaborations.....	32
2.4.2 Collaboration industrielles.....	34
2.5 Participation aux jurys de thèse	35

Partie 3 : Synthèse de mes travaux de recherche	36
3.1 Présentation des travaux de recherche.....	37
3.2 Axe 1 : Effet de la nanostructuration sur le comportement thermomécanique et dynamique des polymères et composites	37
3.2.1 Mise en œuvre, dispersion et étude du comportement mécanique des nanocomposites obtenus à partir du PP ou du PMMA et d'argile organo-modifiée.	38
3.2.2 Compréhension du comportement mécanique du PMMA, contenant des nodules d'élastomère à l'échelle nanométrique	41
3.2.3 Effet des copolymères nanostructurant sur la tenue à l'impact basse vitesse des composites stratifiés Epoxy/fibres de verre.	42
3.3 Axe 2 : Compréhension et étude des propriétés mécaniques et thermiques des polymères biosourcés et recyclables.....	44
3.3.1 Effet du recyclage sur les propriétés mécaniques du polypropylène : approche expérimentale et modélisation micromécanique	44
3.3.2 Analyse du comportement mécanique et thermique des polymères biosourcés et des mousses obtenus à partir de polyols biosourcés.....	45
3.3.3 Elium acrylique/fibres de verre, caractérisation et modélisation de la tenue à l'impact basse vitesse.	46
Partie 4 : Principaux résultats de la recherche	49
4.1 Etude du comportement mécanique des Nanocomposites polymères/argiles organomodifiées	50
4.1.1 Généralité sur les nanocomposites.....	51
4.1.1.1 Le feuillet	53
4.1.1.1.2 La particule primaire.....	54
4.1.1.1.3 L'agrégat	54
4.1.2 Etude expérimentale	57
4.1.2.1 Description des matériaux de l'étude et des mélanges	57
4.1.2.2 Résultats de caractérisation de la morphologie des nanocomposites.....	58
4.1.2.3 Etude du comportement dynamique des nanocomposites	70
4.1.3 Modélisation de la contrainte au seuil d'écoulement des nanocomposites	73
4.1.3.1 Etude du paramètre B	77
4.1.3 Conclusions	80
4.2 Etude du comportement à l'impact du PMMA contenant des nodules d'élastomère à l'échelle nanométrique.....	81
4.2.1 Etude expérimentale	82

4.2.1.1 Matériaux de l'étude	82
4.2.1.2 Caractérisation du comportement quasi statique et dynamique.....	82
4.2.1.3 Résultats des essais de compression quasi-statique et dynamique.....	85
4.2.2 Modélisation du comportement élasto-viscoplastique	87
4.2.2.1 Equation constitutives.....	88
4.2.3 Résultats d'impact balistique	91
4.2.4 Simulation numérique	97
4.2.5 Conclusions	99
4.3 Etude du comportement mécanique de composites à base de polymères biosourcés	100
4.3.1 Contexte de l'étude.....	100
4.3.2 Partie expérimentale	101
4.3.2.1 Matériaux et procédés.....	101
4.3.2.3 Propriétés thermiques et physiques.....	102
4.3.2.4 Propriétés mécaniques	103
4.3.2.5 Mécanisme de déformation.....	104
4.3.3 Modélisation des propriétés élastiques effectives.....	106
4.3.3.1 Estimation des propriétés effectives des composites TPU / DAPA_HAR et TPU / DAPA_B LH	109
4.3.4 Conclusions	110
4.4 Composites Elium acrylique modifié copolymères/fibres de verre, caractérisation et modélisation de la tenue à l'impact basse vitesse.....	111
4.4.1 Etude expérimentale	111
4.4.1.1 Présentation des matériaux et mise en œuvre.....	111
4.4.1.2 Présentation du banc d'essai d'impact basse vitesse.....	113
4.4.1.3 Résultats expérimentaux	114
4.4.2 Modélisation et simulation numérique de l'impact basse vitesse sur des composites stratifiés.....	120
4.4.2.1 Détermination des propriétés élastiques effectives par homogénéisation périodique.....	120
4.4.3 Simulation numérique d'un essai d'impact basse vitesse sur un composite stratifié	129
4.4.3.1 Approche macroscopique.....	129
4.4.3.2 Approche multi-échelle	135
4.4.4 Conclusions	146
4.5 Références.....	147

Partie 5 : Projet scientifique	152
5. Projet scientifique	153
5.1 Projets à court terme	153
5.1.1 Prise en compte de l'endommagement dans le comportement mécanique des polymères contenant des nanocharges.....	153
5.1.2 Etude de la tenue à l'impact après sollicitation en fatigue, des composites stratifiés à base d'acrylique	154
5.2 Projet à long terme.....	156
5.2.1 Modélisation micromécanique des composites à fibres longues.....	156
5.2.2 Modélisation du comportement thermomécanique de matériaux composites à matrice acrylique renforcée par des fortes concentrations en silice et soumis à des cycles de températures sévères.	156
5.2.3 Caractérisation et modélisation du comportement mécanique et thermique des mousses de polyuréthane biosourcés : Effet du vieillissement hydrique et thermique .	157
5.2.4 Etude de la capacité d'absorption des chocs des composites stratifiés obtenus par impression 3D	158
Conclusion générale	160

Introduction

Mon premier contact avec le monde de la recherche s'est produit quand j'ai effectué mon stage de maîtrise au sein de l'équipe biomécanique de l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS) de Strasbourg. Ce stage portait sur la détermination du Head Injury Criteria (HIC). Ce séjour en laboratoire de recherche a fortement contribué à affermir mon désir de travailler dans le monde de la recherche et de l'enseignement. À l'issue de la maîtrise, j'ai poursuivi en master recherche, et effectué un stage sur la simulation numérique et la détermination des efforts générés au cours du procédé de formage électromagnétique. Après mon master, j'ai donc naturellement accepté d'effectuer une thèse de doctorat sur le sujet « Elaboration, caractérisation et étude du comportement mécanique des nanocomposites polymères/argiles », sous la direction conjointe des professeurs Saïd AHZI et Jean Georges SIEFFERT. J'ai bénéficié pour cela d'un financement du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche. C'était donc là, le début effectif de cette aventure en recherche et en enseignement. En effet, au cours de la même année, sans formation pédagogique aucune, j'ai été lâché devant des étudiants de 2^{ème} année de génie industriel et maintenance de l'IUT Louis Pasteur de Schiltigheim. Il a donc fallu apprendre et beaucoup apprendre.

La thématique sur les nanocomposites a été introduite au laboratoire avec ma thèse et celle d'Amine MIKDAM. Etant donné que ces matériaux n'étaient pas disponibles dans le commerce, il a donc fallu les élaborer moi-même. Grâce au concours du professeur René MULLER, je me suis rapproché des équipes du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) de l'École de Chimie Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg, ce qui a définitivement scellé mon union avec les polymères et composites à matrices organiques.

Ma recherche se structure autour de deux grand axes principaux et a comme ligne directrice l'étude du comportement mécanique des polymères et composites, avec un accent prononcé sur les notions de nanostructuration et de comportement dynamique.

Le premier axe de recherche traite de l'effet de la microstructure, plus spécifiquement de la nanostructuration sur le comportement thermomécanique et dynamique des polymères et composites. Le deuxième axe de recherche concerne quant à lui la compréhension et l'étude des propriétés mécaniques et thermiques des polymères biosourcés et recyclables, pour répondre aux exigences de plus en plus contraignantes de l'usage de ces matériaux dans de nombreux secteurs industriels tels que l'automobile ou l'aéronautique.

Les recherches sur l'effet de la nanostructuration sur le comportement mécanique ont commencé au cours de ma thèse (avec l'étude des nanocomposites) et de mes différents stages post-doctoraux. Au cours de mon post-doc au LIPTH, j'ai conçu un capteur optique capable de mesurer l'état de dispersion et la morphologie des mélanges polymère/polymère ou des nanocomposites. À mon arrivée à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), le laboratoire de mécanique Biomécanique, Polymères et Structures (LABPS) était en cours de restructuration en vue de son intégration au LEM3. J'ai donc continué à travailler sur ces thématiques et progressivement introduit (grâce au soutien d'ARKEMA) la thématique sur le comportement dynamique du PMMA contenant des nodules d'élastomère à l'échelle nanométrique. Le comportement dynamique de ces matériaux a donc été étudié et validé sur une large plage de températures et de vitesses de déformation.

La thématique en lien avec les matériaux biosourcés et recyclables a commencé avec ma collaboration avec les professeurs Luc AVEROUS et Nadia BAHLOULI et l'industriel ARKEMA. Avec le professeur Luc AVEROUS nous avons essentiellement travaillé sur la compréhension des propriétés mécaniques et physiques des polymères biosourcés obtenus à partir des dimères d'acides gras issus des huiles d'origine végétale, d'une part, et sur le comportement thermique et mécanique des mousses de polyuréthane obtenues à partir de polyols biosourcés, d'autre part. Pour ce qui concerne les recherches sur les polymères recyclables, les études réalisées consistaient en la prise en compte de la température, de la vitesse de déformation de la concentration en charge et de l'effet du recyclage sur le comportement mécanique de ces matériaux, pour des applications de pare-chocs recyclés. L'étude sur le

comportement dynamique des stratifiés Acrylique/fibres de verre, constitue à ce jour le cœur de mes activités de recherche. Cette étude porte sur l'amélioration du comportement à l'impact basse vitesse, de la tenue à l'impact après fatigue et la réparation de ces systèmes. Elle a débuté avec le Master D'Amal KHABOUCHE et se poursuit avec les thèses de Gbessiho KINVI-DOSSOU et Thomas LIBURA.

Ce rapport d'Habilitation représente donc pour moi l'occasion de vous présenter tout d'abord mon parcours en enseignement et en recherche (parties 1 et 2), puis de vous exposer tour à tour la synthèse de mes activités de recherche (partie 3), les principaux résultats de ma recherche (Partie 4) et enfin, mes perspectives et travaux futurs (partie 5).

Partie 1 : Curriculum vitae

IDENTITE

**Rodrigue Matadi
Boumbimba**

**Maître de conférences à
l'université de Lorraine,
depuis septembre 2013**

Section CNU : 60

Né le 14 mai 1978

Nationalité française, marié, 3 enfants

Adresse personnelle

15 place du Pré Gondé

57070 Metz

Tel : 0688310915

Email : rmatadi@hotmail.com

Permis de conduire B

Adresses professionnelles

**ENIM, 1 Route d'Ars Laquenexy, 57078
Metz,**

LEM3, 7 rue Félix Savart, 57073 Metz

Tel: 0372747850

**Email : rodrigue.matadi-
boumbimba@univ-lorraine.fr**

1.1 Expériences professionnelles

**Septembre 2013 à
maintenant**

**Maître de conférences à l'Université de Lorraine,
Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM/LEM3)**

**Septembre 2015 à
maintenant**

**Vacataire à l'Ecole Supérieure d'Ingénieurs des
Travaux de la Construction de Metz (ESITC)**

Mars 2019 à maintenant	Vacataire à l'Institut Polytechnique des Sciences Avancées (IPSA) de Paris
Septembre 2012-Août 2013	Post-doc au DuMAS I2M, Arts et métiers Paristech, CER de Talence. Sujet : « Étude du comportement à l'impact des composites à fibres et à matrice organique nanostructurée ». Projet GENESIS, en partenariat avec l'industriel ARKEMA (GRL LACQ).
Septembre 2011-Août 2012	Post-doc (LARMAUR, Université Rennes 1) Sujet : « Etude micromécanique de fibres optiques insérées dans un démonstrateur en matériau composite intelligent ». Projet RECID2.
Mai 2010-Juillet 2011	Post-doc (IMFS, Université de Strasbourg) Sujet : « Caractérisation et modélisation du comportement dynamique du polypropylène recyclé ». Projet BOREVE (Bouclier Recyclé des Véhicules)
Septembre 2009-Avril 2010	Post-doc (LIPTH-ECPM, Université de Strasbourg) Sujet : « Elaboration et validation d'un capteur optique, pour le suivi en ligne de la dispersion et de la morphologie des nanocomposites polymères/argiles, obtenus en fondu ». Projet européen MULTIHYPBRIDS
Octobre 2006- Aout 2009	Allocataire Moniteur, affectation à l'IUT de Schiltigheim, Université de Strasbourg
Janvier-juin 2006	Stage Master Ingénierie et Technologie

Université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Sujet : « Simulation Numérique du procédé de Magnétoformage, étude du retour élastique ABAQUS/Explicit »

1.2 Titres et diplômes

Janvier 2010	QUALIFICATION sur la liste des aptitudes aux fonctions de maître de conférences, sections 60 et 33
2006-2009	Doctorat en mécanique du solide et des matériaux Université de Strasbourg (IMFS) : Directeurs de thèse : Prof Jean Georges Sieffert et Prof Saïd AHZI Sujet : Elaboration, caractérisation et étude du comportement mécanique des nanocomposites polymères/argiles.
2005-2006	Master Ingénierie et Technologie Université Louis Pasteur – Strasbourg 1 Option : Mécanique du solide, des matériaux et des structures. Stage : « Simulation Numérique du procédé de Magnétoformage, étude du retour élastique ABAQUS/Explicit »
2004-2005	Maîtrise de Mécanique Université Louis Pasteur – Strasbourg 1 Option : Mécanique des fluides, mécanique du solide et des structures

2003-2004

Licence de Mécanique

Université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Option : Mécanique des fluides, Transferts thermiques, mécanique des milieux continus

2000-2003

DEUG MIAS

Université Louis Pasteur – Strasbourg 1

Option : Mathématique, Informatique et Applications aux sciences
Langages de programmation : Fortran 90, 77, Langage C, Java.

1.3 Activités d'enseignement

- Depuis 2013

Maître de conférences - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM)

Cours, Travaux dirigés, Travaux pratiques : 3ème et 5ème années.

Mécanique des fluides, Transferts thermiques et étude du comportement des polymères et composites.

1.3.1 Synthèse de mes enseignements 2013 - 2019

Année universitaire	Liste des enseignements	Niveau	C. M (h)	T. D (h)	TP (h)
2013 - 2014	• Mécanique des fluides	3A	16	24	64
		3A	12	24	72
	• Thermique • Polymères et composites	5A	0	0	16
2014 - 2015	• Mécanique des fluides	3A	16	24	64
		3A	12	24	72
	• Thermique • Polymères et composites	5A	0	0	16

2015 - 2016	• Mécanique des fluides	3A	10	36	44
		3A	10	27	54
	• Thermique • Polymères et composites	5A	0	0	12
2016 - 2017	• Mécanique des fluides	3A	9	36	44
		3A	9	27	54
	• Thermique • Polymères et composites	5A	0	0	12
2017- 2018	• Mécanique des fluides	3A	10	40	32
		3A	10	40	80
	• Thermique				
2018 - 2019	• Mécanique des fluides	3A	10	40	32
		3A	10	40	80
	• Thermique				

1.3.2 Activités d'enseignement en tant que vacataire

Année universitaire	Statut	Etablissement	Disciplines enseignées	Volume horaire (h)
2019 à maintenant	Vacataire	IPSA de Paris	Science des matériaux	20 h de TD
2015 à maintenant	Vacataire	ESITC de Metz	Mécanique des Fluides et thermique	32 h de TP
2011-2012	Vacataire	Université de Rennes	Thermique et thermodynamique des machines	20h de cours+20h de TD

1.3.3 Activités d'enseignement en tant qu'allocataire-moniteur

- 2006-2009 :

Allocataire-moniteur (Volume horaire total 288 heures)

Etablissement : IUT Louis Pasteur Schiltigheim (Université de Strasbourg)

Disciplines enseignées :

Thermique (conduction, convection, études des pompes à chaleurs, centrales de traitement d'air etc...) en 2^{ème} Année Génie Industriel et Maintenance.

Mécanique des fluides (étude des pompes, pertes de charge, exploration de la veine d'une Soufflerie etc...) en 2^{ème} Année de Génie Industriel et Maintenance.

1.3.4 Autres activités pédagogiques

Je participe en qualité de membre des jurys, à des soutenances de projets, de stages, de projets de fin d'études, ainsi qu'à l'entretien général et les jurys de recrutement des concours d'entrée dans les Ecoles Nationales d'Ingénieurs (concours des ENI).

1. *Encadrement des projets et stages industriels* : 3 à 4 étudiants/an, depuis 2013

Au cours de leur formation, les élèves-ingénieurs réalisent des stages industriels afin d'acquérir une première expérience dans le monde de l'entreprise. Je participe régulièrement à l'encadrement de ces stages en tant que tuteur pédagogique. J'apporte aussi un soutien scientifique à l'étudiant et effectue des missions sur les sites industriels, pour m'assurer du bon déroulement du stage.

2. *Jurys de soutenance de PFE*

Projets de fin d'études : 2 à 3 soutenances/an depuis 2013

3. *Jurys d'entretien général*

Je participe aux jurys des concours d'entrée en 1^{ère} année et BAC+2

1.4 Activités d'administration et de valorisation de transfert

-Depuis janvier 2016, Directeur exécutif adjoint du Laboratoire de Caractérisation des Polymères du District Urbain de Faulquemont (LCP-DUF) (Moselle-est).

Ce laboratoire a été créé dans le but de promouvoir les composites à base polymères dans la région et de répondre aux nombreux besoins en caractérisation des industriels installés dans le District Urbain de Faulquemont (DUF).

Dès la mise en place de la direction exécutive, qui fait partie intégrante du comité de suivi, nos actions ont tout d'abord consisté à mettre la plateforme de caractérisation aux normes. Cela passait par la mise en fonctionnement de tous les dispositifs de caractérisation, le montage et la recherche des premiers contrats d'étude. Nous avons donc ainsi réussi à mettre en place les différentes actions suivantes :

-2016-2017 : Stage M2 MMSP, Mlle Dammi, projet Solatube (10 000 €)

-2017 : Stage BTS 2 Louis Vincent, Mlle Dombek

-2017-2018 : Post-Doc de M. Zakaria El Qoubaa, financement Universiapolis Agadir (12 000 €)

-2017-2020 : Thèse de M. Libura, financement IRT M2P-ARKEMA-IPPT (24 000 €, salaire)

2018 à maintenant : Convention d'accueil avec le Lycée Louis Vincent, 4 étudiants de BTS 1 / semestre 2 et 1 ou 2 étudiants / semestre 1

2018 à maintenant : Rapprochement de recherche avec le laboratoire iCube de Strasbourg, équipe du Prof. Nadia Bahlouli

1.5 Autres activités et responsabilités (pédagogiques, administratives)

Coordinateur général du programme Mexfitec 2017-2019

Ce programme, créé par les gouvernements mexicain et français en 2008, a pour objectif de promouvoir des projets de coopération bilatérale dans le domaine de la formation des ingénieurs, à travers l'échange bilatéral d'étudiants et d'enseignants. Dans le cadre de l'appel à projet 2017-2019 (projet accepté), j'étais le coordinateur général du programme Mexfitec pour la partie française pour ces différentes écoles d'ingénieurs, à savoir l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz (ENIM), l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Brest (ENIB), l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne (ENISE) et l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT). Mon travail consistait en la coordination de la rédaction du projet, à la recherche des partenaires mexicains, intéressés par le projet et à la soumission du projet. Une fois le projet accepté, j'ai organisé des réunions avec les autres partenaires, pour la répartition des étudiants mexicains acceptés dans le cadre de ce programme, pour établir les besoins des partenaires mexicains en étudiants français et pour la mobilité des enseignants chercheurs issus de ces différentes écoles.

- **Membre élu au Conseil du Collégium Lorraine INP** (11 Ecoles d'Ingénieurs)
- **Expert de l'université de lorraine** (section 60) pour l'examen des dossiers de promotion des « maîtres de conférences hors classe », depuis avril 2018.
- 2014-2015, **chargé de mission entre l'ENIM et la république gabonaise** (recrutement d'élèves de Terminale, mise en place de conventions avec les établissements d'enseignement supérieur). Rencontre avec le ministre gabonais de l'éducation nationale. Signature d'une convention avec l'Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technique (ENSET) de Libreville.

Partie 2 : Activités liées à la recherche

2.1 Production scientifique

2.1.1 Articles de journaux avec Facteur d'impact (publiés)

[RICL 1] Wang, -K., Peng, -Y., Matadi Boumbimba, -R., Bahlouli, -N., Pessey, -D., Ahzi, -S., Addiego, F., Remond, -Y., Constitutive modeling of the tensile behavior of recycled polypropylene-based composites, *Materials*, Vol 12(15), 2419, 2019. **Impact factor: 2.972.**

[RICL2] Kinvi-Dossou, -G., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bonfoh, -N., Garzon-Hernandez, -S., Garcia-Gonzalez, -D., Gerard, -P., Arias, -A., Innovative acrylic thermoplastic composites versus conventional composites: improving the impact performances, *Composite Structures*, Vol 217, 1-13, 2019. **Impact factor: 4.829.**

[RICL3] Mbarki, -K., Matadi Boumbimba, -R., Sayari, -A., Elleuch, -B., Influence of microfibers length on PDLA/cellulose microfibers biocomposites crystallinity and properties, *Polymer Bulletin*, Vol 76, Issue 3, pp 1061–1079, 2019. Impact factor: 1.858.

[RICL 4] Kinvi-Dossou, -G., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bonfoh, -N., Koutsawa, -E., Eccli, -D., Gerard, -P., A numerical homogenization of E-Glass/ Acrylic woven composite laminates: application to low velocity impact, *Composite Structures*, Vol 200, 540-554, 2018. **Impact factor: 4.829.**

[RICL5] El-Qoubaa, -Z., Colard, L., **Matadi Boumbimba, R.**, Rusinek, A, Experimental Study and Modelling of Poly (Methyl Methacrylate) and Polycarbonate Compressive Behavior from Low to High Strain Rates, *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2(1), 1-11, 2018.

[RICL6] Mbarek, I.A., -A., **Matadi Boumbimba,-R.**, **Rusinek, -A.**, Voyiadjis, -G.Z., Douki, -A, The dynamic behavior of poly (methyl methacrylate) based nano-rubbers subjected to impact and perforation: Experimental investigations, *Mechanics of Materials*, Vol 122, 9-25, 2018. **Impact factor: 2.958**

[RICL7] **Matadi Boumbimba, -R.**, Coulibaly, -M., Peng, -Y., Nsouglo, -E.K., Wang, -K., Gerard,-P, Investigation of the impact response of PMMA-based nano-rubbers under various temperatures, *Journal of Polymer Research* 25 (3), 76., 2018, doi-org.bases-doc.univ-lorraine.fr/10.1007/s10965-018-1479-5. **Impact factor: 1.530**

[RICL8] Furtwenger,-P., **Matadi Boumbimba, -R.**, Sarbu, -A., Averous, Novel rigid polyisocyanurate foams from synthesized biobased polyester polyol with enhanced properties, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol 6(5), 6577-6589, 2018. **Impact factor: 6.97**

[RICL9] Furtwenger,-P., **Matadi Boumbimba, -R.**, Averous,-L, Elaboration and Characterization of Advanced Biobased Polyurethane Foams Presenting Anisotropic Behavior, *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol 303(4), 1700501, 2018. **Impact factor: 2.690**

[RICL10] Rusinek, -A., Bernier, -R., **Matadi Boumbimba, -R.**, Klosak, -M., Jankowiak, -T., Voyiadjis, -G.Z, New devices to capture the temperature effect under dynamic compression and impact perforation of polymers, application to PMMA, *Polymer Testing*, Vol 65, 1-10, February 2018. **Impact factor: 2.943.**

[RICL11] Reulier,-M., **Matadi Boumbimba,-R.**, Walsh Korb,-Z., Vaudemont, -R., Averous,-L, Thermomechanical and cyclic behavior of biocomposites based on renewable thermoplastics from dimer fatty acids, *Journal of Applied Polymer Science*, 134, issue 12, 43055, 2017. **Impact factor: 2.188.**

[RICL12] **Matadi Boumbimba,-R.**, Wang, -K., Hablot, -E., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Averous,-L., Renewable biocomposites based on cellulose fibers and dimer fatty acid polyamide: Experiments and modeling of the stress-strain behaviour, *Polymer Engineering and Science*, 57, issue 1, 95-104, 2017. **Impact factor: 1.92.**

[RICL13] Matadi Boumbimba, -R., Coulibaly, -M., Khabouchi, -A., Kinvi-Dossou, G., Bonfoh, -N., Gerard, -P., Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures, *Composite Structures*, 160, 939-951, 2017. Impact factor: 4.829.

[RICL14] Reulier,-M., **Matadi Boumbimba,-R.**, Rasselet, -D., Averous,-L., "Morphology, thermal and mechanical properties of renewable thermoplastic multiphase systems from dimer fatty acids, with different mineral microfillers". *Journal of Applied Polymer Science*, 133, issue 8, 43055, 2016. **Impact factor: 2.188.**

[RICL15] Wang,-K., Bahlouli, -N., **Matadi Boumbimba, -R.**, Addiego, -F., Remond,-Y, "Specimen Geometry Effect on the Deformation Mechanisms of Polypropylene-Based Composites Under Impact Loading at Different Temperatures", *Journal of Dynamic Behavior of Materials*, 2(1), 101-111, 2016.

[RICL16] Matadi **Boumbimba,-R.**, Froustey,-C., Viot,-P., Gerard, -P., “Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer”. *Composites Part B: Engineering*, Vol 76, 332-342, 2015. **Impact factor: 6.864**

[RICL17] Matadi **Boumbimba,-R.**, Froustey,-C., Viot,-P., Olive, -J.M., Léonardi, -F., Gerard, -P., Inoubli,-R. “Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri-block copolymers”. *Composite structures*, Vol 116, 414-422, 2014. **Impact factor: 4.829.**

[RICL18] Wang, -K., Ahzi, -S., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bahlouli, -N., Addiego, -F., Rémond,-Y., “Micromechanical modeling of the elastic behavior of polypropylene based organoclay nanocomposites under a wide range of temperatures and strain rates/frequencies”. *Mechanics of Materials*, Vol 64, 56-68, 2013. **Impact factor: 2.958.**

[RICL19] El Abdi, -R., Rujinski, -A.D., **Matadi Boumbimba, -R.**, Poulain, M.,” Influence of Cetyltrimethylammonium Chloride on the Strength of Silica Optical Fibers”, *Materials Science*, 49, issue 2, 170-179, 2013. **Impact factor: 0.526.**

[RICL20] Chean,-V., **Matadi Boumbimba, -R.**, El Abdi, -R., Sangleboeuf, -J.C., Casari, -P., Drissi Habti, -M., “Experimental characterization of interfacial adhesion of an optical fiber embedded in a composite material”. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol 41, 144-151, 2013. **Impact factor: 2.501.**

[RICL21] **Matadi Boumbimba, -R.**, Triki, -B., Jourdainne,-L., Bouquey, -M., Muller,-R., Hébraud, -P., Pfeiffer, -P., “Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: characterization based on a Compact and flexible optical sensor”. *Polymer Testing*, Vol 31, Issue 6, 800-809, 2012. **Impact factor: 2.943.**

[RICL22] **Matadi Boumbimba, -R.**, Wang, -K., Bahlouli, -N., Addiego, -F., Ahzi., -S., Rémond,-Y., “Micromechanical Modelling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixed polypropylene/organoclay nanocomposite”. *Mechanics of Materials*, Vol 52, 58-68, 2012. **Impact factor: 2.958.**

[RICL23] Jourdainne, -L., **Matadi Boumbimba, -R.**, Triki, -B., Bouquey, -M., Muller, -R., Hébraud, -P., Pfeiffer, -P., “Compact and flexible optical sensor designed for on-line monitoring”. *International journal of material forming*. Vol.5, 1-9, 2012. **Impact factor: 1.750.**

[RICL24] Wang, -K., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Muller, -R., Bouquey, -M., "Dynamic Compressive Behavior of a melt mixed Polypropylene/organoclay nanocomposites". *Journal of engineering material and technology*, January 2012, Vol 134, Issue 1, 010905. **Impact factor: 1.354**

[RICL25] **Matadi, -R.**, Hablot, -E., Wang, -K., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Avérous, -L., "High strain rate behaviour of renewable biocomposites based on dimer fatty acid polyamides and cellulose fibers". *Composites science and Technology* Vol.71, 674-682, 2011. **Impact factor: 6.309.**

[RICL26] **Boumbimba, -R.M.**, Ahzi, -S., Bahlouli,-N., Ruch,-D., Gracio,-J., "Dynamic mechanical behavior of PMMA/organoclay nanocomposite: experiments and modelling" *Journal of engineering material and technology*. July 2011, Vol 133, Issue 3, 030908. **Impact factor: 1.354.**

[RICL27] **Matadi, -R.**, Gueguen, -O., Ahzi, -S., Gracio, -J., Muller, -R., Ruch, -D., "Investigation of the yield stress behaviour of melt-intercalated Poly (methyl methacrylate)/ organoclay Nanocomposites: characterisation and modelling". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.10, 2956-2961, 2010. **Impact factor: 1.354**

[RICL28] Hablot, -E.,**Matadi, -R.**, Ahzi, -S., Vaudemond, -R., Ruch, -D., Avérous, -L., Yield behaviour of renewable biocomposites of soy-based polyamides with cellulose fibres. *Composites science and Technology* Vol.70, 525-529, 2010. **Impact factor: 6.309.**

[RICL29] Hablot, -E., **Matadi, -R.**, Ahzi, -S., Avérous, -L., Renewable biocomposites of soy-based polyamides with cellulose fibres: thermal, physical and mechanical properties. *Composites Science and Technology* Vol 70 504-509, 2010. **Impact factor: 6.309.**

[RICL30] **Matadi, -R.**, Makradi, -A., Ahzi, -S., Sieffert, -J.G., Etienne, -S., Rush, -D., Vaudemond, -R., Muller, -R., Bouquey, -M., "Preparation, Structural Characterization, and Thermomechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)/Organoclay Nanocomposites by Melt Intercalation" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* Vol.9, 2923–2930, 2009. **Impact factor: 1.354.**

2.1.2 Proceedings de conférences internationales avec comité de lecture

[PCL1] Klosak, M., Rusinek, A., Jankowiak, T., Qoubba, Z.E., **Matadi Boumbimba, R.**, Bendarma, A. Dynamic perforation and compression tests of PMMA for a wide range of temperatures, experimental and preliminary numerical analysis, *EPJ Web of conferences*, 183, 02055, 2018.

[PCL2] Bahlouli, -N., Wang, -K., **Matadi Boumbimba, -R.**, Wagner-Kocher, -C., Ahzi, S. "Quasistatic to dynamic behaviour of particulate composites for different temperatures", *Conference proceedings of the Society for experimental Mechanics Series 85*, PP. 81-86, 2017.

[PCL3] Wang, -K., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Muller, -R., "Dynamic mechanical characterization and modelling of polypropylene based organoclay nanocomposite", *EPJ Web of conferences*, 94, 02025, 2015.

2.1.3 Articles dans des revues nationales avec comité de lecture

[RNCL 1] Bahlouli, -N., Wang, -K., **Matadi Boumbimba, -R.**, Addiego, -F., Ahzi, -S., « Strain rate sensitivity of polypropylene based particulate composites », *Revue des Composites et des Matériaux Avancés*, Editions Lavoisier (SNIP : 0.031, SJR : 0.118), pages 131-144, Volume 25, 2015.

2.1.4 Chapitre de livre

[CHL 1] **Matadi Boumbimba, -R.**, Coulibaly, -M., Wang,-K., "Investigation of the Impact Response of PMMA-Based Nano-rubbers Over a Large Range of Temperatures and Strain Rates », *Lecture Notes in Networks and Systems Volume 72*, (2020), 211-217.

[CHL 2] Bonfoh, -N., **Matadi Boumbimba, -R.**, Kinvi-Dossou, -G., Coulibaly, "Impact Behaviour and Damage Analysis of Laminated Composites Made of Glass Fibres/Nano-Reinforced Thermoplastic Matrix », *Lecture Notes in Networks and Systems Volume 72*, (2020), 325-334.

[CHL3] Bahlouli, -N., Wang,-K., **Matadi Boumbimba, -R.**, Wagner-Kocher, -C., Ahzi,-S., "Quasistatic to Dynamic Behavior of Particulate Composites for Different Temperatures". Dans *Dynamic Behavior of Materials* (2016), In: Song B, Lamberson L, Casem D, Kimberley J, editors, Springer International Publishing, Volume 1, 81-86 (ISBN 978-3-319-22452-7).

[CHL4] Hablot, -E., **Matadi, -R.**, Ahzi, -S., Averous, -L., (2009) "Mechanical properties of dimer fatty acid-based polyamides biocomposites" dans *Biodegradable Polymers and Sustainable Polymers* (BIOPOL-2009)" Ed. Alfonso Jimenez, G.E. Zaikov, Nova Publishers, Chap. 3, PP. 51-65 (ISBN 978-1-61209-520-2).

2.1.5 Conférences internationales avec actes

[CIA1] **Matadi Boumbimba, -R.**, Kinvi-Dossou, -G., Bonfoh, -N., Hernandez, -S.G., Garcia-Gonzalez, -D., Rusinek, -A., Arias, -A., “low velocity impact behaviour of a glass fibers/Acrylic woven composite laminates: experimental study and multi-scale modelling”, *4rd International Conference on Mechanics of Composites*, July, 9th-12th, 2018, MADRID, SPAIN.

[CIA2] Sanchez-Martinez, -C., Garcia-Pozuelo, -D., Olmaeda, -E., Gomez, -D.V., **Matadi Boumbimba, -R.**, Rusinek, -A., Arias, -A., « experimental and numerical study of a new structural composite for innovative cars », *4rd International Conference on Mechanics of Composites*, July, 9th-12th, 2018, MADRID, SPAIN.

[CIA3] **Matadi Boumbimba, -R.**, Kinvi-Dossou, -G., Bonfoh, -N., Koutsawa, -Y., Gerard, -P., “Multi-scale analysis of low velocity impact performance of laminated composites glass fibers/Elium acrylic” *EMI International Conference on ENGINEERING MECHANICS* - May 29th-June 1st, 2018, MIT, Cambridge, USA.

[CIA 4] **Matadi Boumbimba, -R.**, **Rusinek, -A.**, Voyiadjis, -G., Bernier, -R., Gerard, -P., “Investigation of the dynamic response of different grades of Poly (methyl methacrylate) containing impact modifiers at nanometer scale, over a wide range of temperature and strain rates”, *11th Workshop Dynamic Behaviour of Materials and its Applications in Industrial Processes*, Guimarães, Portugal, 23rd -25th, august 2017.

[CIA5] Kinvi-Dossou, -G., **Matadi Boumbimba, -R.**, Bonfoh, -N., Coulibaly, -M., Gerard, -P., « impact behavior and damage analysis of laminated composites glass fibres/nano-reinforced thermoplastic matrix » *3rd International Conference on Mechanics of Composites*, July, 4th-7th, 2017, BOLONIA, ITALIA.

[CIA6] Garzon-Hernandez, -S., Garcia-Gonzalez, -D., Rusinek, -A., **Matadi Boumbimba, -R.**, Arias, -A., « High velocity impact response of 3D printed thermoplastic composites”, *3rd International Conference on Mechanics of Composites*, July, 4th-7th, 2017, BOLONIA, ITALIA.

[CIA7] Garzon-Hernandez, -S., Rusinek, -A., **Matadi Boumbimba, -R.**, Garcia-Gonzalez, -D., Arias, -A., « Mechanical behaviour of 3D printed polymeric matrix under dynamic loading”, *3rd International Conference on Mechanics of Composites*, July, 4th-7th, 2017, BOLONIA, ITALIA.

[CIA8] Matadi Boumbimba, -R., Mbarek, -I., Voyiadjis, -G., Rusinek, -A., “Gerard, The dynamic behaviour of Poly (methyl methacrylate) based tri-block copolymers subjected to ballistic impact and perforation: experimental investigations” *EMI International Conference on ENGINEERING MECHANICS* - June 4th-7th, 2017, SAN DIEGO, USA.

[CIA9] Bonfoh, -N., Matadi Boumbimba, -R., Kinvi-Dossou, -G., Coulibaly, -M., “Impact behavior and damage analysis of laminated composites glass fibers/nano-reinforced thermoplastic matrix”, *ICEASSM 2017*, April 18th-21rd, 2017, ACCRA, GHANA.

[CIA10] Matadi Boumbimba, -R., Coulibaly, -M., Wang, -K., “Investigation of the impact response of PMMA based nano-rubber over a large range of temperatures and strain rates”, *ICEASSM 2017*, April 18th-21rd, 2017, ACCRA, GHANA.

[CIA11] Matadi Boumbimba, -R., Reulier, -M., Hablot, -E., Wang, -K., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Averous. L., “modelling of the compressive high strain rate behaviour of biocomposite: application to dimer fatty acid-based polyamides with cellulose fibres”, *DYNAMIC BEHAVIOUR OF GREEN COMPOSITES*, September 27th, 29th, 2016, ISAE-ENSMA, Poitiers, France.

[CIA12] Matadi boumbimba, -R., Rusinek, -A., Bernier, -R., Coulibaly, -M., “Temperature and strain rate effect on the mechanical behavior of PMMA and PMMA based acrylic tri-bloc copolymer under compression: characterization and modelling”, *10th Workshop Dynamic Behaviour of Materials and its Applications in Industrial Processes*, Poznan, Poland, 24-26 august, 2016.

[CIA13] Reulier, -M., Matadi Boumbimba, -R., Avérous, -L., “Renewable Thermoplastic Multiphase Systems from Dimer Fatty Acids”, 32nd International conference of Polymer Processing Society (PPS), July 25th-29th, 2016, LYON FRANCE.

[CIA14] Wang, -K., Matadi Boumbimba, -R., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Muller, -R., “Dynamic mechanical characterization and modelling of polypropylene based organoclay nanocomposite », *DYMAT 2015 - 11th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading*, Volume 94, n° 02025, September 2015, LUGANO, SWITZERLAND.

[CIA15] Matadi Boumbimba, -R., Viot, -P., Froustey, -C., Gerard, -P., Leonardi, -F., “Effect of acrylate triblock copolymer on glass/ Epoxy composites toughness during low velocity impacts.” *17 International Conference on composite Structures*, 17-21 june 2013, PORTO, PORTUGAL.

[CIA16] Matadi, -R., Bahlouli, -N., Wang, -K., Ahzi, -S., Berriet, -C., Vogelín, -A., Buron, -M.P., Almeida, -F. (2011). « Constitutive micromechanical model for the dynamic

behavior of thermoplastics » *ICILL (3rd International Conference on Impact Loading of Lightweight Structures)*, 28 june- 1 july 2011, VALENCIENNES, FRANCE.

[CIA17] Bahlouli, -N., Rémond, -Y., Wang, -K., **Matadi**, -R., Ahzi, -S., « Dynamic behavior of virgin and recycled PP/EPR and PP/EPDM/talc materials for car bumpers », *18th International Conference on Composites Materials (ICCM)*, August ,21rd-26th, 2011, SEOGWIPO-SI, SOUTH KOREA.

[CIA18] Hablot, -E., **Matadi**, -R., Ahzi, -S., Avérous, -L., « Synthesis and characterization of new renewable composites of dimer fatty acid-based polyamides » *BioEnvironmental Polymer society*. BEPS-18, October,12th-15th, 2010. TORONTO, CANADA.

[CIA19] Wang, -K., **Matadi**, -R., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Remond, -Y., Bouquey, -M., Muller, -R., “Polypropylene based organoclay nanocomposites: stiffness and yield stress predictions” *3rd International Conference on Advanced Nano Materials*, September 12th -15th, 2010, AGADIR, MOROCCO.

[CIA20] Halary, -J.L., Muriel, -M., **Matadi**, -R., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., “Nanosilica-filled Poly (Methyl methacrylate): characterisation and modelling of the mechanical behaviour” *3rd International Conference on Advanced Nano Materials*, September 12th - 15th, 2010, AGADIR, MOROCCO.

[CIA21] Hablot, -E., **Matadi**, -R., Ahzi, -S., Avérous, -L., “New renewable biocomposites of Dimer fatty Acid-based polyamides: thermal and physical properties” *PPS-26 The Polymer Processing Society 26th Annual Meeting*, July 4th – 8th 2010, BANFF, CANADA.

[CIA22] Hablot, -E., **Matadi**, -R., Ahzi, -S., Avérous, -L., (2009) “Soybean oil-based polyamides and cellulose fibres-based biocomposites: Thermal, physical and mechanical properties” *BIOPOL 2009*. 30 September 30th-October 2nd, 2009, ALICANTE ESPAGNA.

[CIA23] **Matadi**, -R., Ahzi, -S., Gueguen, -O., Ruch, -D., “strain rate and temperature response of PMMA/organoclay nanocomposites”, *3rd International Conference on Polymer behavior*, November 3rd – 7th 2008, MARRAKECH, MOROCCO.

[CIA 24] **Matadi**, -R., Gueguen, -O., Ahzi, -S., Makradi, -A., Gracio, -J., Ruch, -D., Muller, -R., “Characterization and micromechanical modeling of the thermomechanical properties of Poly (methyl methacrylate)/organoclay nanocomposites”, *2nd International Conference on Advanced Nano Materials*, June 22nd - 25th 2008, AVEIRO PORTUGAL.

2.1.6 Conférences Nationales

[CNA1] Bahlouli, -N., Wang, -K., **Matadi Boumbimba**, -R., Bernard, -C., De Magalhaes Correia, -P., Ahzi, -S., Rémond, -Y., « Influence du taux de charge et de la température sur le comportement mécanique de composites particuliers : du statique au dynamique », *JST : Transition statique – dynamique dans les matériaux et structures composites*, novembre 2014, PARIS, FRANCE.

[CNA2] **Matadi Boumbimba**, -R., Viot, -P., Froustey, -C., Leonardi, -F., Gerard, -G., Inoubli, -R., « Comportement à l'impact des composites fibres de verre/Epoxy modifié copolymère à bloc », *Congrès français de mécanique (CFM)*, Août 2013, BORDEAUX, FRANCE.

[CNA3] **Matadi Boumbimba**, -R., Hablot, -E., Wang, -K., Bahlouli, -N., Ahzi, -S., Avérous, -L., « Analyse du comportement mécanique des biocomposites, à base de polyamides biosourcés et de fibres de cellulose, à haut taux de déformation », *GDR WEEK*, mars 2011, SAINT ETIENNE, FRANCE.

2.1.7 Thèse et rapports de contrat

[Thèse] « Elaboration, caractérisation et étude du comportement mécanique des nanocomposites polymères/argiles », soutenue 27 novembre 2009, devant le jury composé de : Jean Louis HALARY (rapporteur, professeur à l'ESPCI Paris), Moussa Nait ABDELAZIZ (rapporteur, professeur à Polytech Lille), David RUCH, (examineur, Chercheur au CRP Henri Tudor), René MULLER, (examineur, professeur à l'ECPM), Jean Georges SIEFFERT (Directeur de thèse, professeur à l'INSA de Strasbourg), Saïd AHZI (Directeur de thèse, professeur à l'Université de Strasbourg).

[RC1] **Rapport** bibliographique sur les matériaux et la mise en forme, prestation dans le cadre du projet COACH, février 2017.

[RC2] Rapport sur la formulation et la réalisation des échantillons de matériaux composites, prestation dans le cadre du projet COACH, février 2017.

[RC3] Rapport sur les caractérisations expérimentales thermomécaniques des composites, prestation dans le cadre du projet COACH, février 2017.

[RC4] Rapport bibliographique sur les méthodes d'homogénéisation numérique, prestation dans le cadre du projet COACH, février 2017.

[RC5] Rapport sur le nouveau modèle développé pour la détermination des propriétés élastiques et la simulation numérique de la tenue à l'impact basse vitesse.

2.2 Encadrement doctoral et scientifique

2.2.1 Post-doctorat

2017-2018 Co-encadrement (50%) avec Alexis Rusinek (50%) du post-doctorat de Zakaria El Qoubaa, intitulé « Etude du comportement dynamique de différentes nuances de poly (methacrylate de methyl) contenant des modifiants choc, à l'échelle nanométrique, sur une large gamme de températures », financement Universapolis Agadir Maroc Références associées (*El-Qoubaa et al., 2018*). Zackaria est actuellement sur point d'être recruté en post-doc sur le sujet « Biologically inspired head and eye protection materials and systems à la « Purdue University », dans l'Indiana aux USA.

2.2.2 Thèses

Soutenue : 1

Du 28/09/2015 au 26/11/2018, Co-encadrement (50%) avec N. Bonfoh (50%) de la thèse de Gbessiho KINVI-DOSSOU, intitulée : « Étude de la résistance à l'impact et de l'endommagement des composites stratifiés à matrice ELIUM Acrylique : caractérisation expérimentale et modélisation numérique multi-échelle », financement bourse Ministérielle (MESR), **soutenue le 26 novembre 2018**. Références associées (*Matadi Boumbimba et al., 2017, Kinvi-Dossou et al., 2018, Kinvi-Dossou et al., 2019*). Gbessiho Kinvi- Dossou est actuellement « Simulation and Mechanical Engineer at TOTAL RD Group Prospective Lab-Mobility and Transportation ».

En cours : 1

Depuis le 06/11/2017, Co-encadrement (30%) avec A. Rusinek (40%) et Z. Kowalewski (30%) de la thèse de Tomasz LIBURA, intitulée : « Étude de la tenue à l'impact après vieillissement en fatigue des composites stratifiés à base d'acrylique », Co-tutelle, IPPT, Université de Lorraine, financement IRT M2P et IPPT (Pologne), Soutenance prévue en Novembre 2020.

2.2.3 Masters recherche

2018

-Co-encadrement (33%) avec Napo Bonfoh (33%) et Mamadou Coulibaly (33%) du Master Recherche de Happy Kokouvi N'TSOUAGLO, intitulé : « Modélisation micromécanique du comportement élastique des composites à fibres longues : prise en compte de l'anisotropie du comportement ». Monsieur N'TSOUAGLO est actuellement doctorant au laboratoire P'PMM de l'ENSMA.

2017

-Co-encadrement (50%) avec Napo Bonfoh (50%) du Master Recherche de Damien ECCLI, intitulé : « Analyse multi-échelles de la tenue à l'impact de composites stratifiés ». Référence associée (*Kinvi-Dossou et al., 2018*). Monsieur ECCLI est actuellement ingénieur projet, recherche et développement, au Luxembourg Science Center.

- Co-encadrement (50%) avec Napo Bonfoh (50%) du Master Recherche de Kossigan Bernard DEDEY, intitulé : « Étude du comportement élasto-viscoplastique des nanocomposites polymère/Argile Organo-modifiée ». Monsieur DEDEY est actuellement doctorant au laboratoire OPAALE de l'université Rennes 1.

-Co-encadrement (50%) avec Alexis Rusinek (50%) du Master Recherche de Latifa DAAMI, intitulé : « Étude du comportement mécanique et thermique d'un composite mousse polyuréthane renforcé par des résidus de polymères ». Madame DAAMI est actuellement ingénieure et responsable d'unité de production à Renault.

-Co-encadrement (50%) avec Napo Bonfoh (50%) du Master Recherche de Sougourou Yendoube YAMBA, intitulé : « Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des mousses polyuréthanes ». Monsieur YAMBA est actuellement en recherche d'emploi, après avoir fait un master en supply chain management.

2016

- Co-encadrement (50%) avec Napo Bonfoh (50%) du Master Recherche d'Adadé Seyth Ezékiel AMOUZOU, intitulé : « Modélisation numérique du comportement à l'impact des composites stratifiés verre/acrylique ». Monsieur AMOUZOU est actuellement doctorant au laboratoire SPIM de l'université de Franche-Comté

- Co-encadrement (80%) Avec Mamadou Coulibaly (20%) du Master Recherche de Komi Espoir N'SOUGLO, intitulé : « PMMA modifié tri-blocs copolymères : tenue à l'impact sous différentes températures ». Référence associée (*Matadi Boumbimba et al.,*

2018). Monsieur N'SOUGLO est actuellement doctorant à l'université Carlos III de Madrid.

2015

-Co-encadrement (80%) avec Mamadou Coulibaly (20%) du Master Recherche d'Amal KHABOUCHI, intitulé : « Étude du comportement à l'impact et de l'endommagement des composites hybrides fibres de verre/Acrylique nanostructuré ». Référence associée (*Matadi Boumbimba et al. 2017*). Madame KHABOUCHI est actuellement doctorante au laboratoire LEM3 de l'université de Lorraine.

2014

-Co-encadrement (80%) avec Mamadou Coulibaly (20%) du Master Recherche d'Adoté Sitou BLIVI, intitulé : « Etude du comportement ménanique du PMMA nanorenforcé par des tri-blocs copolymères (Nanostrength) ». Monsieur BLIVI est actuellement docteur de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), et travaille à ALTRAN.

2.3 Responsabilités scientifiques et administratives

- Depuis janvier 2016, Directeur exécutif adjoint du Laboratoire de Caractérisation des Polymères du District Urbain de Faulquemont
- Novembre 2016 - Mai 2017, Coordinateur générale du programme Mexfitec
- Juin 2017 à maintenant, responsable des échanges avec l'université « Impérial college » de Londres
- De janvier 2014 à maintenant chargé de mission ENIM en république Gabonaise.

2.3.2 Membres de sociétés savantes

- Membre de l'Engineering Mechanics Institut EMI.
- Membre de l'AFM (Association Française de Mécanique).

2.3.3 Rewiever dans de nombreux journaux à facteur d'impact

Qualité	Intitulé
Expert	<ul style="list-style-type: none"> • Revue « Composite structures », Elsevier • Revue « Mechanics of Materials», Elsevier • Revue « Journal of non-crystallyne solids », Elsevier • Revue « European Polymer Journal », Elsevier • Revue « Polymer Testing », Elsevier • Revue « Polymer engineering and sciences », Wiley • Revue « Applied polymer science», Wiley

2.4 Rayonnement scientifique

2.4.1 Invitations et collaborations

Invitations dans des universités à l'étranger : 5

-Du 28/10/2017 au 02/11/2017 (6 jours) : invité au *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués (LPCMA) de l'université Hassan II de Casablanca au Maroc*. Séminaire avec les membres du laboratoire ; rencontre avec les étudiants de Master et doctorat ; discussion au sujet des possibilités de collaboration.

-Du 27/04/2017 au 30/04/2017 (4 jours) : invité au *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués (LPCMA) de l'université Hassan II de Casablanca au Maroc*. Rencontre avec les étudiants en Master et doctorat ; initiation d'une étude portant sur l'étude du comportement mécanique et thermique des composites à base de polyamide 11 et de charges de magnésite et dolomite. A ce jour un article est en préparation et sera soumis dans un journal international à facteur d'impact en 2020.

-Du 27/10/2018 au 01/11/2018 (6 jours), invité au *Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués (LPCMA) de l'université Hassan II de Casablanca au Maroc et à l'ENSAM de Casablanca*, séminaire sur les composites à matrices polymères avec les étudiants, aide à la mise en place d'un laboratoire de plasturgie à l'ENSAM de Casablanca.

-Du 12/11/2018 au 22/11/2018 (10 Jours) : invité à la *Central South University (CSU) de Changsha en chine*. Séminaire au laboratoire, discussion au sujet des échanges et montages de projets communs. Mise en place d'échange d'étudiants entre les deux laboratoires. Nous travaillons actuellement à la mise en place dès 2020 d'une thèse en co-tutelle sur « la capacité d'absorption des chocs des structures polymères obtenues en impression 3 D ».

-Du 01/12/2018 au 08/12/2018 (8 jours) : **invité au Laboratoire Pluridisciplinaire des Sciences (LAPLUS) de l'Ecole Normal Supérieure de l'université Omar Bongo**, Séminaire avec les étudiants ; discussion avec les collègues et mise en place d'une collaboration entre le Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des

Matériaux (LEM3) et le LAPLUS. La convention est actuellement en cours de rédaction, elle sera soumise par la suite aux services juridiques de l'Université de Lorraine et de l'université Omar Bongo pour amendement et validation, avant signature.

Collaborations internationales : 4

-Collaboration avec le professeur **Georges Voyiadjis** de la Louisiana State University (LSU, USA), sur le comportement à l'impact et la perforation de différentes nuances de PMMA contenant des nano-nodules d'élastomères pour le vitrage automobile. Références associées (*Rusinek et al., 2018, Mbarek et al., 2018*).

-Collaboration avec les professeurs **Kui Wang et Yong Peng** de la Central South University (CSU) de Changsha en Chine, sur le comportement dynamique des polymères et biopolymères. Références associées (*Matadi Boumbimba et al., 2018 ; Matadi Boumbimba et al., 2017*).

-Collaboration avec le Dr **Yao Koutsawa** du Luxembourg Institute of Technology (LIST), sur l'utilisation de la mécanique du génome de la structure, pour la détermination des propriétés effectives des composites stratifiés. Référence associée (*Kinvi-Dossou et al., 2018*).

- Collaboration avec le professeur **Boubaker Elleuch** de l'université de Sfax en Tunisie, sur le rôle de la taille des fibres de cellulose sur les propriétés physiques des biocomposites PDLA/Cellulose. Référence associée (*Mbarki et al., 2018*).

Collaborations nationales : 3

- Collaboration avec le professeur **Luc Averous** de l'ECPM de l'université de Strasbourg, sur l'étude du comportement des polymères et composites à matrice biosourcée.- références associées : (*Furtwenger et al. ACS Sust Chem and Engin, 2018, Furtwenger et al., Macromol Mat and Engin, 2018, Reulier et al., 2016, Reulier et al., 2017, Matadi Boumbimba et al., 2017*).

-Collaboration avec le professeur **Nadia Bahlouli** de ICUBE, université de Strasbourg, sur la caractérisation dynamique des polymères et composites à matrices

polymères. Références associées (*Bahlouli et al., 2015 ; Wang et al., 2016 ; Matadi Boumbimba et al., 2017*)

- Collaboration avec les professeurs **Philippe Viot et Catherine Froustey** du Dumas de l'I2M de Bordeaux, sur le comportement à l'impact basse vitesse des stratifiés composites fibres de verre/ epoxy contenant des copolymères à blocs. Référence associée (*Matadi Boumbimba et al., 2015*).

2.4.2 Collaboration industrielles

-Janvier 2015 : collaboration avec ARKEMA sur l'étude du comportement à l'impact basse vitesse des stratifiés composites à matrice Elium acrylic. *Financement du Master 2 de Amal Khabouchi (6 000 €)*.

-Novembre 2015 : Collaboration avec ARKEMA et l'IRT M2P sur l'étude expérimentale et la simulation du comportement à l'impact basse vitesse des composites stratifiés à matrice Elium acrylic. *Financement de l'accompagnement de la thèse de Kinvi-Dossou (45 000 €)*.

-Janvier 2017 : collaboration avec SOPREMA sur l'étude du comportement mécanique des mousses polyuréthane bio-sourcées. *Financement du stage de M2 de Yamba Yedoube (3 500 €)*.

-Janvier 2017 : collaboration avec SolarTube sur l'étude du comportement mécanique et thermique des mousses de polyuréthane recyclées. *Financement du stage de M2 de Latifa DAAMI (10 000 €)*.

-Novembre 2017 : collaboration avec ARKEMA sur l'étude du comportement à l'impact des composites stratifiés à matrice Elium Acrylique, après fatigue ou réparation. *Financement de l'accompagne de la thèse de Tomasz LIBURA (24 000 €)*.

2.5 Participation aux jurys de thèse

G. Kinvi-Dossou, « Étude de la résistance à l'impact et de l'endommagement des composites stratifiés à matrice ELIUM Acrylique : caractérisation expérimentale et modélisation numérique multi-échelle », ENIM, 26 novembre 2018.

Partie 3 : Synthèse de mes travaux de recherche

3.1 Présentation des travaux de recherche

Mes activités de recherche se structurent en deux axes principaux. Le premier axe de recherche traite de l'effet de la microstructure, plus spécifiquement de la nanostructuration sur le comportement thermomécanique et dynamique des polymères et composites. Le deuxième axe de recherche concerne quant à lui la compréhension et l'étude des propriétés mécaniques et thermiques des polymères biosourcés et recyclables, pour répondre aux exigences de plus en plus contraignantes de l'usage de ces matériaux dans de nombreux secteurs industriels tels que l'automobile ou l'aéronautique. Le point commun entre ces deux axes de recherche réside dans les différentes approches expérimentales et numériques utilisées. D'un point de vue expérimental, étant donné que la plupart des matériaux qui constituent la matrice de nos études n'existent pas dans le commerce, la maîtrise de la synthèse et des procédés de mise en œuvre s'est avérée essentielle. À cela il faut ajouter le développement en interne des moyens de caractérisation microstructurale et mécanique spécifiques. Sur le plan numérique, l'originalité de nos approches sont essentiellement, la mise en place et l'implémentation de modèles micromécaniques qui permettent de valider le comportement mécanique de ces matériaux sur une large gamme de températures et de vitesses de déformation. Le développement d'approches multi-échelles, utilisées pour la modélisation du comportement mécanique des composites stratifiés et des nanocomposites constituent entre autre l'originalité de notre recherche et confère un caractère transversal entre ces deux axes de recherche.

3.2 Axe 1 : Effet de la nanostructuration sur le comportement thermomécanique et dynamique des polymères et composites

Les objectifs de cet axe de recherche sont d'étudier les propriétés d'usage des polymères, contenant des charges ou des structures de tailles nanométriques, d'identifier leurs mécanismes de déformation ainsi que leur relation avec la microstructure. Ces matériaux sont en général destinés à être utilisés dans des domaines tels que l'automobile, l'aéronautique, l'emballage et le bâtiment. Pour

l'ensemble de ces matériaux, la maîtrise du procédé de mise en œuvre et le choix des matériaux, constituent une étape très importante avant l'élaboration. Etant donné que la mise en forme des polymères et des composites dont ils sont issus, présente des difficultés liées aux paramètres des procédés, aux propriétés mécaniques et à leurs propriétés physico-chimiques, j'ai dans un premier temps, conçu des matériaux, puis procédé à leur caractérisation physico-chimique et morphologique et enfin mis en place des modèles micromécaniques, capables de prédire leur comportement mécanique.

Le comportement mécanique a été étudié au travers d'essais mécaniques à faibles, et grandes vitesses de déformation (barres de Hopkinson). Sur la base de ces résultats, j'ai raisonnablement été en mesure de décrire les mécanismes de déformations et de proposer des lois de comportement. Dans cette modélisation, l'influence de la température, de la vitesse de déformation, du taux de renforts et de la morphologie (Intercalée, exfoliée, pour ce qui concerne les nanocomposites), ont été pris en compte.

3.2.1 Mise en œuvre, dispersion et étude du comportement mécanique des nanocomposites obtenus à partir du PP ou du PMMA et d'argile organo-modifiée.

Collaboration internationale	Dr Kui Wang du CSU de Changsha (Chine)
Collaboration nationale	René Muller de l'ECPM, Nadia Bahlouli de l'université de Strasbourg
Collaboration industrielle	LyondellBasell
Production scientifique	8 publications, 6 congrès internationaux
Encadrement	1 Master recherche

Cette étude a été réalisée dans le cadre du projet européen Multy-Hybrid, en collaboration avec l'industriel LyondellBasell (Industriel producteur de matrice polyoléfines). L'objectif de ce projet était d'optimiser la résistance mécanique des pare-chocs en utilisant des charges de tailles nanométriques, dans notre cas de la montmorillonite organo-modifiée. En effet de nombreuses études ont montré l'intérêt des nanocomposites, qui sont une classe particulière des composites, qui présentent des propriétés physiques améliorées, lorsqu'on les compare aux matrices dont ils sont issus et aux composites conventionnels, et ce à des faibles taux de charge (<6%). L'objectif étant la production en série de ces matériaux, l'intérêt de l'industriel était double. Dans un premier temps connaître en temps réel l'état de dispersion des

charges dans la matrice et maîtriser la morphologie des nanocomposites obtenus, et dans un second temps connaître l'effet du type de morphologie sur les propriétés dynamiques. La technique du mélange à l'état fondu a été retenue pour la préparation des nanocomposites. Cette technique consiste à mélanger les granulés de polymères et la poudre d'argile dans un malaxeur de type extrudeuse ou mélangeur interne. Nous nous sommes attachés ensuite à caractériser la morphologie des matériaux aux différentes échelles caractéristiques. Pour cela, nous nous sommes servis des techniques de microscopie optique et électronique (MET, MEB, AFM), de diffraction des rayons X et celles relatives à la diffusion de la lumière (À cet effet un capteur optique a été conçu pour la caractérisation du degré d'exfoliation des nanocomposites) (figures 3.1 et 3.2). Ce capteur, qui donne une idée du spectre de la lumière transmise et diffusée, nous a permis au moyen de la loi de Beer-Lambert de remonter à la taille des particules d'argile dans la matrice polypropylène. Cette taille a ensuite été mise en lien avec le degré d'exfoliation des plaquettes d'argile dans la matrice polypropylène.

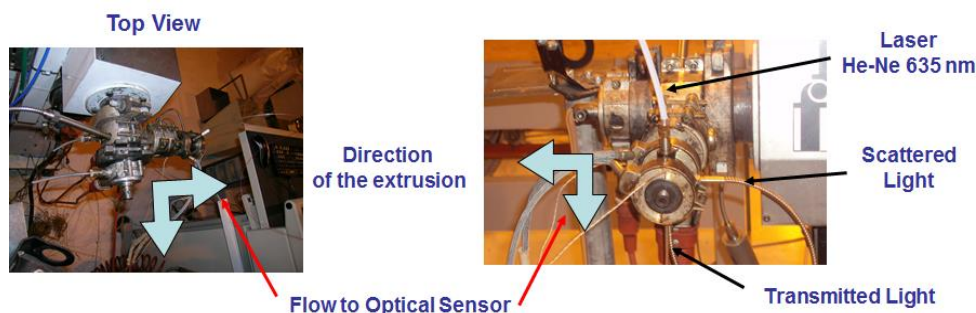


Figure 3.1 : Image du capteur optique monté en bout de filière de l'extrudeuse

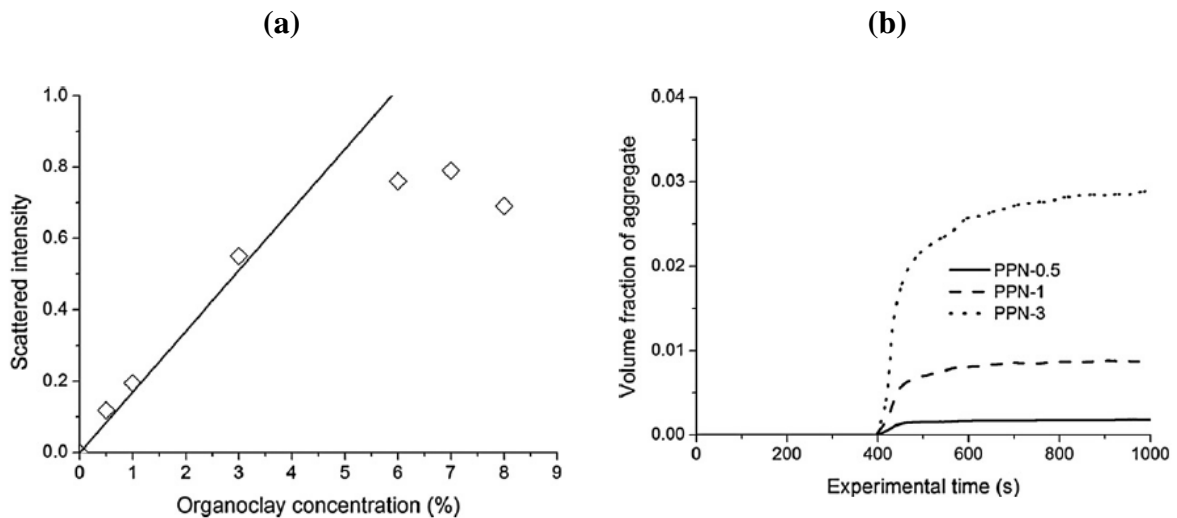


Figure 3.2 : (a) Évolution de l'intensité de la lumière diffusée pour un régime permanent, en fonction de la concentration en nanocharge d'argile. La ligne droite est une régression linéaire des trois premières concentrations, (b) Évolution de la fraction volumique des agrégats de la nanocharge en fonction du temps.

En parallèle, le comportement thermo-physique a été étudié. Des tests thermiques (DSC, ATG) et thermomécaniques (DMA, TMA) ont été effectués. Des essais mécaniques classiques ont été mis en œuvre pour identifier le comportement (Traction, compression quasi-statique et dynamique). Nous avons ensuite développé une modélisation du comportement mécanique à différentes vitesses de déformation et températures, intégrant les effets de la concentration et de l'adhésion renfort/matrice. Cette modélisation insérée dans un code de calcul permettra d'effectuer des simulations numériques afin de valider les propriétés d'usages de ces matériaux.

En ce qui concerne l'aspect viscoélastique du comportement des matériaux étudiés, un modèle viscoélastique validé pour différents polymères sur une large plage de vitesses de déformation et de températures, développé au cours de ma thèse, a été utilisé afin de quantifier les effets de la température et de la vitesse de déformation sur les propriétés viscoélastiques.

3.2.2 Compréhension du comportement mécanique du PMMA, contenant des nodules d'élastomère à l'échelle nanométrique.

Collaboration internationale	Pr Georges Z. Voyiadgis du LSU en Louisiane, Dr Kui Wang du CSU de Changsha en chine
Collaboration nationale	Pr Alexis Rusinek et Dr Mamadou Coulibaly de l'université de lorraine
Collaboration industrielle	ARKEMA
Production scientifique	3 publications, 3 conférences internationales
Encadrement	1 postdoc, 2 Masters recherche

Cette étude, a été réalisée en collaboration avec l'industriel ARKEMA. Elle a pour objectif le remplacement de pare-brise en verre par des polymères transparents, pour des problématiques liées à la réduction de la masse des véhicules. Parmi les polymères pouvant répondre à cette exigence, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) semble constituer une alternative viable aux structures en verre. Le PMMA est un polymère thermoplastique amorphe ayant des propriétés souhaitables, notamment une transmission de la lumière à 92%, utile dans plusieurs applications telles que les baies vitrées, le traitement intra-oculaire, la microélectronique et dans les industries automobile et aérospatiale. Cependant, le PMMA a comme inconvénient principal, ses faibles propriétés de résistance aux chocs, qui limitent son utilisation dans les structures soumises aux chocs, au profit d'autres polymères tels que le polycarbonate (PC). En revanche, le PC présente une bonne résistance aux chocs mais une faible résistance à la lumière ultraviolette, à l'humidité et aux solvants. La résistance à la perforation du PC est également connue pour dépendre de l'épaisseur, ce qui est une limitation dans certains cas. Afin d'améliorer la résistance à l'impact du PMMA sans pour autant dégrader ses propriétés optiques et mécaniques, l'idée des ingénieurs d'ARKEMA a donc été d'ajouter des copolymères à bloc (Nanostrength), qui ont la capacité de former des nanostructures dans la matrice PMMA. Ce PMMA modifié, Shieldup de son nom commercial a été étudié et comparé au PMMA standard, au PMMA choc et au Polycarbonate. Des expériences de caractérisation quasi statiques et dynamiques ont été menées sur les différents matériaux soumis à une charge de compression, sur une large gamme de températures et de vitesses de déformation. De plus, plusieurs tests de nano indentation ont été effectués sur des échantillons de Shieldup recuits et non recuits. Afin de caractériser et de comparer la résistance à la perforation, des expériences d'impact balistique menées sur les quatre polymères

amorphes ont été effectuées à l'aide d'un canon à gaz, pour différentes températures et différentes vitesses d'impact variant de 8 à 161 m/s. Une loi de comportement élasto-viscoplastique, validé sur une large gamme de températures et de vitesses de déformation a ensuite été implémenté dans un code de calcul par éléments finis (ABAQUS), pour la simulation numérique de la perforation (figures 3.3 et 3.4).

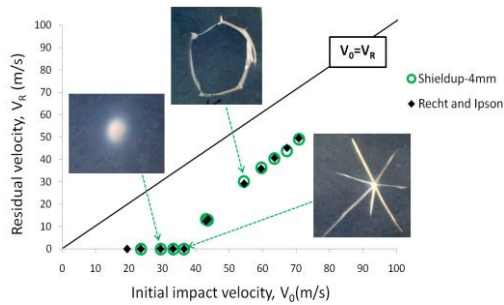


Figure 3.3 : Courbe balistique du Shieldup

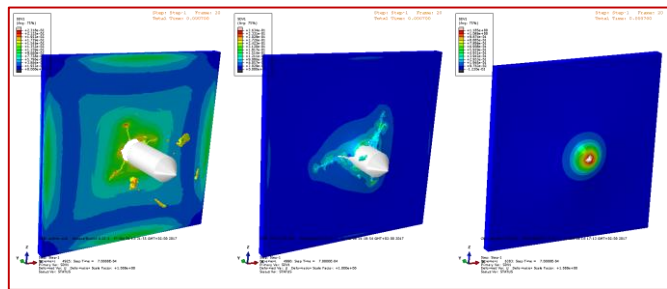


Figure 3.4 : Simulations numériques de l'essai de perforation

3.2.3 Effet des copolymères nanostructurant sur la tenue à l'impact basse vitesse des composites stratifiés Epoxy/fibres de verre.

Collaboration nationale	Pr Philippe Viot de l'ENSAM de Bordeaux et Dr Catherine Froustey de l'université Bordeaux1
Collaboration industrielle	ARKEMA
Production scientifique	3 publications, 1 congrès international, 1 congrès national

Ce projet également mené en collaboration avec ARKEMA, consiste en l'amélioration des propriétés à l'impact basse vitesse, par l'ajout de copolymères à bloc dans une résine epoxy, servant à l'imprégnation des tissus de fibres de verre. En effet, les matériaux composites utilisés en aéronautique sont susceptibles de subir des impacts lors du stockage des pièces ou lors de leurs utilisations et certaines structures sont développées pour assurer un rôle de protection des biens et des personnes. Dans ce cas, il est nécessaire que ces structures ne soient pas perforées lors de l'impact et qu'une grande partie de l'énergie soit dissipée. Les composites à fibres longues et à matrices nanocomposites représentent une bonne alternative aux composites conventionnels. Nous avons donc au cours de cette étude analysé l'effet de ces

nanoparticules sur d'autres renforts composites à base de fibres de verres ou de fibres de carbone.

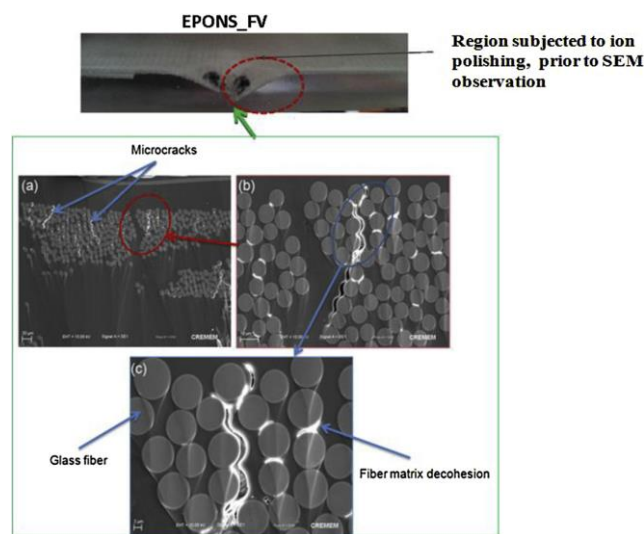


Figure 3.5 : Observation des microfissures sur plaque composite fibre de verre/Epoxy nanochargé tri-bloc copolymère, ayant subi un impact.

Des plaques de matériaux composites (comprenant ou non des nanoparticules) ont été testées à l'impact. La réponse de ces structures a été analysée aux différentes échelles pour évaluer l'effet des nanoparticules. A l'échelle macroscopique, la réponse force-déplacement pendant l'essai d'impact a été quantifiée, la perforation potentielle et la déformation résiduelle ont été qualifiées. A l'échelle de la structure, les endommagements (nature et étendue) ont été expertisés (figure 3.5). Cette analyse a été menée en considérant plusieurs paramètres influents ; le procédé de fabrication, la nature et le taux de fibres, la nature et le pourcentage de nanoparticules. La deuxième étape de ce travail a consisté à identifier le comportement des matériaux. Après une étude bibliographique concernant les modèles disponibles dans la littérature et dans les codes de calculs industriels, une identification du comportement des matériaux composites nano-chargés les plus performants (en termes de perforation et de dissipation d'énergie) a été réalisée. L'objectif étant de proposer un modèle de comportement identifié pour ces matériaux, des essais de caractérisation ont été réalisés à cet effet ; la nature de ces essais (traction, compression, cisaillement...) dépendait fortement du modèle choisi, ou de la loi de comportement choisi. Le modèle

développé a permis de prendre en compte l'effet de la vitesse de déformation et de la température. Enfin, le modèle identifié pour ces matériaux composites a été validé numériquement en effectuant une simulation numérique des essais d'impact réalisés sur ces mêmes matériaux composites.

3.3 Axe 2 : Compréhension et étude des propriétés mécaniques et thermiques des polymères biosourcés et recyclables.

Avec l'apparition des normes environnementales exigeantes, de nombreux secteurs industriels ont de plus en plus recours aux polymères biosourcés ou recyclables. Les polymères biosourcés dotés d'architectures macromoléculaires contrôlées représentent par exemple une excellente alternative aux matériaux conventionnels à base de ressources fossiles. Ces matériaux présentent un fort potentiel d'expansion du marché et sont des candidats appropriés pour remplacer à long terme les matériaux conventionnels pour une large gamme d'applications (automobile, bâtiment, etc...).

3.3.1 Effet du recyclage sur les propriétés mécaniques du polypropylène : approche expérimentale et modélisation micromécanique

Collaboration internationale	Dr Kui Wang du CSU de Changsha, Dr Frédéric Addiego du Luxembourg
Collaboration nationale	Prof Nadia Bahlouli de l'université de Strasbourg
Collaboration industrielle	FAURECIA
Production scientifique	2 publications, 1 chapitre de livre, 4 conférences internationales, 1 conférence nationale

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet BOREVE (Bouclier Recyclé de Véhicule), projet porté par madame Nadia Bahlouli, professeur à l'université de Strasbourg et l'industriel FAURECIA. Il avait pour objectif l'étude des propriétés mécaniques des pare-chocs recyclés. Les nouvelles normes européennes concernant le recyclage des matériaux dans le domaine automobile ont imposé en 2015 aux constructeurs automobiles la valorisation des véhicules hors d'usage. Le défi technologique ouvert était donc de pouvoir réutiliser les polymères recyclés et plus spécifiquement le

polypropylène pour des pièces de semi-structures. Ces polymères recyclés peuvent contenir des charges (EPDM – éthylène propylène diène monomère -, EP –copolymère éthylène propylène-, talc, etc.) et des impuretés (ABS, huiles, poussières...) qui ont influencé la microstructure à l'échelle du sphérolite et constitué des hétérogénéités extrêmement critiques vis à vis de la durée de vie et du vieillissement de ces matériaux. On a étudié ici des matériaux pollués modèles dont nous maîtrisons tous les paramètres. Les objectifs scientifiques principaux de cette étude ont été :

- d'établir le lien entre la morphologie interne et les mécanismes de déformation de ces matériaux,
- de modéliser le comportement thermomécanique de ces matériaux contenant des impuretés,
- de quantifier l'influence du recyclage et des défauts sur leur durée de vie et leur sensibilité au vieillissement.

3.3.2 Analyse du comportement mécanique et thermique des polymères biosourcés et des mousses obtenus à partir de polyols biosourcés

Collaboration nationale	Prof Luc Averous de l'ECPM
Collaboration industrielle	SOPREMA
Production scientifique	9 publications, 1 chapitre de livre, 6 conférences internationales
Encadrement	1 Master recherche

Ce projet a été effectué en collaboration avec la société SOPREMA et l'équipe du professeur Luc AVEROUS de l'Ecole européenne d'ingénieurs de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg. Ce projet visait un objectif double :

- la synthèse et la caractérisation physique et mécanique des membranes d'étanchéité des toitures en bio-polyamide, obtenues à partir des dimères d'acides gras.
- la synthèse et la caractérisation des propriétés thermiques et mécaniques des mousses de polyuréthane obtenues à partir de polyols biosourcés.

Dans le cas du premier point mentionné, la synthèse a été effectuée par les collègues de l'ECPM. En des termes simples, le bio-polyamide a été obtenu par

polycondensation d'un dimer d'acide gras ; lui-même obtenu par hydrolyse de l'huile de soja. Étant donné que les propriétés du polyamide obtenu demeureraient plus faibles que celles des polyamides obtenus à partir des ressources fossiles, nous avons envisagé de le renforcer avec différents types de charges. Les charges de cellulose, de talc à haut facteur de forme et de carbonate de calcium ont ainsi été utilisées. Ces membranes pouvant subir des sollicitations dynamiques de type impact de grêlons, nous avons envisagé d'étudier le comportement mécanique du matériau constitutif de ces membranes et décrit les propriétés élastiques effectives au moyen d'approches d'homogénéisation. Afin de prédire les propriétés effectives des bio-composites contenant des taux de charge élevés, nous avons eu recours aux méthodes incrémentales. La mise en place des modèles élasto-viscoplastiques, avec prise en compte de la température, de la vitesse de déformation, de la concentration en renfort et de l'adhésion renfort matrice a permis de valider les données expérimentales. L'objectif visé dans le deuxième point est d'obtenir des mousses de polyuréthane contenant un grand nombre de cellules fermées, pour assurer une forte isolation thermique. Cette thématique étant récente, une caractérisation fine de la microstructure au moyen d'analyses tomographiques et microscopiques (MEB) s'est avérées très importante. La caractérisation mécanique se résume quant à elle à la compression quasi-statique et à la validation des premiers modèles empiriques.

3.3.3 Elium acrylique/fibres de verre, caractérisation et modélisation de la tenue à l'impact basse vitesse.

Collaboration internationale	Prof Angel Arias de l'université Carlos 3 de Madrid
Collaboration nationale	Prof Alexis Rusinek et les Dr Napo Bonfoh et Mamadou Coulibaly du LEM3
Collaboration industrielle	ARKEMA et l'IRT M2P
Production scientifique	3 publications, 5 conférences internationales
Encadrement	2 thèses de doctorat, 4 masters recherche

Ce projet mené en collaboration avec ARKEMA et l'IRT M2P, consiste au remplacement des résines thermodurcissables par la nouvelle résine Elium Acrylique, pour la préparation des composites stratifiés recyclables. En effet, encouragée par les exigences de recyclabilité des matériaux, l'utilisation de composites stratifiés à base de résines thermoplastiques, constitue de nos jours un véritable défi. Ce défi se pose en

particulier dans la mise en place des procédés de fabrication adaptés pour cette nouvelle classe de matériaux. En effet, en plus de nécessiter des résines thermoplastiques liquides, le développement de ces matériaux doit se faire par l'utilisation de procédés classiques, déjà utilisés pour les stratifiés à base de matrices thermodurcissables. Cette exigence a conduit les ingénieurs d'ARKEMA à développer une nouvelle résine acrylique liquide, qui a la particularité de polymériser à température ambiante. Comme de nombreux polymères thermoplastiques amorphes, cette nouvelle résine acrylique, lorsqu'elle est complètement polymérisée, est recyclable et présente un comportement élastique rigide en traction. Pour la rendre plus tenace, nous avons choisi dans cette étude d'y ajouter des copolymères à blocs, eux aussi développés par ARKEMA sous le nom commercial de Nanostrength. Ces copolymères ont la capacité d'être « solubilisés » et de fournir des nanostructures à l'échelle nanométrique dans la résine acrylique. Cette résine acrylique modifiée a été utilisée pour la préparation des plaques en composites stratifiés, utilisées dans cette étude. Le but de cette étude est d'évaluer la résistance aux chocs des composites stratifiés à base de cette résine acrylique modifiée choc et des fibres de verre. Les effets de la température, de l'énergie d'impact et de la concentration en copolymères à blocs ont été respectivement étudiés. L'analyse de l'endommagement au moyen d'analyses tomographiques a été réalisée afin de relier la résistance au choc, au type et à l'étendue des endommagements.

Dans le but de proposer un outil d'aide à la simulation numérique de la tenue à l'impact des composites stratifiés Acrylique /fibres de verre chargés ou non avec des nanocharges, nous nous sommes proposés de mener une démarche multi-échelle. L'étude à l'échelle mésoscopique impose de fournir au modèle numérique les propriétés de la résine et celles des torons. Les torons supposés homogènes à cette échelle sont en réalité constitués d'hétérogénéités (fibres noyées dans une matrice). Afin d'alimenter le modèle à cette échelle, nous avons utilisé une technique d'homogénéisation numérique, appelé la Mécanique de la Structure Génome (MSG) pour calculer les propriétés effectives des torons et du pli. La méthode MSG découverte récemment, unifie la micromécanique et la mécanique des structures pour prédire les propriétés effectives d'une structure, en termes de microstructures sans

séparation inutile des échelles. Les principaux avantages de cette méthode par rapport aux approches micromécaniques classiques sont sa polyvalence, sa précision et sa capacité à prendre en compte les microstructures complexes et toute forme d'anisotropie. Les résultats d'homogénéisation comparés pour différents VER se sont révélés très proches et en accord avec un modèle de référence et des données expérimentales. Pour tester la pertinence de la méthode d'homogénéisation numérique proposée, ses résultats ont ensuite été utilisés pour la simulation de la réponse à l'impact basse vitesse d'un composite stratifié. Un bon accord a été obtenu entre les prédictions de l'approche numérique et les données expérimentales quelle que soit l'énergie considérée. De plus, le délaminage a été simulé à l'aide d'éléments cohésifs et d'un modèle d'endommagement approprié couplé à un critère de rupture permettant de simuler l'endommagement de la zone cohésive.

Partie 4 : Principaux résultats de la recherche

4.1 Etude du comportement mécanique des Nanocomposites polymères/argiles organomodifiées

Avec l'apparition des normes environnementales exigeantes, de nombreux secteurs industriels ont de plus en plus recours aux polymères et composites à matrices polymères. En effet, de par leurs faibles densités et leurs propriétés physiques sans cesse améliorées, ces matériaux représentent de nos jours une alternative sérieuse aux métaux et aux céramiques. Parmi, ses matériaux, les nanocomposites à base de résines thermoplastiques présentent le double avantage d'être recyclables et d'avoir des propriétés physiques et mécaniques uniques, et ce à des taux de charges très faibles.

Les nanocomposites sont une nouvelle classe de matériaux, constitués d'une matrice et de renforts (charges) de tailles nanométriques. Au cours de nos différents travaux, nous avons étudiés les nanocomposites polymères/argiles (Principalement une matrices Poly (méthacrylate de methyl) (PMMA) ou polypropylene (PP) renforcé par de la montmorillonite (MMT) organophile, la cloisite 20A ou 30B.

Dans cette partie, je vous présenterai les résultats en lien avec mes travaux de thèse et ceux réalisés au cours de mes deux stages post-doctoraux, respectivement à l'ECPM et à l'IMFS. Les travaux portant sur les nanocomposites ont été initiés au laboratoire avec ma thèse. Le peu d'expérience de notre équipe sur ce type de matériaux, m'a donc poussé à me rapprocher des chercheurs de l'ECPM à Strasbourg. Il faut rajouter à cela qu'à cette période ses matériaux n'étaient pas en vente, il a donc fallu que je les conçoive moi-même. C'est ce qui explique qu'une bonne partie de ma thèse porte sur la mise en œuvre et la caractérisation microstructurale des nanocomposites PMMA/MMT organophile. Il me semble donc important de définir un certain nombre de notions, utiles pour la compréhension des points abordés tout au long de ce chapitre.

4.1.1 Généralité sur les nanocomposites

Les nanocomposites polymères sont une nouvelle classe de matériaux composites qui diffèrent des composites conventionnels par le fait qu'ils sont renforcés avec de faibles quantités (<5%) de particules de taille nanométrique. Ces particules ont la capacité d'augmenter considérablement les propriétés mécaniques et thermiques du polymère de base. Parmi ces améliorations, on peut citer entre autres :

- ✓ Une amélioration significative des propriétés mécaniques notamment de la résistance sans compromettre la ductilité du matériau, car la faible taille des particules ne crée pas de fortes concentrations de contraintes.
- ✓ Une augmentation de la conductivité thermique et de diverses propriétés notamment optiques. Les nanoparticules, ayant des dimensions en-deçà des longueurs d'onde de la lumière visible (370-380 nm), permettent au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ ainsi qu'un bon état de surface.

La diminution de la taille des renforts que l'on insère dans la matrice conduit à une très grande augmentation de la surface des interfaces dans le composite. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle l'interaction entre la matrice et les renforts, expliquant en partie les propriétés singulières des nanocomposites. A noter que l'ajout de particules nanométriques améliore, de manière notable, certaines propriétés avec des fractions volumiques beaucoup plus faibles que pour les particules micrométriques. On obtient ainsi :

- ✓ A performances égales, un gain de poids important ainsi qu'une diminution des coûts, puisque l'on utilise moins de matières premières (sans tenir compte du surcoût des nano-renforts).
- ✓ Une meilleure résistance pour des dimensions structurales similaires (figure 4.1).
- ✓ Une augmentation des propriétés de barrière pour une épaisseur donnée.

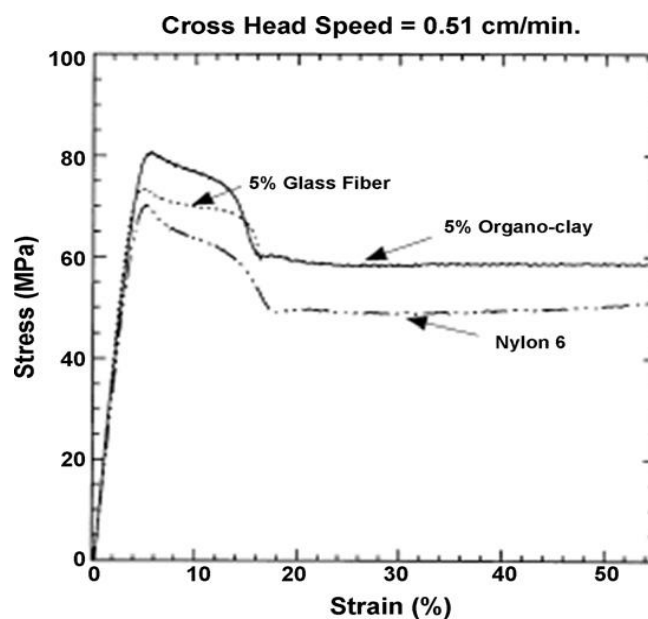


Figure 4.1 : Courbe contrainte déformation du nylon 6, du composite nylon 6/fibres de verre, et du nanocomposite nylon 6/argile d'après [1]

Dans le cas précis des nanocomposites polymères/argile, l'argile la plus utilisée est la montmorillonite (MMT). Cette argile fait partie de la famille des smectites (phyllosilicates). Elle est formée de l'empilement très régulier de feuillets cristallins dont la distance de séparation est régie par des forces de Van der Waals. La montmorillonite est composée de silicate, d'aluminium et de magnésium hydraté de formule $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Un feuillet de montmorillonite est formé de trois couches : une couche octaédrique $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$ entourée par deux couches tétraédriques (SiO_4) (figure 4.2). La substitution au sein du feuillet de l'ion Al^{3+} par l'ion Mg^{2+} , donne lieu à un déficit de charge à la surface du feuillet, ce qui explique la présence de cations interfoliaires pour le compenser. En remplaçant ces cations par des surfactants, il est possible de modifier la distance interfoliaire et ainsi traiter la montmorillonite pour la rendre compatible avec le polymère.

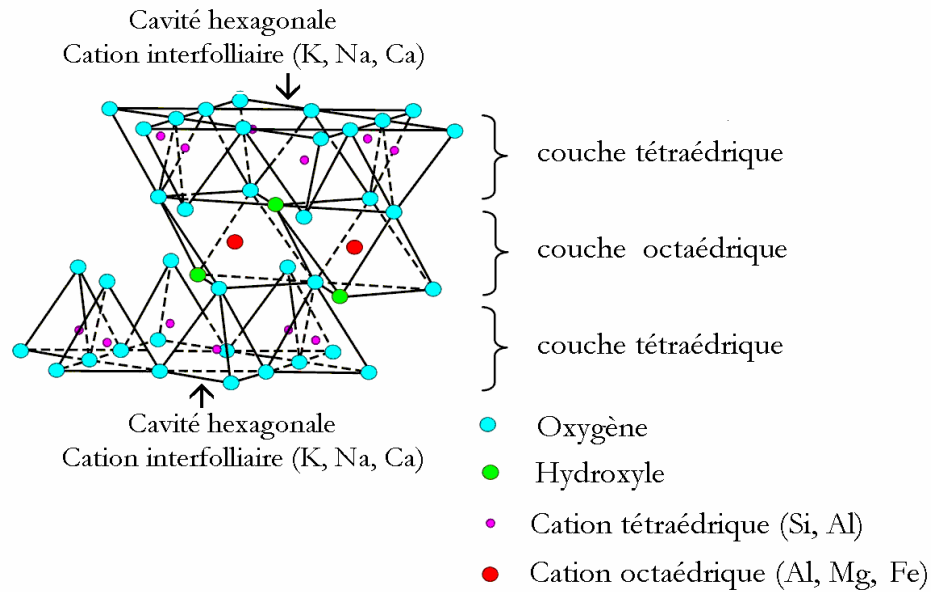


Figure 4.2: Structure cristallographique d'un feuillet de montmorillonite d'après [2]

4.1.1.1 Structure de la montmorillonite

La montmorillonite présente plusieurs niveaux d'organisation selon l'échelle d'observation. En allant de la plus petite échelle vers la plus grande on distingue respectivement le feuillet, la particule primaire et l'agrégat (figure 4.3).

4.1.1.1.1 Le feuillet

Le feuillet est la plus petite unité structurale de la montmorillonite. Il consiste en une répétition horizontale de la demi-maille dans les directions X et Y. Il peut être assimilé à une plaquette hexagonale ou à un disque possédant des dimensions latérales de l'ordre du micron et une épaisseur d'environ un nanomètre. Parmi ses propriétés les plus remarquables, on peut noter le fait qu'un feuillet de montmorillonite est relativement déformable et possède une forte anisotropie. Les cations compensateurs présents à la surface des feuillets de montmorillonite sont généralement des ions calcium ou sodium. C'est pour cette raison qu'on emploie généralement les termes de montmorillonite « calcique » et montmorillonite « sodique » pour faire référence à la nature de ces cations.

4.1.1.1.2 La particule primaire

Elle est constituée par un empilement de cinq ou de dix feuillets maintenus par des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets.

4.1.1.1.3 L'agrégat

Un agrégat est formé par un regroupement de particules primaires orientées dans toutes les directions. Il peut avoir des dimensions qui varient entre 0.1 et $10\mu\text{m}$. L'un des défis à relever dans la préparation des nanocomposites consiste à appliquer un cisaillement mécanique pour faire éclater ces agrégats et les transformer en feuillets individuels pour ainsi permettre leur bonne dispersion au sein des matrices polymères. En effet, l'amélioration des propriétés thermiques ou mécaniques est non seulement liée à la bonne dispersion des feuillets, mais aussi à l'exfoliation de ces feuillets dans les matrices polymères. Cependant, pour mieux disperser la montmorillonite dans une matrice polymère il ne suffit pas d'appliquer un cisaillement mécanique.

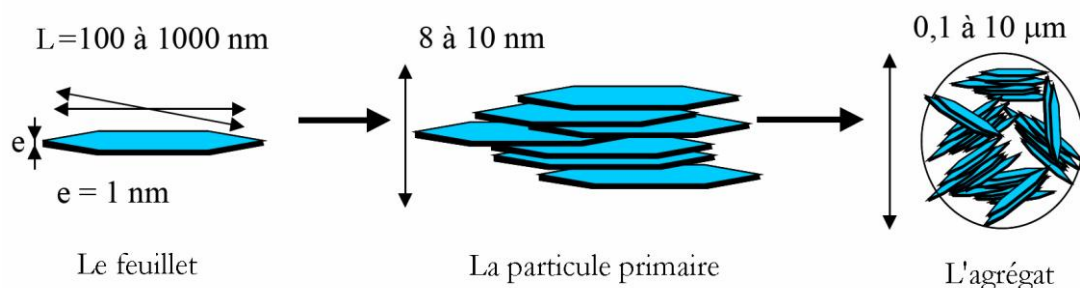


Figure 4.3: Structure multi-échelle de la montmorillonite

4.1.1.2 L'échange cationique

Mélanger un polymère et une argile naturelle revient presque à essayer de mélanger de l'huile et de l'eau. Le caractère hydrophile de la montmorillonite naturelle ne permet pas un mélange homogène des deux produits. Pour rendre possible ce mélange, on

pratique ce qu'on appelle la modification organophile. Parmi les méthodes de modifications organophiles présentes dans la littérature, l'échange cationique est la plus utilisée. Cette modification consiste à remplacer les cations compensateurs par des cations porteurs des chaînes alkyles. Les cations les plus utilisés sont les ions alkylamoniums. Cette modification cationique permet aussi d'augmenter la dimension des galeries interfoliaires et facilite ainsi l'insertion des monomères ou du polymère fondu. Les argiles organophiles utilisées dans ce travail ont été obtenues par cette technique.

4.1.1.3 Le mélange à l'état fondu

Le mélange à l'état fondu est un procédé qui a été premièrement mis en place par Vaia et al [3]. L'opération consiste à mélanger un polymère thermoplastique fondu avec des plaquettes d'argile, dans le but d'optimiser la surface d'interaction entre le polymère et l'argile. Le mélange est ensuite recuit à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. Pendant le recuit, les chaînes du polymère passent de leur état rigide à un état liquide et diffusent entre les couches d'argile.

Nous avons choisi dans le cadre de ce travail de concevoir nos nanocomposites par mélange à l'état fondu. Cette technique revêt un intérêt particulier pour les industriels, en raison de la facilité d'intégration dans les procédés de mise en œuvre conventionnels tels que l'extrusion. Il faut ajouter à cela, le fait qu'elle permet de travailler en l'absence de solvant et dans certains cas de réaliser les nanocomposites en continu. Ceci offre donc un avantage en matière de sécurité et de production de masse.

4.1.1.4 Les différents types de nanocomposites

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus lors de la synthèse des nanocomposites polymères argiles. Ils dépendent de la nature des constituants utilisés : la matrice, les cations inorganiques et de l'argile. Parmi ces types, on distingue :

- ✓ Un nanocomposite dit conventionnel, dans lequel le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice. Les deux phases sont séparées et on retrouve les propriétés des microcomposites.
- ✓ Un nanocomposite intercalé : une ou plusieurs chaînes polymères sont intercalées entre les couches de silice. Le résultat est une structure relativement ordonnée avec une alternance entre les couches de polymère et d'argile.
- ✓ Un nanocomposite exfolié, dans lequel on obtient des structures délaminées où les couches de silice sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La présence des feuillets individuels dans la matrice contribue à maximiser les interactions polymère/argile, en augmentant significativement la surface de contact entre la matrice polymère et l'argile. Ceci explique que ce type de nanocomposites présente des propriétés nettement meilleures que les deux autres.

La figure 4.4 montre de façon schématique, les différents types de nanocomposites obtenus, lors de la synthèse des nanocomposites polymères/argiles.

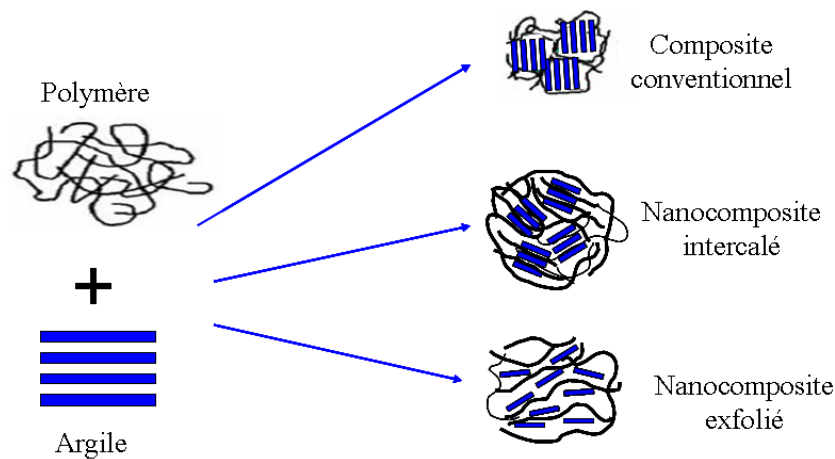


Figure 4.4: Les différents types de nanocomposites polymères/argiles

4.1.2 Etude expérimentale

4.1.2.1 Description des matériaux de l'étude et des mélanges

Les deux polymères utilisés dans cette étude sont un polymère thermoplastique amorphe ; le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) et un semi-cristallin, le polypropylène. Pour les mélanges PMMA/argiles, les argiles utilisées comme renforts sont des montmorillonites (MMT) organophiles : la cloisite 30B et la cloisite 20A. La différence entre ces deux types d'argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles. Les ions ammonium dans la cloisite 20A sont peu polaires, tandis que la cloisite 30B (qui présente deux courts groupements hydroxyéthyle) est plus polaire. Plusieurs travaux ont montré une bonne compatibilité des cloisites 20A et 30B avec le PMMA[3, 4], à la seule différence qu'on observe une meilleure diffusion des chaînes du polymère dans les galeries de la cloisite 30B. Ceci s'explique par le fait que la cloisite 30B présente un caractère ambivalent, par ses fonctions alcools polaires et par sa chaîne alkyle organophile.

Le deuxième groupe d'échantillons a été subdivisé en deux sous-groupes. Le premier sous-groupe d'échantillons a été obtenu dans notre laboratoire. Le second, préparé au moyen d'une extrudeuse bi-vis, avec différentes nuances de nanocharges et conditions de températures, a été fourni par Basell Polyolefins. Un polypropylène commercial fourni par Basell Polyolefins sous la forme de granulés (PP Moplen HP500N) a été utilisé comme matrice. Les nanocomposites ont été préparés par mélange à l'état fondu du PP et d'argiles organophiles. La première série d'échantillons est constituée de mélanges de PP pur et d'un mélange maître (Nanomax de Nanocor) composé de 50% d'argile organophile, de 25% en masse de polypropylène et de 25% en masse de polypropylène modifié anhydride maléique (pp-g-MA)[5, 6]. Le deuxième sous-groupe de nanocomposites a été préparé par Basell Polyolefins par mélange en fondu du PP et de 7,7% en masse de Cloisite 20 (C20A), pour différentes températures de mélanges, au moyen d'une extrudeuse bi-vis, fonctionnant à une vitesse de rotation de 50 RPM. Contrairement aux échantillons obtenus dans notre laboratoire, pour des concentrations en nanocharge élevées, une exfoliation bien

meilleure est observée pour les échantillons Basell, comme le révèlent les images de microscopie en transmission, que vous pouvez retrouver dans nos travaux [5-7]. Nous avons donc utilisé ces échantillons pour montrer que notre capteur est bien sensible au degré d'exfoliation, même pour les fortes concentrations en nanocharge. Pour les mélanges PMMA/cloisite 20A ou 30B, les échantillons sont nommés respectivement PMMA/C20A ou PMMA/C30B, alors que pour les mélanges PP/argile, ils sont nommés PP-Nanocor % ou (PPN-%) où le % représente la concentration en argile organophile.

4.1.2.2 Résultats de caractérisation de la morphologie des nanocomposites

4.1.2.2.1 Au moyen d'analyses classiques

Les analyses au microscope électronique à transmission (MET) et en DRX ont été effectuées sur des échantillons prélevés après mélange. Les figures 4.5 et 4.6 présentent respectivement les états de dispersions et la morphologie des systèmes PMMA/C30B et PMMA/C20A. On observe une bonne dispersion de la cloisite 20A et 30B quel que soit le type de mélangeur utilisé. On observe également le même type de morphologie quel que soit le type de mélangeur : à savoir une morphologie exfoliée pour le système PMMA/C30B et une morphologie intercalée pour le système PMMA/C20A. Nous attribuons cette bonne dispersion à la bonne affinité entre la cloisite et le PMMA. Les résultats obtenus en DRX et aux moyens des analyses rhéologiques en fondu sont en accords avec ces observations [5].

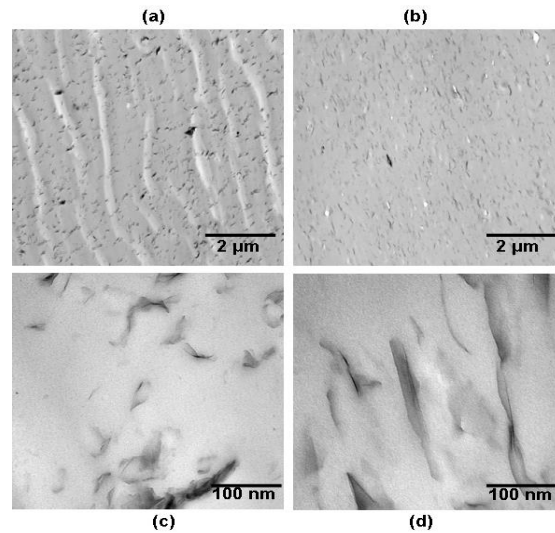


Figure 4.5 : Clichés MET des nanocomposites PMMA/C30B à 3% de concentration : (a) et (c) mélange au BUSS ; (b) et (d) mélange au Haake.

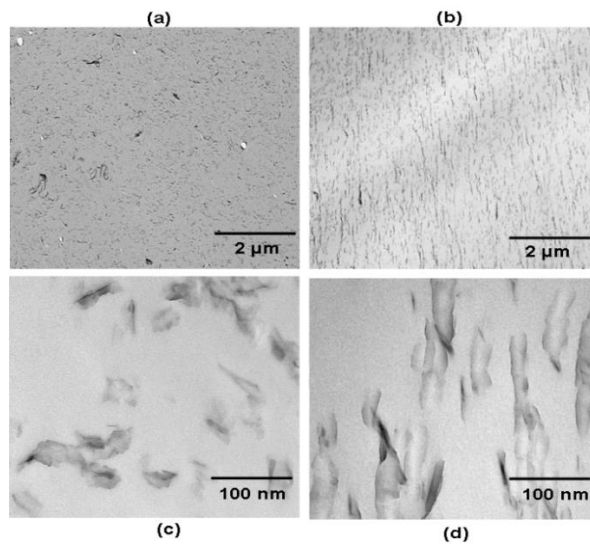


Figure 4.6: Clichés MET des nanocomposites PMMA/C20A à 3% de concentration : (a) et (c) mélange au BUSS ; (b) et (d) mélange au Haake.

Afin d'avoir une idée plus précise sur l'état de dispersion et du caractère partiellement exfolié des matériaux de l'étude, j'ai été amené, au cours de mon post-doc à l'ECPM, à concevoir un capteur optique capable de mesurer l'état de dispersion et le degré d'exfoliation de la charge dans la matrice polymère.

4.1.2.2.2 Capteur optique pour la caractérisation de la dispersion et du degré d'exfoliation de la nanocharge

La mise en œuvre en fondu est l'une des méthodes les plus utilisées dans la préparation des nanocomposites. Cette méthode consiste à faire fondre les granules du polymère au moyen d'une extrudeuse ou d'un mélangeur interne et d'y rajouter la nanocharge, puis de malaxer le tout à une température et une vitesse de rotation données. Différentes méthodes de caractérisation sont nécessaires pour estimer le degré d'exfoliation de la nanocharge dans la matrice polymère. Parmi celles les plus utilisées, on peut retenir, la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X et la rhéologie en fondu. Cependant, le principal inconvénient de l'ensemble de ces méthodes réside dans le fait qu'elles sont faites une fois la mise en œuvre terminée. Elles sont par conséquent très coûteuses en temps et en énergie. Pour pallier à ce problème, il semble nécessaire de développer de nouveaux moyens de caractérisation de la dispersion et de l'exfoliation, qui auront comme particularité, la capacité de faire la mesure au cours du procédé d'extrusion. Deux types d'approches existent et sont qualifiées de méthodes « in line » et « on line ». Quand la caractérisation de la dispersion et du degré d'exfoliation a lieu à l'intérieur du fourreau de l'extrudeuse, la méthode est appelée « in line », et lorsque la mesure a lieu sur de la matière passant par un dérivatif monté à la sortie de la filière de l'extrudeuse, où il est plus facile d'installer un capteur, la méthode est qualifiée de « on line ». Les méthodes « in line » sont très compliquées à mettre en place, du fait du rapprochement de la sonde du capteur et de la vis de l'extrudeuse et de la difficulté de placer un capteur dans cette zone de mélange très confinée. C'est la raison pour laquelle les méthodes « on line » sont fortement préférées. Le capteur développé dans le cadre de notre étude est donc un capteur « on line », basé sur une caractérisation optique. Pour la première fois la matière extrudée a été caractérisée au moyen de la lumière transmise et diffusée.

4.1.2.2.2.1 Présentation du capteur

La section du capteur où l'interaction entre la matière extrudée et le laser a lieu peut être schématisée de la manière suivante (cf figures 4.7 et 4.8) :

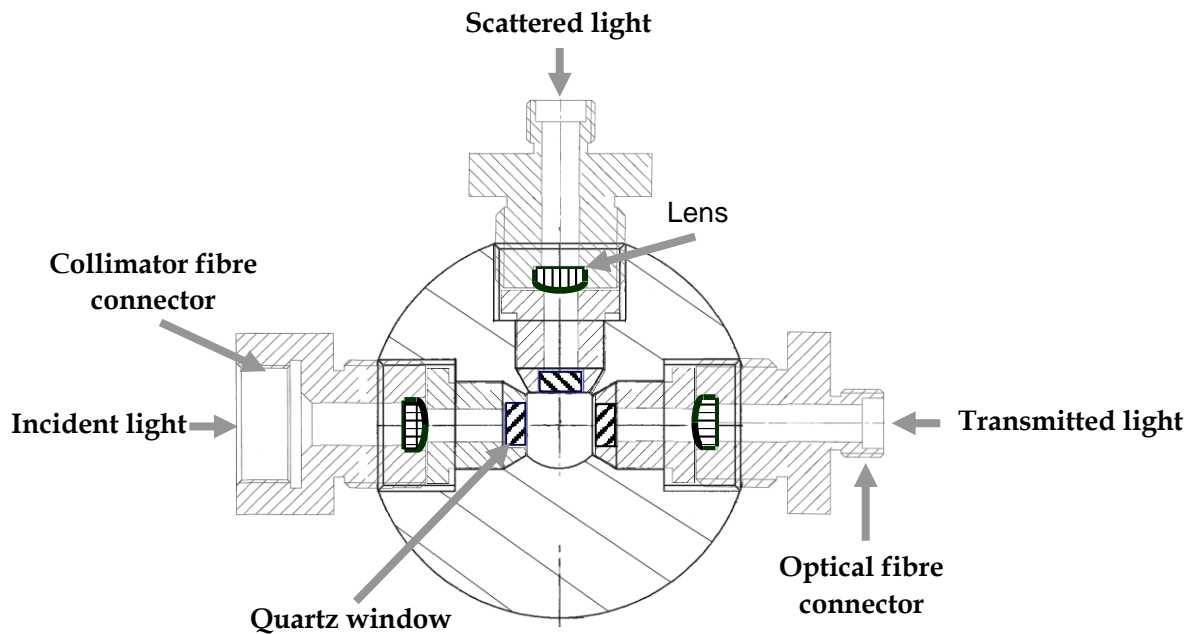


Figure 4.7 : Coupe transversale du capteur

Pour éclairer la matière et détecter la lumière après l'interaction, trois fenêtres ont été réalisées. Les fenêtres en quartz ont été réalisées pour transmettre la lumière. L'étanchéité est assurée par les supports de fenêtre au moyen de la contrainte appliquée au support du collimateur et aux connecteurs de fibres. L'écoulement de la matière est maintenu colinéaire à l'axe du cylindre du capteur et ne subit pas de changement considérable. Les parties horizontale et verticale correspondent aux lentilles convergentes et les parties hachurées aux fenêtres en quartz.

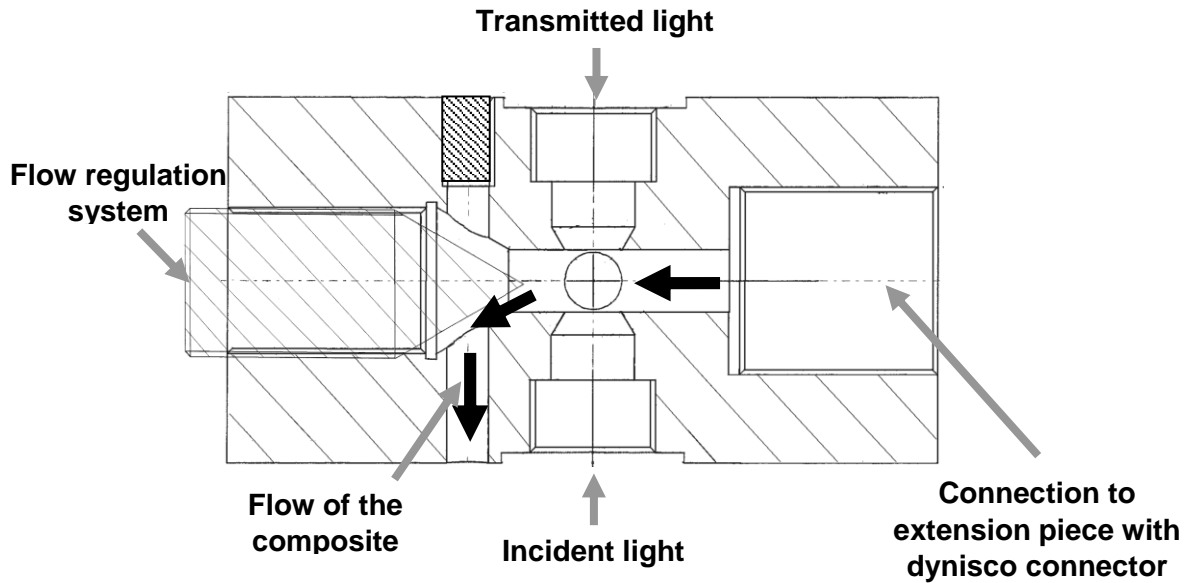


Figure 4.8: Schéma technique du système de régulation du flux de matière. Les flèches noires représentent le flux de matière.

4.1.2.2.2 Détermination de la plage d'angles de diffusion

Des tests préliminaires ont été effectués pour déterminer la plage d'angles de diffusion sur laquelle les mesures peuvent être réalisées. Pour cette raison des tests off line ont été effectués sur un mélange composé de particules de silice sphériques et d'une solution aqueuse de polyéthylène oxyde (POE). La solution de POE a été obtenue par dissolution de 5g de polymère dans 130 g d'eau à 80°C, sous cisaillement. La viscosité du mélange était autour de 2500 mPa.s, à la température ambiante pour limiter la sédimentation des particules au cours des mesures optiques. Les particules de silice utilisées avaient un diamètre variant de 100 à 400 nm. Les tests ont été réalisés pour des concentrations de silice allant de 0.5 à 5% en masse. Au cours de ce travail préliminaire, nous avons mesuré l'intensité lumineuse en fonction de l'angle de diffusion pour chaque concentration en particules de silice. Nous avons également effectué des mesures à un angle de 0°, ce qui correspond à la lumière transmise, puis finalement évalué l'influence de la taille des particules pour un angle de diffusion et une concentration donnés.

Les figures 4.9 et 4.10 montrent l'évolution de l'intensité de la lumière en fonction de l'angle de diffusion, pour différentes concentrations de particules ayant un diamètre de 100 nm.

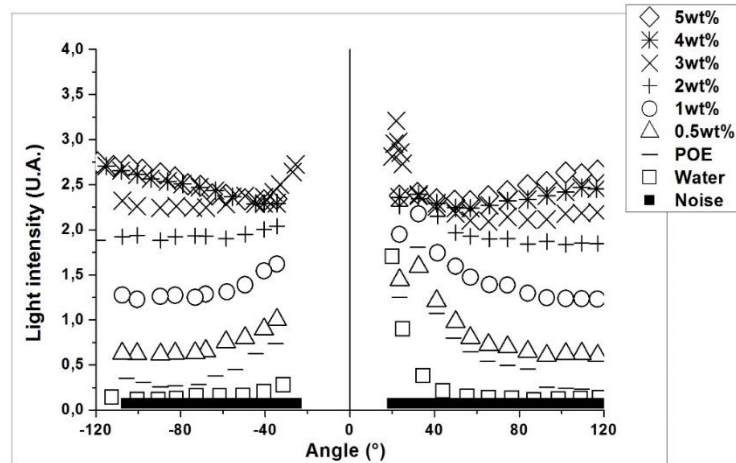


Figure 4.9 : Intensités lumineuses mesurées pour plusieurs échantillons (matrice POE et différentes concentrations en particules de silice de 100 nm de diamètre)

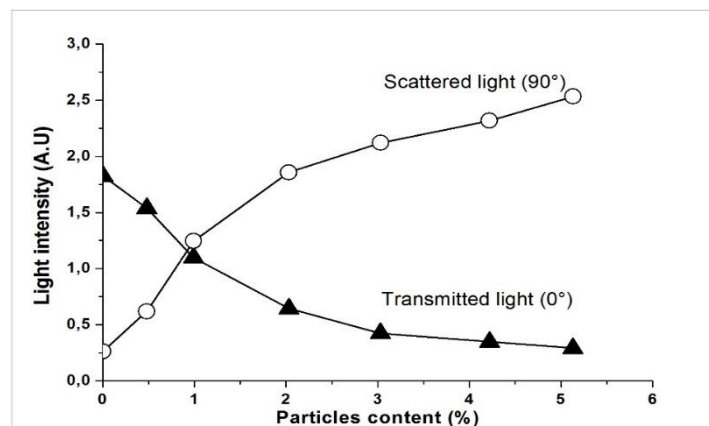


Figure 4.10 : Lumière transmise (\blacktriangle) et diffusée pour $\theta = 90^\circ$, (\circ) par des particules de silice de 100 nm de diamètre et de différentes concentrations, dispersées dans une solution aqueuse de POE

Ces résultats révèlent l'absence de pic de diffusion significatif. Le capteur est sensible pour des intensités au-dessus de $q = 15 \mu\text{m}^{-1}$ ($\theta = 50^\circ$). Au-dessus de $\theta = 68^\circ$, l'intensité semble indépendante de la plage d'angles de diffusion et est pratiquement constante pour $\theta = 100^\circ$. Ce comportement est caractéristique de l'apparition de multiples diffusions. La plage d'angles de diffusion autour de 100° semble intéressante pour la caractérisation, étant donné que les erreurs (fluctuations) mineures sur la position du

détecteur n'occasionnent pas de larges incertitudes sur l'intensité de la lumière, comme c'est le cas pour les mesures effectuées aux faibles angles ($\theta < 30^\circ$).

Comme le montrent les figures 4.9 et 4.10, le meilleur compromis pour combiner le comportement en diffusion multiple et la facilité de mise en œuvre, serait de considérer un angle de diffusion de la lumière égale à 90° . En traçant l'évolution de l'intensité de la lumière transmise ($\theta = 0^\circ$) et diffusée ($\theta = 90^\circ$) pour différentes concentrations en silice, il a été montré que l'intensité de la lumière diffusée croît avec la concentration en particules de silice, alors que dans le même temps l'intensité de la lumière transmise décroît avec la concentration en silice [6, 7].

4.1.2.2.3 Validation du capteur en ligne

Ce capteur a été validé pour les mélanges PMMA cloisites et PP cloisites, mais pour des raisons de concision, nous ne présenterons ici que les résultats des mélanges PP cloisites.

Les figures 4.11 et 4.12 montrent respectivement l'intensité de la lumière transmise et diffusée en fonction du temps pour le PP pur et pour les nanocomposites PP/argile organophile à différentes concentrations. Les 390 premières secondes sur l'échelle de temps de ces courbes correspondent au signal pour un PP pur, avant l'alimentation de la trémie de l'extrudeuse en granulés de nanocomposite. Ensuite, après un régime transitoire correspondant à la distribution du temps de séjour dans l'extrudeuse, un régime permanent est atteint lorsque du nanocomposite pur circule. Dans ce régime, l'intensité diffusée augmente et l'intensité transmise diminue avec la concentration en nanocharge. Pour le PP vierge, on peut voir que les deux signaux sont très plats et que la répétabilité est très bonne. On peut également noter que le capteur optique est très sensible à la concentration en argile organophile. Les courbes de la lumière transmise (figure 4.11) montrent que l'intensité de la lumière diminue avec l'augmentation de la concentration en argile organophile. À une concentration supérieure à 3% en masse, l'intensité de la lumière transmise disparaît complètement.

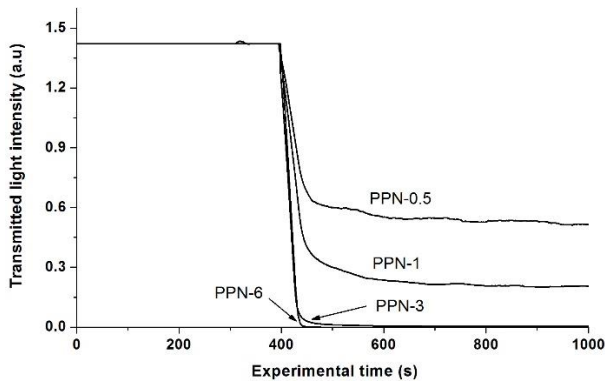


Figure 4.11 : Mesures de l'intensité de la lumière transmise du PP pur et des nanocomposites PP/argile à différentes concentrations

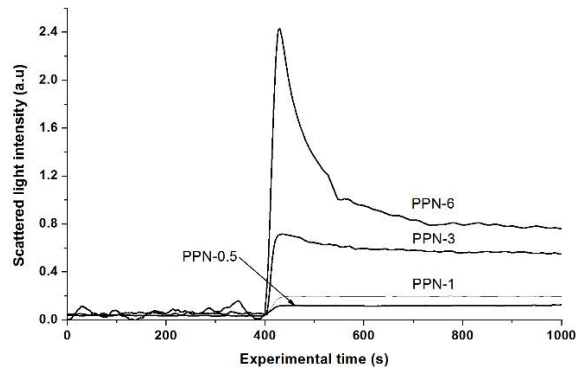


Figure 4.12: Mesures de l'intensité de la lumière diffusée du PP pur et des nanocomposites PP/argile à différentes concentrations

Cette diminution de l'intensité lumineuse est probablement due à la réduction de la transparence optique due à la présence d'argile organophile. Comme on pouvait s'y attendre, le signal diffusé montre une augmentation de l'intensité de la lumière diffusée (figure 4.12) avec une concentration croissante en argile organophile, en raison de la taille croissante des particules en argile et du nombre croissant de particules dispersées. Il a également été montré que dans le régime permanent, aux temps longs, l'intensité diffusée augmente avec la concentration en argile [6, 7].

L'apparition d'un signal très stable, obtenu pour les nanocomposites, nous amène à la conclusion selon laquelle, la nanocharge est homogènement dispersée dans la matrice PP. Le régime transitoire entre le signal de la matrice PP et le régime stationnaire aux temps longs, est très riche en informations : pendant les 80 premières secondes, une diminution (augmentation respectivement.) linéaire de l'intensité transmise (respectivement diffusée) est observée, suivie par une diminution plus lente des intensités diffusées et transmises. Ce comportement est observé pour toutes les concentrations étudiées. Afin de comparer les évolutions d'intensité dans le temps pour toutes les concentrations, nous avons considéré les intensités normalisées données par l'équation suivante :

$$I_{nor}(t) = \frac{I(t) - I(t = 0)}{I(t \rightarrow \infty) - I(t = 0)} \quad (4.1)$$

Pour les faibles fractions massiques (entre 0,5% et 3%), l'évolution initiale des intensités normalisées (figure 4.13) au cours des 80 premières secondes du régime transitoire se superpose parfaitement. À des concentrations élevées en nanocharge (de 6% à 8%), le régime transitoire présente un spectre de temps large et un régime stationnaire, pour lequel il existe également une superposition de courbes apparaissant aux temps longs. En régime transitoire, le PP pur et le nanocomposite sont présents dans des proportions différentes. Les gradients de concentration observés sont donc dus à la distribution des temps de séjour et non à la diffusion des charges à l'intérieur de la matrice polymère. Au contraire, la plus longue diminution d'intensités diffusées et transmises supérieures à 3% en masse ne se superpose pas aux courbes obtenues. La lumière est plus diffusée et moins transmise que la courbe maîtresse obtenue aux fractions de nanocharge plus basses. En raison du caractère incomplet de nos mesures de diffusion (nous ne collectons la lumière qu'à 90 ° et dans le sens avant), nous ne pouvons pas affirmer l'origine de l'excès de diffusion et du manque de transmission pour toutes les fractions massiques. Néanmoins, il faut admettre que des changements transitoires dans le système se produisent environ à 150 s après le début de l'apparition d'inhomogénéités dans le volume de diffusion, dues à la distribution des temps de séjour. L'excès de diffusion pourrait donc être dû à l'existence de gradients de concentration et par conséquent, d'indices de réfraction, dus à un mélange non parfait. Cela pourrait également être dû à un changement lent de l'état d'agrégation des particules d'argiles après le mélange.

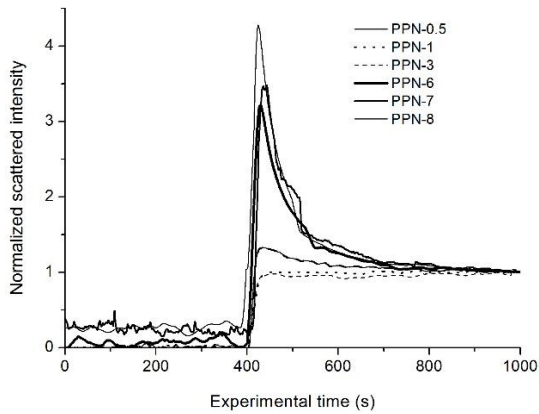


Figure 4.13 : Evolution des intensités diffusées normalisées en fonction du temps

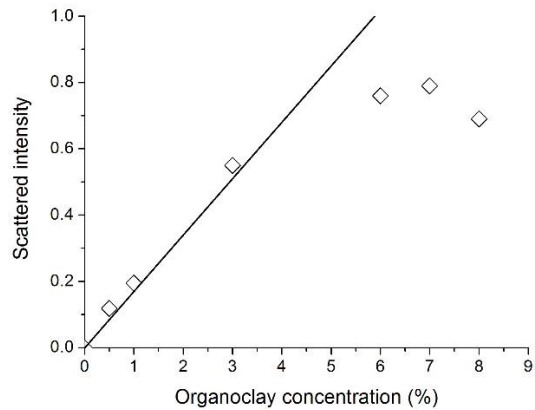


Figure 4.14 : Evolution de l'intensité diffusée aux temps longs en régime permanent en fonction de la concentration en argile. La ligne droite est un ajustement affine des trois premières concentrations.

Les deux phénomènes entraîneraient une augmentation du signal diffusé. La figure 4.14 montre l'évolution de l'intensité diffusée (mesurée aux temps longs) en fonction de la concentration en argile. Pour les trois premières concentrations, on peut observer une évolution linéaire de l'intensité diffusée en raison de la présence d'un comportement de diffusion de la lumière unique. Pour les concentrations supérieures à 3% en masse, un comportement non linéaire apparaît. Ce comportement est principalement dû à la diffusion multiple. En effet, l'observation a posteriori du mélange révèle que l'échantillon le plus concentré est très trouble. Dans ce cas, le chemin optique augmente rapidement avec la concentration. En conséquence, à la fois la diffusion et l'absorption augmentent avec la fraction volumique plus rapidement qu'un comportement linéaire, comme observé pour des durées comprises entre 80 et 200 s après le début du mélange. Étant donné que l'absorption et la diffusion de la lumière simple conduiraient à des comportements affines, cela prouve que la diffusion multiple joue un rôle pour l'échantillon le plus concentré. En résumé, les résultats montrent la présence de deux régimes : un régime de diffusion simple, pour une concentration en argile organophile inférieure à 3% en masse et un régime de diffusion multiple pour une concentration en argile organophile supérieure à 3% en masse.

4.1.2.2.3.1 Régime de diffusion simple

En considérant l'intensité lumineuse transmise, prise au régime de diffusion simple, et la loi de Beer modifiée[8], on peut estimer le degré d'exfoliation des nanocomposites. La loi de Beer modifiée[8] est donnée par l'équation suivante :

$$I = I_0 e^{-\beta\varphi} \quad (4.2)$$

Où I est l'intensité lumineuse transmise, β un coefficient d'atténuation proportionnel à la différence de polarisabilité entre les particules d'argile et la matrice de PP, et φ la fraction volumique de particules d'argile agrégées diffusant la lumière[8]. Comme dans les travaux de Bur et al[8], nous supposons que la matrice PP vierge représente soit 0% d'agrégats ou soit 100% de charge exfoliée. L'autre extrême est un état agrégé à 100% sans exfoliation. Dans notre cas, cela correspond au nanocomposite PPN-6, la concentration à laquelle l'intensité de la lumière transmise est égale à zéro. Le coefficient d'atténuation β est supposé être une fonction linéaire de la différence de polarisabilité entre la matrice PP et l'argile, et est donné par l'expression suivante: $\beta = K\Delta(n^2)$, où K est une constante de proportionnalité et $\Delta(n^2)$ la différence du carré de l'indice de réfraction entre la matrice et la nanocharge. Une valeur de K a été obtenue à partir de l'équation (4.2) en utilisant les données I/I_0 pour le PPN-6 (pas d'exfoliation).

L'équation (4.2) a été utilisée pour calculer la fraction volumique des agrégats φ au moyen de l'intensité de la lumière transmise. L'indice de réfraction du PP a été pris égal à $\eta_{pp}=1,53$. D'après les travaux de Dantal et al.[9], l'indice de réfraction des nanocomposites évolue de manière linéaire avec la concentration en nanocharge. Nous avons pris un indice de réfraction de $\eta_{0,5\%} = 1,67$ pour le PPN-0.5. Les autres indices de réfraction ont été estimés à partir de l'équation $\eta = 0,28f_c + 1,53$ [8], où f_c représente la fraction volumique de la nanocharge.

La figure (4.15) montre l'évolution de la fraction volumique des agrégats en fonction du temps. Ces résultats montrent que la fraction volumique des agrégats augmente de

0,17% pour le PPN-0,5 à 0,87% et 2,8%, respectivement pour le PPN-1 et le PPN-3. Ce graphique représente l'indicateur quantitatif du degré d'exfoliation de la nanocharge dans la matrice PP. De toute évidence, le nanocomposite PPN-0.5 est plus exfolié que PPN-1 et PPN-3. Selon les hypothèses retenues pour les calculs, nous pouvons conclure que les nanocomposites PPN-0.5, PPN-1 et PPN-3 présentent respectivement un degré d'exfoliation égale à environ 94%, 70% et 7%.

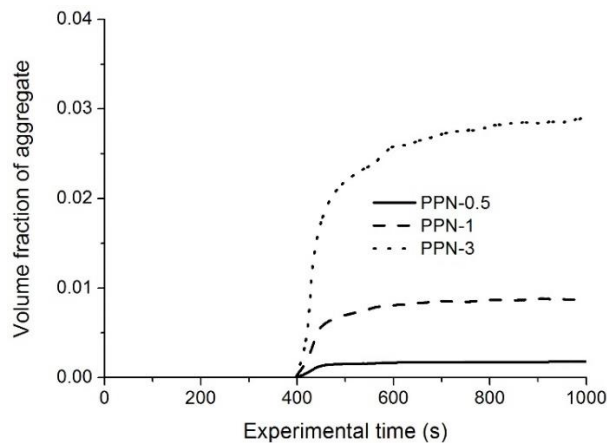


Figure 4.15 : Evolution de la fraction volumique des agrégats des nanocomposites PPN pour des faibles fractions volumiques, en fonction du temps

4.1.2.2.3.2 Régime de diffusion multiple

Comme mentionné ci-dessus, dans le régime de diffusion multiple, nous avons observé que l'intensité de la lumière transmise disparaissait complètement. Nos investigations ont donc été limitées à une intensité de la lumière diffusée. Comme nous l'avons déjà dit, ces spectres nous donnent clairement une idée de la concentration et de la dispersion des feuillets d'argiles dans la matrice PP. Même s'il n'est pas possible d'estimer quantitativement le volume des agrégats dans ce cas, l'intensité de la lumière diffusée semble être sensible à la morphologie des nanocomposites. Pour illustrer cela, nous avons utilisé les deux groupes de nanocomposites à base d'argile organophile et du PP, développés par Basell, comme indiqué précédemment. Les résultats de l'intensité de la lumière diffusée obtenus pour les nuances PPC1-7.7, PPC2-7.7, PPC3-7.7, PPC4-8.8 et PPD-8.8, ont montré que l'intensité de la lumière diffusée diminue à mesure que la température de préparation augmente [7]. L'augmentation de la température de préparation semble réduire la taille des particules dans la matrice. Ce

résultat est une observation bien connue dans la préparation des nanocomposites. En effet, l'augmentation de la température peut accroître l'exfoliation ou contribuer à créer des agrégats plus volumineux. Les images TEM de PPC1-7.7, PPC2-7.7 et PPC3-7.7 ont montré qu'il n'y a aucun changement dans la morphologie de ces matériaux[7]. Notre capteur est donc capable de capturer des informations sur la morphologie, même pour des fortes concentrations.

4.1.2.3 Etude du comportement dynamique des nanocomposites

Dans cette partie nous nous intéressons aux systèmes polypropylène/argile organophile, largement présentés précédemment. Au moyen d'approches expérimentales et de modélisation, le comportement dynamique de ces matériaux a été caractérisé sur une large gamme de températures et de vitesses de déformation, avec dans le cas des nuances PP/argile organophile, la prise en compte du degré d'exfoliation dans la description de la contrainte au seuil d'écoulement.

4.1.2.3.1 Caractérisation dynamique

Le comportement dynamique de ces nuances a été étudié au moyen de barres de Hopkinson. Cet appareil comprend un projectile, une barre entrante, une barre sortante et un échantillon placé entre les barres entrante et sortante. Le projectile et les barres entrante et sortante sont en acier 316L. la longueur du projectile était de 1000 mm. Les barres entrante et sortante ont des longueurs respectives de 2903 et 2890 mm et un diamètre de 22 mm. Les tests ont été effectués à des températures allant de 20 ° C (température ambiante) à 80 ° C et à différentes vitesses de déformation allant de 360 à 1 400 s⁻¹. Un four, équipé de deux résistances de chauffage a été utilisé pour les tests en température.

4.1.2.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 4.16 montre la réponse contrainte-déformation du polypropylène pur et du nanocomposite PP/argile contenant 3% en masse, respectivement à 20 ° C et 60 ° C, pour les quatre vitesses de déformation mentionnées plus haut. Ces résultats

présentent des caractéristiques typiques des courbes contrainte-déformation pour lesquelles les courbes peuvent être divisées en cinq parties : une première partie correspondant à l'élasticité linéaire, suivie par une transition non linéaire jusqu'à la contrainte au seuil d'écoulement, un adoucissement de la déformation, un écoulement à contrainte constante et enfin un écrouissage[5].

Dans ces courbes, les effets de la température et de la vitesse de déformation peuvent être clairement observés pour le polypropylène pur ou le nanocomposite PP/argile organophile. De toute évidence, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement augmentent avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Comme attendu, le module d'Young et la contrainte au seuil d'écoulement diminuent avec l'augmentation de la température. De plus, ils démontrent distinctement une diminution drastique de la contrainte dans la zone d'adoucissement. Wang et al.[5] ont observé des réponses similaires en raison d'un auto-échauffement apparaissant aux grandes vitesses de déformation dans le TPO. Afin de quantifier cette augmentation de température, Boyce et al.[10] ont utilisé une caméra infrarouge pour deux polymères, un polycarbonate (PC) et un époxy (EPON), à des faibles ou grandes vitesses de déformation. Ils ont constaté que l'augmentation de la température au cours de l'essai peut provoquer un ramollissement local, entraînant ainsi une diminution de la contrainte. Le même travail a également été effectué par Rittel [11] au moyen d'un thermocouple pour mesurer l'auto-échauffement. Une grande partie du travail de déformation plastique transformé en chaleur au cours de la déformation plastique est due à la mobilité de la chaîne et au frottement interne dans le matériau provoqué par la nature viscoélastique ou viscoplastique du matériau. Pour les nanocomposites polypropylène/argile, on observe une plus grande chute de l'adoucissement par rapport au polypropylène pur en raison du cisaillement entre la charge et la matrice.

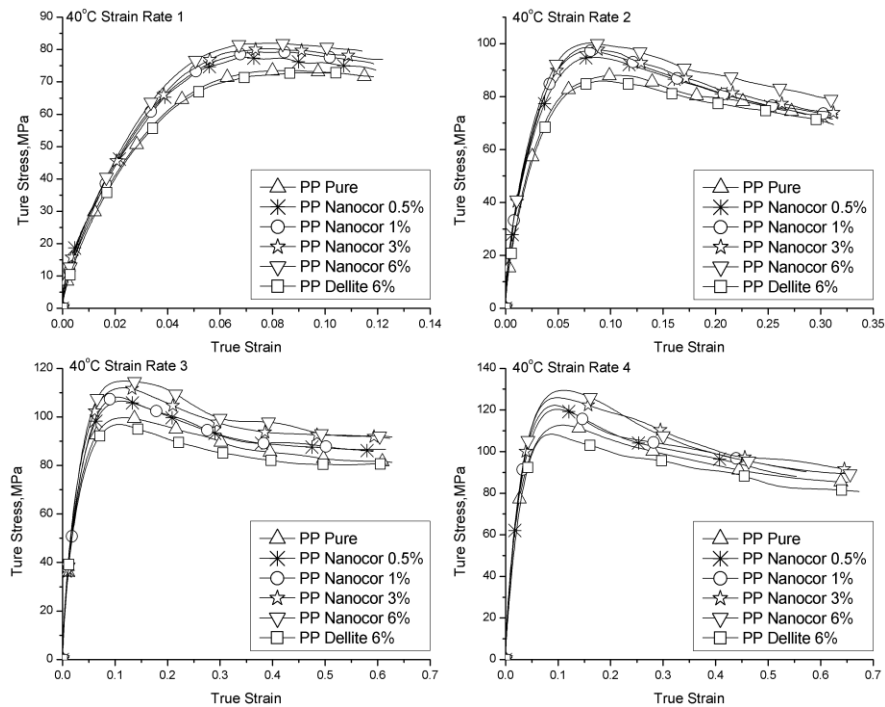


Figure 4.16: Courbes contrainte- déformation obtenues en compression dynamique à 40°C pour quatre vitesses de déformation et différentes concentrations en argile organophile.

Les résultats obtenus à 20 ° C pour différentes vitesses de déformation et concentrations en argile organophile[5], laissent apparaître une augmentation du module d'Young et de la contrainte au seuil d'écoulement. Cependant, le module d'Young et la contrainte seuil n'augmentent pas dans les mêmes proportions avec l'augmentation de la concentration en argile organophile. Le nanocomposite PP nanocor ayant une concentration en masse de 0,5% a une contrainte seuil qui passe de 116,31 MPa pour une vitesse de déformation de 360 s⁻¹ à 161,20 MPa pour une vitesse de déformation de 2400 s⁻¹, soit une augmentation de 27,84%. Dans le même temps, le module d'Young augmente de 2522 MPa pour une vitesse de déformation de 360 s⁻¹ à 3332 MPa pour une vitesse de déformation de 2400 s⁻¹, ce qui représente une augmentation de 32,11%. Lorsque la concentration en argile organophile augmente, l'effet de la vitesse de déformation devient très important. Les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement du nanocomposite PP nanocor contenant 6% en masse de nanocharge à 20 ° C augmentent de 124,8 MPa pour une vitesse de déformation de 360 s⁻¹ à 176,29 MPa pour une vitesse de déformation de 2400 s⁻¹, ce qui représente une augmentation d'environ 41%. Cet effet est probablement dû à la présence de zones de

concentrations de contraintes, qui représentent des zones d'amorçage de fissures. Cette tendance est confirmée par l'observation d'un effet très prononcé de la vitesse de déformation à haute température (figure 4.17).

Cette augmentation des propriétés mécaniques avec l'ajout d'argile organophile est due à la bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice PP et à la morphologie partiellement exfoliée. La présence de cette morphologie permet d'accroître la surface d'interaction entre la matrice PP et l'argile, ce qui peut conduire à une augmentation des propriétés mécaniques.

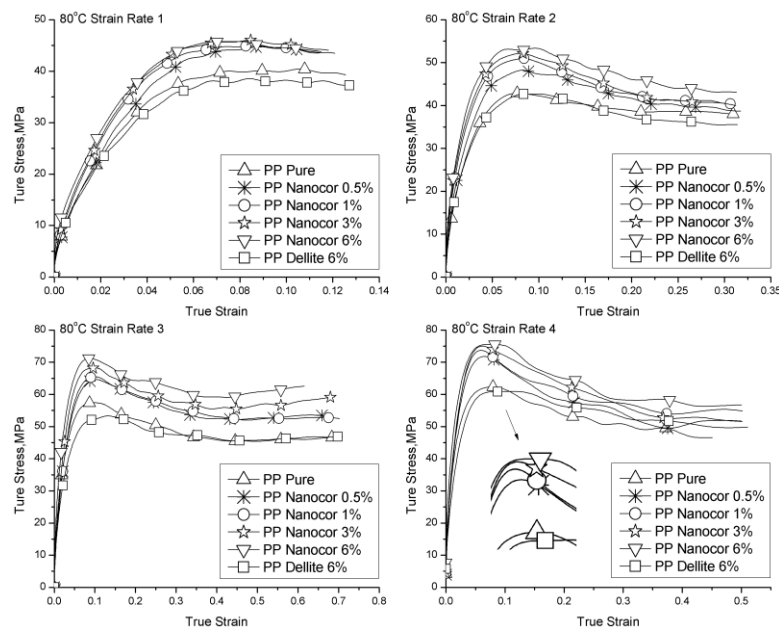


Figure 4.17: Courbes contrainte- déformation obtenues en compression dynamique à 80°C pour quatre vitesses de déformation et différentes concentrations en argile organophile.

4.1.3 Modélisation de la contrainte au seuil d'écoulement des nanocomposites

La relation entre la contrainte au seuil d'écoulement, la vitesse de déformation et la température peut être décrite par la formulation d'Eyring [12], où la plasticité est considérée comme un processus thermiquement activée. La contrainte au seuil d'écoulement est dans ce cas donnée par la formulation suivante :

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{k}{V} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right)} \right) \quad (4.3)$$

où σ_y représente la contrainte au seuil d'écoulement, T la température absolue, k la constante de Boltzmann, V le volume d'activation, ΔH l'énergie d'activation, $\dot{\epsilon}$ la vitesse de déformation et $\dot{\epsilon}_0$ la constante pré-exponentiel. Plusieurs auteurs[13-15] ont indiqué que la contrainte au seuil d'écoulement des polymères amorphes et semi-cristallins ne pouvait pas être représentée par un processus moléculaire unique, mais par au moins deux processus agissant en parallèle. Récemment, Richeton et al. [15] ont élaboré une nouvelle formulation du modèle coopératif de Fotheringham et Cherry[16] à partir du principe de superposition temps/température. Ce modèle donne une bonne prédiction de la contrainte seuil pour une large gamme de vitesses de déformation et de températures, y compris pour les vitesses de déformation élevées et des températures situées au-dessus de la température de transition vitreuse. Cependant, la formulation de Richeton et al. [15] n'est décrite que pour les polymères amorphes. Très récemment, Chivrac et al.[17, 18] ont étudié la contrainte au seuil d'écoulement du système Amidon/montmorillonite en utilisant le modèle coopératif. Ces auteurs ont considéré un nanocomposite comme un matériau à deux phases : une phase organique (polymère) et une phase inorganique (la nanocharge). Ils ont décrit une nouvelle formulation du modèle coopératif. Dans cette formulation adaptée aux nanocomposites, l'effet de la concentration en nanocharge a été pris en compte en considérant les volumes et les énergies d'activation effectifs des nanocomposites. La formulation développée par Chivrac s'écrit :

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{\sigma_i(0) - m.T}{T} + \frac{2k}{\gamma_{eff}} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{eff}}{kT}\right)} \right)^{1/n} \quad (4.4)$$

où, γ_{eff} et ΔH_{eff} représentent respectivement le volume et l'énergie d'activation du nanocomposite et sont calculés en utilisant le modèle empirique de Takayanagi et al. [19] :

$$\Delta H_{eff} = \frac{\varphi \cdot \Delta H_C \cdot \Delta H_M}{\Omega \cdot \Delta H_M + (1 - \Omega) \cdot \Delta H_C} + (1 - \varphi) \cdot \Delta H_M$$

$$\gamma_{eff} = \frac{\varphi \cdot \gamma_C \cdot \gamma_M}{\Omega \cdot \gamma_M + (1 - \Omega) \cdot \gamma_C} + (1 - \varphi) \cdot \Delta H_M$$
(4.5)

Les paramètres ΔH_M , γ_M , ΔH_C et γ_C représentent respectivement les énergies d'activation et les volumes d'activation de la matrice et de la nanocharge, φ et Ω sont des paramètres liés à la fraction volumique des deux phases par l'équation suivante :

$$V_C = \varphi \cdot \Omega$$

$$V_M = 1 - \varphi \cdot \Omega$$
(4.6)

Afin de prédire la contrainte d'écoulement des nanocomposites PP/argile organophile, deux modèles micromécaniques ont été utilisés : l'un combinant l'équation (4.4) et l'équation (4.5) et appelé modèle GMC (Gueguen Modified Cooperative Model); la seconde, élaborée au cours de mes travaux[20], appelée modèle CBP (Cooperative Based Pukanszky). Contrairement au modèle GMC à deux phases, le modèle CBP est un modèle à trois phases qui prend en compte le degré d'exfoliation de la nanocharge dans la matrice polypropylène.

En Considérant que la microstructure d'un nanocomposite PP/argile organophile est composée de trois phases : une matrice semi-cristalline homogénéisée, la nanocharge comme renfort et l'interphase entre la matrice et la nanocharge. Le degré d'exfoliation

peut être mesuré par la quantification de la qualité de l'interaction à l'interface entre la matrice et la nanocharge. Cette liaison interfaciale peut être caractérisée quantitativement par la relation suivante développée par Pukanszky et al. [21] pour un composite particulière :

$$\frac{\sigma_{y,C}}{\sigma_{y,M}} = \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \text{Exp}(B\phi_f) \quad (4.7)$$

Où, $\sigma_{y,C}$, $\sigma_{y,M}$ sont respectivement les contraintes au seuil d'écoulement du composite et de la matrice polymère, ϕ_f la fraction volumique des renforts et B un paramètre caractérisant l'interaction interfaciale, y compris l'épaisseur et la résistance interfaciale. En cas de mauvaise adhésion interfaciale, les renforts ne supportent aucune charge, de sorte que B = 0. Dans le cas de notre matériau, B augmente pour des faibles valeurs de concentration en argile organophile et diminue pour des concentrations élevées, ce qui montre que B peut être lié au degré d'exfoliation. En effet, un polymère renforcé, contenant une faible concentration en nanocharge arbore très souvent une morphologie exfoliée et une grande adhérence interfaciale entre l'argile et la matrice. En revanche, les concentrations élevées en nanocharge conduisent toujours à la formation d'agrégats et donc à une mauvaise adhésion interfaciale. En introduisant ce paramètre dans le modèle coopératif pour la prédiction de la contrainte au seuil d'écoulement, nous pouvons prendre en compte l'effet du degré d'exfoliation. Comme mentionné précédemment, la contrainte au seuil d'écoulement du PP pur peut être décrite par l'équation (4.4). Tous les paramètres de cette relation ont été définis précédemment. En introduisant l'expression de $\sigma_{y,M}$ dans l'équation (4.7), la contrainte d'écoulement du nanocomposite en fonction de la vitesse de déformation, de la température, de la concentration en argile organophile et du degré d'exfoliation peut être exprimée sous la forme suivante :

$$\frac{\sigma_{y,c}}{T} = \left[\frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5\phi_f} \text{Exp}(B\phi_f) \right] \times \left[\frac{\sigma_i(0) - m.T}{T} + \frac{2k}{V_M} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_M}{RT}\right)} \right)^{1/n} \right] \quad (4.8)$$

La détermination des paramètres de ce modèle est largement présentée dans nos travaux[20]. Un bon accord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales a été obtenu pour le PP pur à une température de référence de 313K.

4.1.3.1 Etude du paramètre B

D'après les travaux d'Aït Hocine et al.[22], les valeurs du paramètre B peuvent être estimées à l'aide de l'expression physique suivante:

$$B = (1 + \tau \rho_f S_f) \ln(\sigma_{y,i} / \sigma_{y,M}) \quad (4.9)$$

où les quantités τ , ρ_f , S_f , et $\sigma_{y,i}$ représentent respectivement l'épaisseur de l'interphase entre la matrice et la nanocharge, la densité des charges, la surface des charges et la contrainte au seuil d'écoulement de l'interphase. Comme il semble impossible d'obtenir les valeurs exactes de l'épaisseur absolue τ et de la contrainte au seuil d'écoulement $\sigma_{y,i}$ de l'interphase, nous avons choisi de déterminer le paramètre B en utilisant l'approximation suivante[22]:

$$B = \frac{1}{\phi} \ln \left(\frac{\sigma_{y,c} (1 + 2.5\phi)}{\sigma_{y,M} (1 - \phi)} \right) \quad (4.10)$$

La figure 4.18 montre l'évolution du paramètre B en fonction de la concentration en argile pour différentes températures et vitesses de déformation. Comme attendu, le paramètre B diminue avec la concentration en argile, ce qui montre que le nanocomposite est exfolié à faible teneur en argile et intercalé pour une concentration en argile plus élevée. Cette observation est corrélée au fait qu'une faible teneur en argile organophile est bénéfique pour la dispersion de la nanocharge dans la matrice PP et un degré d'exfoliation plus élevé correspondant à une grande surface d'interaction. Cependant, il est bien connu que l'augmentation de la concentration en argile organophile conduit à une augmentation du nombre d'agrégats en raison des fortes interactions entre les feuillets d'argile ; c'est ce qui explique la diminution du paramètre B pour des fortes concentrations en argile. La figure 4.18 montre également

que la vitesse de déformation et la température ont un effet très limité sur le paramètre B. Cet effet peut être clairement compris, car le paramètre B permet d'estimer le degré d'exfoliation de la nanocharge, qui ne dépend que des facteurs tels que le type et la quantité de tensioactif utilisé pour la préparation des échantillons, la matrice polymère, la présence d'agents de couplage, les conditions de traitement, etc.. Pour cette raison, nous avons choisi les valeurs moyennes du paramètre B pour les prédictions de la contrainte d'écoulement. Les valeurs du paramètre B varient entre 71,4 pour un système entièrement exfolié et 13,1 pour un système partiellement exfolié ou intercalé. Il convient de noter que les degrés d'exfoliation sont calculés et présentent un degré de variabilité dans différents échantillons qui est dû à la marge d'erreur des contraintes au seuil d'écoulement mesurées. Connaissant la valeur de B, on peut prédire la contrainte seuil du nanocomposite pour chaque concentration en argile organophile. Il convient de noter que la valeur de B pour une exfoliation à 100% dépend de la nature de la matrice et des charges. Par exemple, dans les travaux de Naveau et al. [23], les auteurs ont attribué une valeur de 195 au paramètre B pour une nanocharge exfoliée à 100% dans une matrice de nylon. Compte tenu de nos résultats expérimentaux pour les nanocomposites PP / argile organophile et de la valeur de B = 71,4 pour un nanocomposite exfolié à 100%, la courbe maîtresse des nanocomposite peut être construite pour différents degré d'exfoliation.

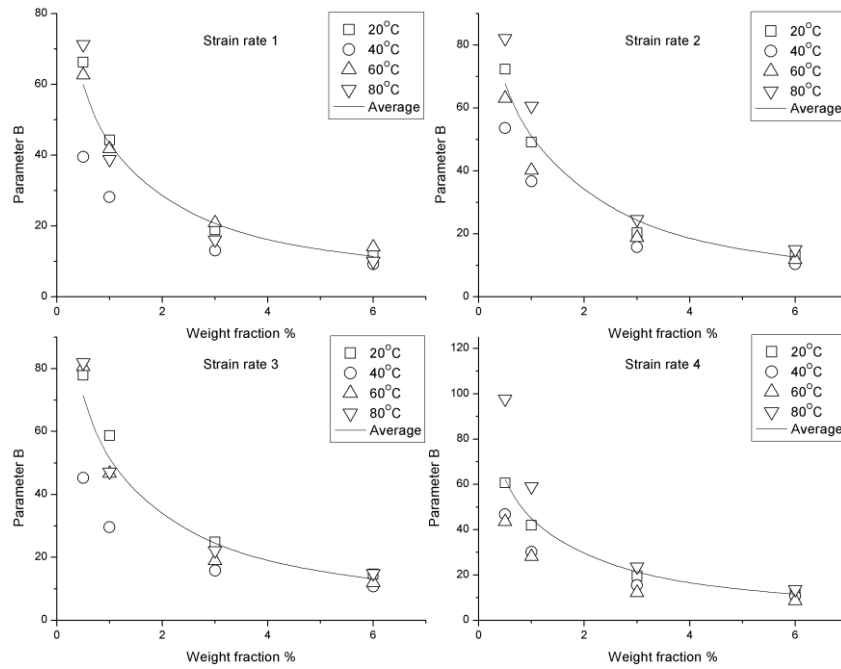


Figure 4.18 : Evolution du paramètre B en fonction de la fraction massique de nanocharge

La figure 4.19 représente les courbes maîtresses des nanocomposites, construites à 313 K avec les modèles GMC et CBP décrits respectivement par les équations (4.4) et (4.8). Les données expérimentales se situent entre les deux extrêmes du degré d'exfoliation pour toutes les concentrations. Comme illustré sur la figure 4.19, le modèle GMC est capable de prédire les données expérimentales dans la plage de concentrations étudiée. Toutefois, le modèle GBP, qui prend en compte la contribution de l'interphase via le paramètre B, prédit des résultats allant du degré d'exfoliation faible au degré élevé. Ainsi, le modèle CBP donne un bon accord avec les résultats expérimentaux pour un degré d'exfoliation de 100%, 63%, 27% et 17%, correspondant respectivement aux nanocomposites contenant 0,5, 1, 3 et 6% de nanocharge. Il a été montré que le volume d'activation effectif du nanocomposite semble diminuer légèrement avec l'augmentation de la concentration en argile organophile, ce qui peut être dû au confinement des segments de la chaîne PP. Pour cette raison, l'énergie d'activation effective augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en argile organophile. Ces résultats sont en accord avec ceux de Truss et al. [24] et Lee et al. [25], qui ont également observé une légère augmentation de l'énergie d'activation et une légère diminution du volume d'activation des nanocomposites montmorillonites

modifiées/polyéthylène. En définitive, le modèle CBP peut être utilisé comme technique de caractérisation indirecte de la notion d'exfoliation/agrégation.

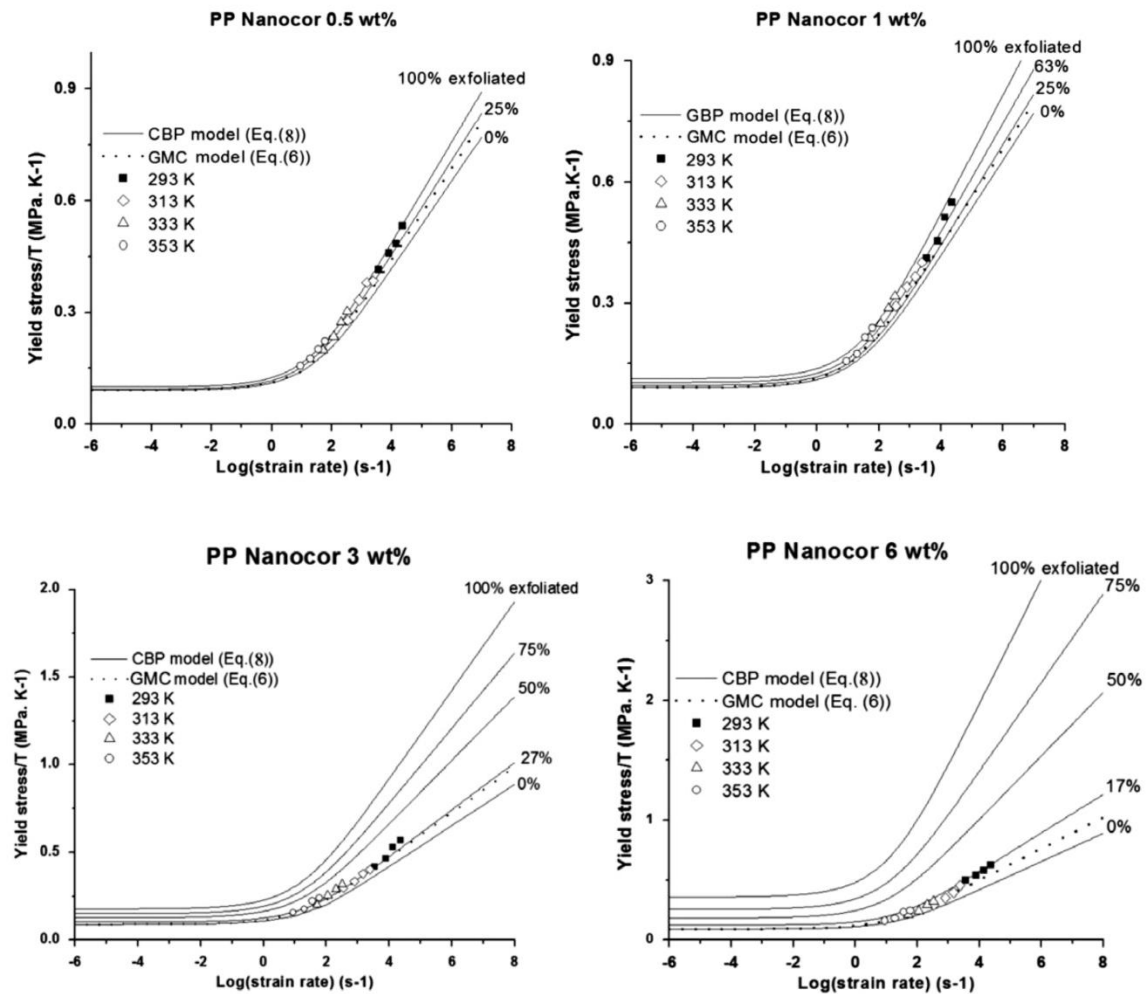


Figure 4.19 : Courbe maîtresse des nanocomposites PP/ argile organophile contenant respectivement 0,5, 1, 3 et 6% en masse d'argile, construite à une température de référence de 313 K

4.1.3 Conclusions

Cette étude sur les nanocomposites polymères argiles a permis de répondre à de nombreuses interrogations en rapport avec la mise en œuvre, la caractérisation de la microstructure et l'étude des propriétés dynamiques. La prise en compte de la température, de la vitesse de déformation et du degré d'exfoliation dans la description de la contrainte seuil, constitue un premier pas vers la détermination du comportement élasto-viscoplastique de ces matériaux. Les travaux futurs sur cette thématique porteront essentiellement sur la description de l'endommagement de ces

matériaux et la modélisation de leurs propriétés mécaniques sur la base d'approches statistiques basées sur les fonctions de probabilité.

4.2 Etude du comportement à l'impact du PMMA contenant des nodules d'élastomère à l'échelle nanométrique

Cette étude a débuté dès mon arrivée à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Metz et est toujours en cours à ce jour. Elle a pour but principal le remplacement des structures en verre par des structures en polymères transparents, pour les besoins d'allègement.

En effet Construire plus léger en gardant de très bonnes performances mécaniques constitue de nos jours une grande préoccupation industrielle. C'est confronté à ces exigences que Altuglas International, filiale du groupe ARKEMA, a développé l'Altuglas ShieldUp (PMMA modifié triblocs copolymères), c'est-à-dire du verre acrylique nanostructurée plus léger et plus résistant que le verre classique. Alliant le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et un élastomère structuré à l'échelle nanométrique, le ShieldUp est doté d'une excellente transparence et de propriétés particulièrement intéressantes pour les applications de vitrage.

Outre ses applications automobiles, ses propriétés exceptionnelles lui ouvrent également des perspectives dans l'aéronautique et le vitrage sécuritaire. L'élargissement du domaine d'application de ce nouveau matériau passe nécessairement par la connaissance de son comportement, notamment à l'impact. En effet, dans les diverses applications de ces matériaux, ce matériau peut être soumis aux sollicitations de type impact.

Nous nous proposons donc dans cette étude de connaître le comportement dynamique de ce matériau et de le comparer à celui du PMMA pur, du PMMA-choc (contenant des nodules d'élastomère à l'échelle micrométrique) et du polycarbonate, pour différentes températures et énergies au moyen d'une approche expérimentale et numérique.

La partie expérimentale consiste en la réalisation des essais d'impact basses vitesses [26] et des essais de types perforation, respectivement à l'aide d'une tour de chute

INSTRON CEAST 9350 et d'un canon à gaz. Pour des raisons de concision, nous ne présenterons ici que les résultats obtenus au moyen du canon à gaz[27]. La simulation numérique consiste à reproduire la réponse mécanique des plaques testées lors des essais d'impact avec le code de calcul Abaqus[28].

4.2.1 Etude expérimentale

4.2.1.1 Matériaux de l'étude

Les matériaux utilisés pour cette étude sont, l' Homopolymère Poly (méthacrylate de méthyle) (Pure_PMMA) ou (CN) obtenu par coulée de résine, l' Altuglas® CI30 Impact (PMMA impact) ou CI30, obtenu à partir d'un mélange de PMMA et de particules d'élastomère de taille micrométrique, l' Altuglas® Shieldup (Shieldup), obtenu par coulé de résine, résultant du greffage de copolymère à bloc sur la matrice PMMA lors de la polymérisation du MMA et dispersé à l'échelle nanométrique et le Polycarbonate obtenu par extrusion (tableau 1).

Tableau 4.1 : présentation des matériaux de l'étude

Matériau	Nomenclature	Procédé utilisé	Type de modifiant
Homo Poly(Méthacrylate de Méthyl)	Pure_PMMA ou CN	Coulée de résine	(-)
Altuglas® CI30	Impact PMMA Impcat ou CI30	Coulée de résine	Particules de type core shell
Altuglas® Shieldup	Shieldup	Coulée de résine	Elastomère d'acrylique greffé à la matrice PMMA au cours de la polymérisation du MMA, et dispersé à échelle nanométrique
Polycarbonate	PC	Extrusion	(-)

4.2.1.2 Caractérisation du comportement quasi statique et dynamique

Des tests de compression uniaxiale quasi-statique ont été effectués sur les polymères amorphes présentés précédemment, en utilisant une machine d'essai de traction INSTRON classique (modèle 4204, USA). Les dimensions des échantillons sont de 4

mm d'épaisseur et 8 mm de diamètre. Tous les tests ont été effectués à des températures de 20, 50 et 80 ° C et à quatre vitesses de déformation allant de 10^{-3} à 5.10^{-2} s⁻¹. Pour une meilleure analyse de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement du matériau, des essais de compression dynamique au moyen des barres de Hopkinson (SHPB) ont été effectuées afin d'évaluer les propriétés dynamiques du PMMA pur et du Shieldup[26, 27]. Le diamètre et l'épaisseur des échantillons de compression sont comme pour les essais quasi-statiques respectivement de 8 mm et 4 mm.

4.2.1.2.1 Essais de perforation sur plaques

Les essais de perforation ont été réalisées à l'aide d'un dispositif à impact balistique communément appelé canon à gaz. Comme le montre la figure 4.20, le dispositif expérimental comprend un canon à gaz pneumatique, deux capteurs laser de mesure de vitesse, la cible, le porte-échantillon et le réceptacle du projectile. La vitesse incidente du projectile V_0 peut être ajustée en modifiant la pression du gaz P_0 . Le diamètre du canon est de 13 mm et à peu près égal au diamètre du projectile. L'appareil est équipé de deux capteurs de vitesse : le premier mesure la vitesse initiale V_0 et le second mesure la vitesse du projectile après perforation, ce qui permet de définir la vitesse résiduelle V_R .

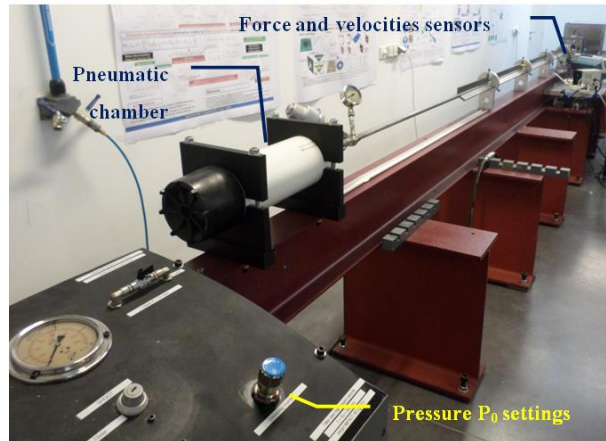
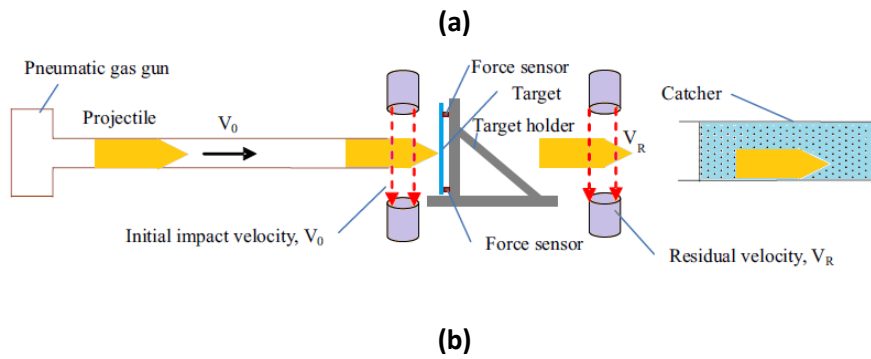


Figure 4.20: Description du canon à gaz équipé des capteurs de force et de vitesse:
 (a) Description du processus de perforation de la cible [29], (b) Canon à gaz

En plus des capteurs de vitesse, le dispositif à impact balistique est équipé d'un système de mesure de force. Ce système est composé de quatre capteurs piézoélectriques, figure 4.21, fixés sur le dispositif de bridage de la cible afin de mesurer la force de résistance globale en fonction du temps.

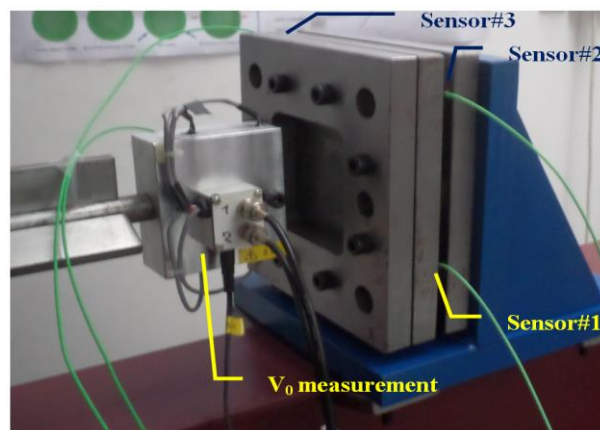


Figure 4.21 : Capteurs de force

Les capteurs de force mesurent la force de résistance induite par le projectile sur la cible lors de l'impact et de la perforation. Ainsi, la force instantanée globale peut être

estimée pour chaque vitesse incidente V_0 . Ils sont capables de mesurer les forces quasi statiques et dynamiques uniaxiales le long de la direction de l'impact, jusqu'à une force maximale comprise entre 60 et 80 kN.

La forme et les dimensions du projectile utilisé lors de la perforation sont illustrées à la figure 4.22. Le diamètre du projectile est de 12,8 mm, la longueur du corps est de 25 mm et le demi-angle du nez conique est de 36° . Le projectile est en acier de blindage avec une dureté de 640 HV. Le projectile peut donc être considéré comme rigide lors des tests d'impact et de perforation. Les dimensions de la cible utilisée lors des essais de perforation sont illustrées à la figure 4.22. La plaque ou la cible en polymère est un carré de $130 \times 130 \text{ mm}^2$. La partie active mesure $100 \times 100 \text{ mm}^2$ avec deux épaisseurs différentes, 4 mm et 10 mm, ce qui permet d'analyser l'influence de l'épaisseur de la cible sur les performances balistiques des matériaux testés.

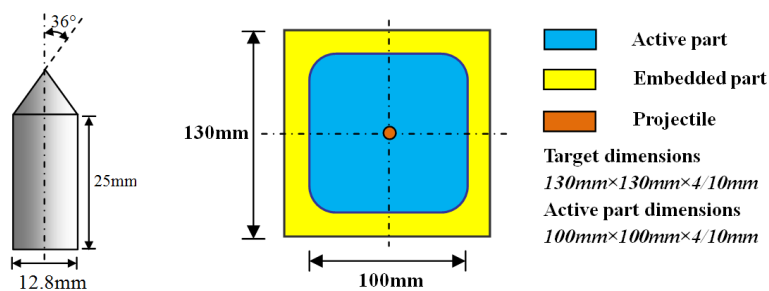


Figure 4.22: Dimensions du projectile et de la cible utilisées au cours des essais [29]

4.2.1.3 Résultats des essais de compression quasi-statique et dynamique

La figure 4.23 montre les différents résultats obtenus lors des essais de compression quasi statique et dynamique à 20 et 50° C . Pour les tests quasi statiques, les courbes contrainte-déformation du Pure_PMMA et du Shieldup sont illustrées pour une vitesse de déformation imposée de $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Il a été observé que le faible niveau de la courbe du Shieldup par rapport à celui de Pure_PMMA prouve que l'ajout de nanonodules d'élastomère réduit la rigidité et conduit à un ramollissement du polymère. Ainsi, le module d'Young passe de 2000 MPa pour le Pure_PMMA à 1398 MPa pour le Shieldup, soit une baisse de 30,1%. De plus, ce ramollissement est suivi d'une chute de

la contrainte au seuil d'écoulement qui passe de 143 MPa pour le Pure_PMMA à 91,1 MPa pour le Shieldup. En ce qui concerne les résultats des tests dynamiques, les courbes contrainte-déformation du Pure_PMMA et du Shieldup sont obtenues à deux vitesses de déformation différentes 787 et 2067 s⁻¹. Comme mentionné précédemment, une diminution du module d'Young et de la contrainte seuil a été observée. De plus, alors que le Pure_PMMA subit un important ramollissement avant la rupture, le Shieldup arbore un comportement parfaitement plastique jusqu'à une contrainte de rupture légèrement supérieure à celle du Pure_PMMA. Sous charge dynamique, la chute de contrainte est due à la rupture de l'éprouvette. Ainsi, les nodules dispersés et greffés à l'échelle nanométrique semblent agir comme un plastifiant au sein de la matrice PMMA. Dans la figure 4.23, l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique du Pure_PMMA et du Shieldup est examinée et illustrée à l'aide des courbes contrainte-déformation pour des essais de compression quasi-statique et dynamique à 20 et 50 ° C. Il ressort de ces résultats que les sensibilités à la vitesse de déformation des deux matériaux sont à peu près les mêmes. On peut également noter une augmentation du module d'Young et de la contrainte seuil avec une augmentation de la vitesse de déformation pour chaque matériau. Une fois encore, le ramollissement mécanique et la chute de la contrainte au seuil d'écoulement induite par l'ajout de nano-nodules d'élastomère dans la résine thermoplastique sont clairement corroborés par l'obtention des valeurs plus faibles pour le Shieldup par rapport au Pure_PMMA.

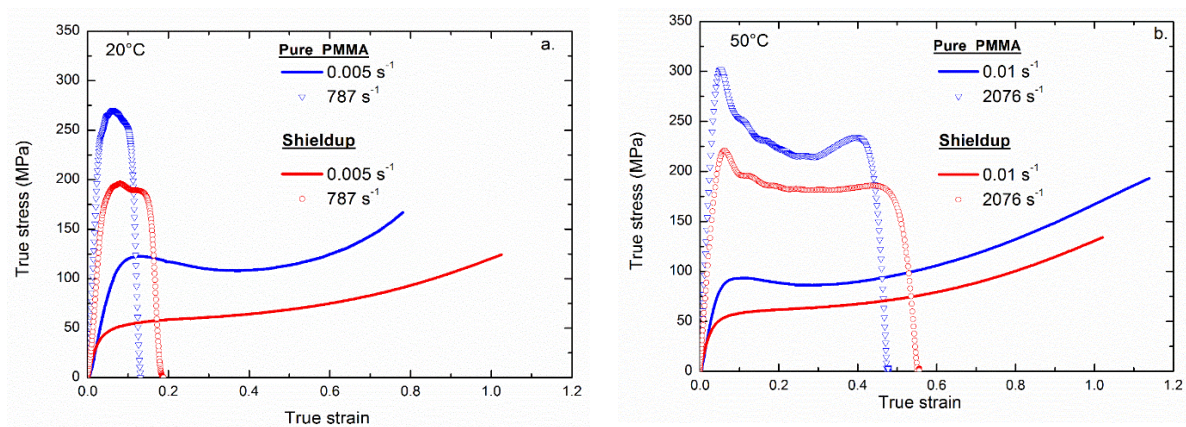


Figure 4.23 : Courbes contrainte-déformation du PMMA Pur et du Shieldup, obtenues à 20° et à 50, à petite et grande vitesse de déformation

4.2.2 Modélisation du comportement élasto-viscoplastique

Grâce aux essais de caractérisation susmentionnées effectuées sur une large plage de températures et de vitesses de déformation, il est possible de définir les paramètres de la relation constitutive élasto-viscoplastique développée par Matadi Boumbimba et al.[30] permettant une bonne description du comportement du matériau. La représentation du modèle rhéologique de notre approche est illustrée dans la figure 4.24. Dans cette approche tridimensionnelle globale de Boyce et al.[13], la résistance intermoléculaire est supposée agir en parallèle avec un ressort non linéaire représentant la résistance intramoléculaire (réseau). La résistance intermoléculaire dépend de la vitesse de déformation et de la température. Le durcissement dû à l'étirement et à l'orientation du réseau moléculaire est défini par l'élément à ressort non linéaire. Cette approche repose sur l'hypothèse selon laquelle lorsqu'un polymère se déforme, il se déforme tout d'abord de manière élastique jusqu'à ce qu'il atteigne la limite au seuil d'écoulement. Cette élasticité peut être modélisée par la loi de Hooke avec une dépendance à la vitesse de déformation et à la température, décrite par un modèle statistique de Weibull[31]. Cette élasticité est suivie par une région de déformation plastique (en raison de la mobilité des chaînes), agissant parallèlement à l'écroutissage par suite de l'orientation des chaînes du polymère dans la direction de la sollicitation. L'écoulement plastique a été décrit par le modèle coopératif[15] et l'écroutissage par le modèle huit chaînes d'Arruda et Boyce[13, 32].

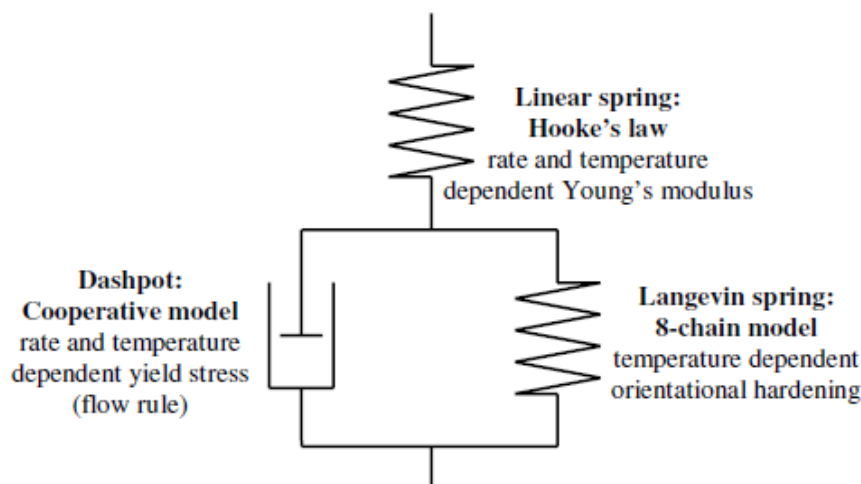


Figure 4.24 : représentation schématique du modèle rhéologique

4.2.2.1 Equations constitutives

Les taux de déformation plastique D^P et la contrainte de cisaillement effective τ ont été décrits et discutés par Boyce et Richeton[33, 34]. La vitesse de déformation et la dépendance du module d'Young en fonction de la température ont été données par un modèle statistique de Weillbull [30, 31]. D'après Arruda et Boyce[32], l'écoulement plastique doit être exprimé en termes de cisaillement. Dans la version de Richeton et ces co-auteurs[33], certaines corrections ont été apportées sur la base de la relation de Von Mises, mais également en tenant compte de l'effet de la pression hydrostatique. L'écoulement plastique est généralement exprimé en termes de cisaillement. Le taux d'écoulement plastique en cisaillement est donc exprimé comme suit :

$$\dot{\gamma}^P = \dot{\gamma}_0 \text{Exp} \left(-\frac{\Delta H}{k\theta} \right) \text{Sinh}^n \left(\frac{(\tau - t_i) V}{2k\theta} \right) \quad (4.11)$$

où $\dot{\gamma}_0$ désigne la constante pré-exponentiel du taux de cisaillement, ΔH l'énergie d'activation rattachée à la relaxation secondaire, V le volume d'activation effectif, τ la contrainte de cisaillement équivalente effective et t_i la contrainte interne. Les paramètres du modèle ont été identifiés à partir de nos résultats expérimentaux[26, 27].

4.2.2.1.1 Prise en compte de l'auto-échauffement

Etant donné qu'à grande vitesse de déformation la déformation du polymère génère de la chaleur, nous avons choisi de prendre en compte ce phénomène d'auto-échauffement en utilisant l'équation classique du bilan énergétique :

$$\rho(\theta) \cdot C_p(\theta) \cdot \dot{\theta} - \text{div}(\Gamma(\theta) \cdot \text{grad}(\theta)) = \dot{q} \quad (4.12)$$

où $\rho(\theta)$ représente la densité, $C_p(\theta)$ la chaleur spécifique, $\Gamma(\theta)$ la conductivité thermique et \dot{q} le flux de chaleur dû uniquement à la déformation plastique. Comme Richeton[33], dans ce travail, l'effet de la conductivité thermique est négligé car on ne

simulera que la réponse mécanique. Compte tenu de toutes ces hypothèses, le bilan énergétique résultant peut-être exprimé par l'équation 4.13:

$$\theta^g = \frac{\tau \cdot \gamma^p}{\rho(\theta) C_p(\theta)} \quad (4.13)$$

4.2.2.1.2 Durcissement

Le durcissement par orientation des chaînes macromoléculaires dans la direction de la sollicitation, a été pris en compte à l'aide du modèle à 8 chaînes proposé par Arruda et Boyce [34].

$$B_i = \frac{nk\theta}{3} \sqrt{N} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda_i^{p^2} - \frac{1}{3} I_1}{\lambda_{chain}} \quad (4.14)$$

où B_i est la valeur principale du tenseur de contrainte de Cauchy, l'indice $i = 1,2,3$ désigne l'une des trois valeurs principales de l'étirement du vecteur de Cauchy gauche V^p . L'indice p désigne la partie plastique. I_1 représente le premier invariant de V^p , λ_{chain} l'étirement équivalent auquel est soumis chaque chaîne dans le réseau de huit chaînes et \sqrt{N} l'extensibilité limite du réseau, c'est-à-dire l'étirement de verrouillage.

La fonction de Langevin est définie par l'équation :

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y} = x \quad (4.15)$$

Tous les détails concernant la détermination des paramètres ont été présentés dans nos précédents travaux[30]. Le tableau 3 récapitule tous les paramètres utilisés pour construire les courbes contrainte-déformation du Pure_PMMA et du Shieldup. Les prédictions du modèle sont en accord avec les données expérimentales, sauf pour les grandes déformations. L'écart entre les résultats expérimentaux et la prédiction du modèle est principalement dû à la présence de mécanismes d'endommagement provenant de la présence de nano-nodules d'élastomère, que le modèle actuel ne prend pas en compte.

Tableau 4.2: Paramètres du modèle

Paramètre	Pure_PMMA	Shieldup
Elasticité :module d'Young		
$\dot{\epsilon}^{ref}$ (s ⁻¹)	2 (≈ 50Hz)	2 (≈ 50Hz)
E_1^{ref} (MPa)	2800	4000
E_2^{ref} (MPa)	2300	1650
E_3^{ref} (MPa)	20	18.5
T_β^{ref} (K)	365	273
T_g^{ref} (K)	418	419
T_f^{ref} (K)	493	495
m_1	7	5
m_2	31	51
m_3	61	17
ΔH_β (J/mol)	100658	102,530
s	0,087	0,087
c_1^g	29	29
c_2^g (°C)	94	94
Contrainte seuil		
ΔH_β (J/mol)	100658	92000
n	0,73	0,73
V (m ³)	9,5E-27	9,5E-27
$\sigma_i(0)$ (MPa)	210	205
ϵ_0 (s ⁻¹)	1,6E+12	2,7E+12
m (MPa/°K)	0,538	0,538
Adoucissement		
τ_{ps} / τ_i	0,3	0,3
h [MPa/°K]	1,4	1,4
Durcissement		
$C_R(0)$ [MPa]	91,15	91,15
a [MPa/K]	0,226	0.226
$N(0)$	1,515	1,515
b [1/K]	0,0025	0,0025

Comme le montre la figure 4.25, les prédictions du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux, excepté pour les grandes déformations.

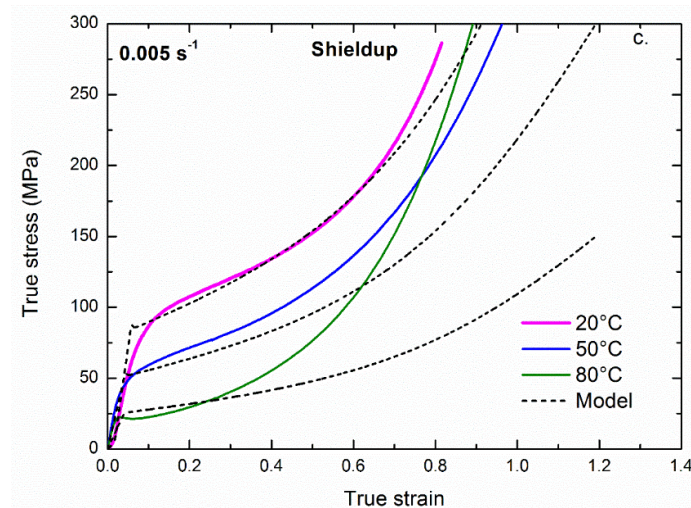


Figure 4.25: Validation du modèle pour le Shieldup à une température et une vitesse de déformation données.

Après avoir modélisé le comportement du PMMA et du Shieldup, nous avons procédé aux essais de validation de ce matériau au moyen d'un canon à gaz. Sa limite ballistique ainsi que sa dissipation d'énergie, ont été comparées à celles des trois autres cibles, à savoir, le pure_PMMA (CN), PMMA impact (CI) et le PC. Une première approche de simulation numérique du processus de perforation a ensuite été proposée.

4.2.3 Résultats d'impact balistique

Comme mentionné précédemment, les essais de perforation ont été effectués en utilisant un projectile conique pour deux épaisseurs de cible, 4 mm et 10 mm. Une large plage de vitesses d'impact, allant de 8 à 161 m/s, a été considérée pour la définition des courbes balistiques. Tout d'abord, des cibles de 4 mm de tous les polymères amorphes (CI, CN, PC et Shieldup) ont été testés ; les vitesses initiales et résiduelles, ainsi que l'historique de la force ont été mesurés au cours de ces essais. Les courbes balistiques (figure 4.26) ont ensuite été construites grâce aux mesures de vitesses résiduelles pour chaque polymère. Les courbes balistiques ont été ajustées à l'aide des modèles Recht et Ipson[35]. Les modes de défaillance de chaque polymère ont été également illustrés à la figure 4.26. Il a été observé que les cibles CN et CI arboraient des limites balistiques très basses comparativement aux cibles PC et Shieldup. Comparée aux cibles CI et CN

de 4mm, la limite balistique des cibles ShieldUp et PC sont respectivement deux fois supérieure et quatre fois plus importante. De plus, les cibles CN et CI sont fragiles et ne résistent pas aux vitesses d'impact au-dessus de 20 m/s. Des quatre polymères testés le PC est celui qui présente les meilleures performances balistiques.

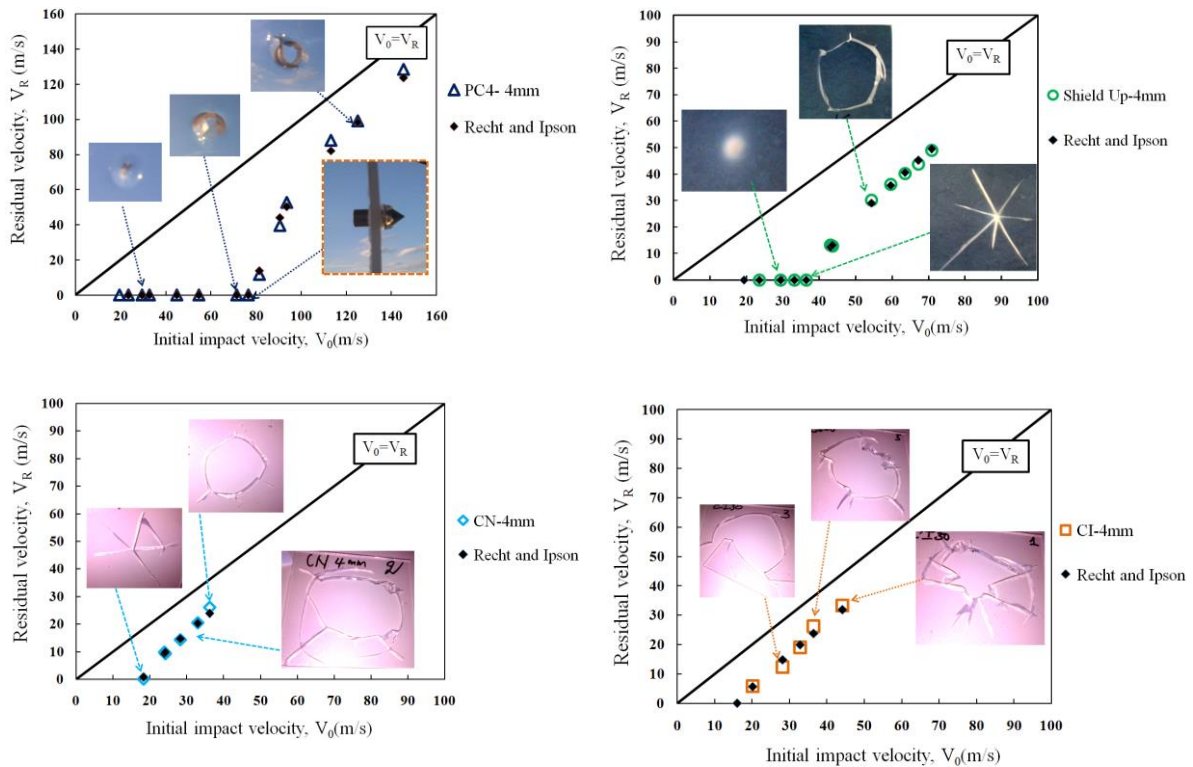


Figure 4.26: Courbes balistiques des quatre polymères testés: (a) PC, (b) Shieldup, (c) CN, (d) CI

Le mode de défaillance des cibles en PC peut être décrit en utilisant trois phases d'endommagement, à savoir ; aucune perforation, perforation critique et perforation complète. La phase "pas de perforation" signifie que le projectile manque d'énergie cinétique suffisante pour traverser la cible et rebondit. La phase "Perforation critique" indique que le projectile a suffisamment d'énergie cinétique pour perforer la cible, mais pas assez pour atteindre la cible. Une perforation complète de la cible polymère, dans ce cas, le projectile est resté coincé dans la plaque polymère, ce qui signifie que la vitesse d'impact initiale est très proche de la limite balistique de la cible. La troisième phase "perforation complète" signifie que le projectile a un excès d'énergie cinétique, il peut perforer facilement la cible et la traverser avec une vitesse résiduelle non nulle.

Les résultats de la figure 4.26 montrent que l'utilisation d'un projectile conique pour perforer des cibles de PC entraîne l'apparition d'un mode de défaillance par pétale. Lorsque le projectile perce la cible, un nombre moyen de trois pétales $N = 3$ est formé et la déformation plastique est localisée aux extrémités des pétales sans éjection du bouchon. La phase de "perforation critique" illustrée à la figure 4.26 montre que le projectile ayant une vitesse d'impact initiale de 80,5 m/s, est resté encastré dans la cible. Dans ce cas, la vitesse d'impact initiale définit la limite balistique des cibles en PC de 4 mm.

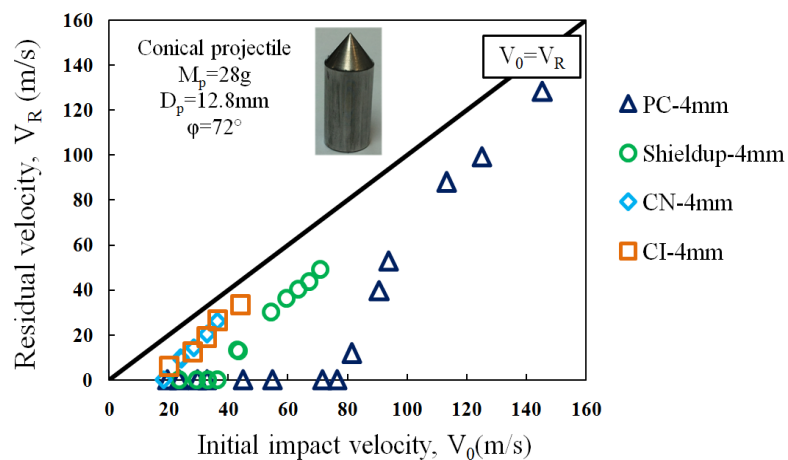


Figure 4.26: Courbes balistiques des quatre polymères testés

L'énergie dissipée lors de la perforation des cibles polymères peut être calculée à partir des vitesses initiales et résiduelles au moyen de l'expression suivante :

$$W = \frac{1}{2} m_p (V_0^2 - V_R^2) \quad (4.16)$$

où m_p représente la masse du projectile. Comme le montre la figure 4.27 (a), l'énergie moyenne absorbée par les cibles CI et CN n'est que de 12 J. Pour les cibles Shieldup, la dissipation d'énergie augmente avec la vitesse d'impact et atteint 38 J à 71 m/s. Cependant, l'énergie dissipée par les cibles en PC est de 70 J à cette même vitesse d'impact initiale et diminue légèrement pour des vitesses plus élevées. Cela est dû au fait que le seuil d'énergie de saturation est atteint lorsque $V_0 = 90$ m/s. Ainsi, le PC et

le Shieldup ont une meilleure performance balistique et une dissipation d'énergie plus élevée que celles des cibles CI et CN.

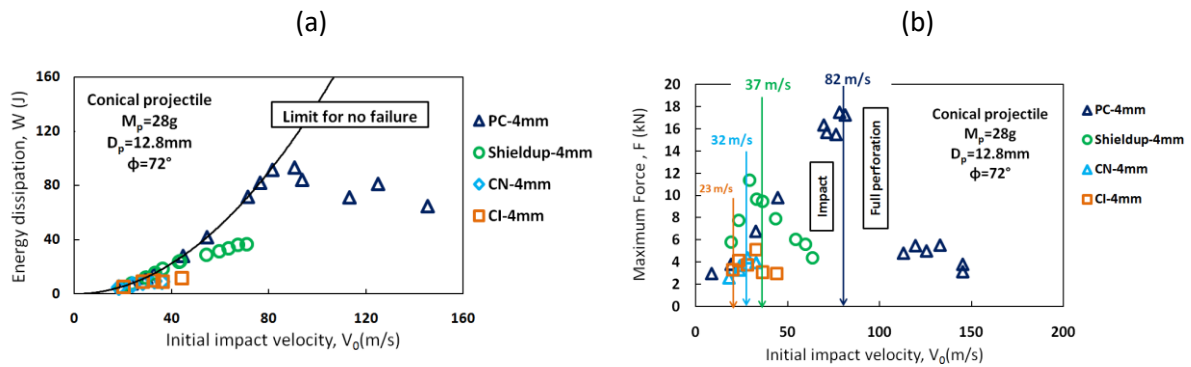


Figure 4.27: Energie dissipée (a) et force maximale (b) des cibles polymères de 4 mm d'épaisseur.

La force en fonction du temps $F(t)$, a été mesurée lors des essais d'impact balistique menés sur les quatre polymères amorphes. Dans les faits, la force mesurée par les capteurs inclut la force due aux effets d'inertie. La force due aux effets d'inertie est toujours la même que celle imposée, seule la force de contact change d'un matériau à l'autre [36]. Afin d'étudier l'influence du comportement du matériau sur la réponse dynamique des capteurs de mesure de force, le même projectile conique est utilisé pour tester une large plage de vitesses d'impact initiales allant de 8 à 161 m/s. La Figure 4.27 (b) montre l'évolution de la force de résistance en fonction de la vitesse d'impact incidente. Les données expérimentales représentent la valeur maximale des forces mesurées pour chaque vitesse d'impact initiale. La force maximale mesurée sur les cibles CI et CN est inférieure à 6 kN. Pour les cibles Shieldup et PC, la force de résistance mesurée en fonction de la vitesse d'impact initiale présente une tendance linéaire, pour les vitesses inférieures à la limite balistique. Dans cette zone, la mesure de la force dépend principalement des propriétés mécaniques du matériau impacté. En effet, il a été observé que les forces maximales mesurées sur les cibles CI, CN, Shieldup et PC sont respectivement de 5, 4, 12 et 17 kN. Par conséquent, ces résultats montrent que la force mesurée augmente avec l'absorption d'énergie de la cible et la résistance du matériau. Matadi Boumbimba et al.[26] ont étudié l'impact à basse vitesse des cibles PC et Shieldup pour une large plage de températures et ont montré que la

force d'impact la plus élevée était mesurée sur le matériau le plus ductile (le PC). Pour les vitesses d'impact initiales dépassant la limite balistique, les forces de résistance mesurées diminuent en raison du processus de perforation et des mécanismes d'endommagement qui se produisent à des vitesses d'impact plus élevées.

Pour les cibles Shieldup et PC, la force maximale est respectivement trois et cinq fois supérieure à celle mesurée sur les cibles CI et CN. Par conséquent, les études d'impact balistique effectuées sur des cibles de 10 mm n'ont été menées que sur des cibles en PC et en Shieldup. Une série d'expériences d'impact balistique a été réalisée avec des cibles PC et Shieldup d'une épaisseur supplémentaire de 10 mm et utilisant le même projectile conique à différentes vitesses d'impact. Les courbes balistiques des cibles de 4 et 10 mm pour chaque matériau sont illustrées à la figure 4.28. Lorsque l'épaisseur passe de 4mm à 10 mm, la limite balistique augmente de 80 à 154 m/s et de 38 à 90 m/s, respectivement pour le PC et le Shieldup. Nous pouvons noter que l'augmentation est proportionnellement plus élevée pour le Shieldup que pour PC.

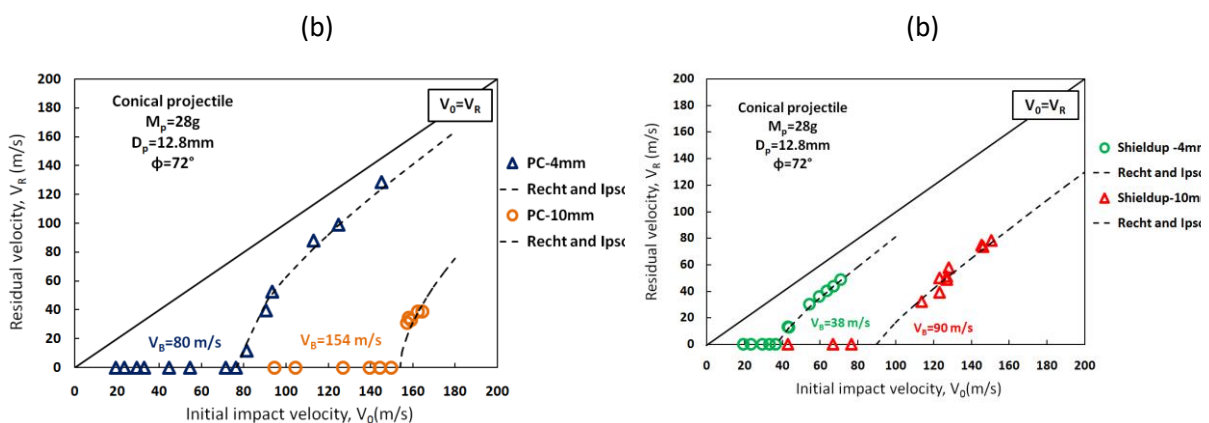


Figure 4.28. Courbes balistique du PC et du Shieldup pour des épaisseurs respectives de 4 et 10mm: (a) PC, (b) Shieldup.

Le rapport entre les deux épaisseurs est de 40%. Pour les plaques Shieldup et PC, il a été constaté que le rapport des limites balistiques V_{B4mm}/V_{B10mm} est respectivement égal à 52% et 43%. En conséquence, l'augmentation d'épaisseur permet d'améliorer les performances balistiques du matériau. L'augmentation de la limite balistique des cibles Shieldup semble être significative grâce à l'augmentation de l'épaisseur. Pour les cibles en PC, le rapport d'épaisseur est à peu près égal au rapport des limites balistiques. Les essais d'impact balistiques menées sur une troisième épaisseur

pourraient permettre de déterminer la dépendance de la limite balistique en fonction de l'épaisseur de la cible.

Il a également été observé que pour les plaques en PC, le taux de dissipation d'énergie moyen $W_{4\text{mm}}/W_{10\text{mm}}$ est quasi constant et égal à 21%. Ce ratio est loin du ratio des épaisseurs des cibles qui est égal à 40%. Cela montre qu'il n'y a pas de relation entre l'épaisseur et la dissipation d'énergie de la cible lors de l'impact et de la perforation. Lors des essais d'impact balistique, la vitesse d'impact la plus élevée réalisée avec un projectile conique de 28 g est d'environ 161 m / s. Comme le comportement mécanique de la cible dépend de la vitesse de déformation, des vitesses d'impact initiales plus élevées peuvent induire une variation de la dissipation d'énergie de la cible pendant le processus de perforation. C'est le cas des cibles en Shieldup. En effet, l'énergie absorbée par les cibles de 4 et 10 mm augmente avec la vitesse d'impact. Par exemple, pour une cible en Shieldup de 10 mm, la majeure partie de la dissipation d'énergie est due à la déformation plastique induite par la phase élastomère. La grande capacité du PC à se déformer plastiquement permet d'avoir un bon taux de dissipation d'énergie par rapport à la dissipation d'énergie dans les plaques en Shieldup. Pour une vitesse d'impact initiale inférieure à 170 m/s, la dissipation d'énergie dans les plaques en PC correspond à environ 350 J, contre moins de 250 J dans le cas du Shieldup. Ainsi, pour une même épaisseur de la cible (10 mm), les plaques PC permettent d'obtenir un gain de dissipation d'énergie supérieur à 100 J par rapport au Shieldup.

L'amélioration des propriétés à l'impact du Shieldup est principalement due à la présence des nodules d'élastomère greffés sur la matrice PMMA et dispersés de manière homogène à l'échelle nanométrique. Cette phase empêche l'apparition de fissures et offre une grande résistance à la propagation des fissures. Dans une étude précédente [37] portant sur l'impact basse vitesse des stratifiés fibres de verre / époxy modifiée par des nano-nodules d'élastomère, il a été observé que l'ajout des nano-nodules d'élastomère dans la matrice époxy entraînait l'amélioration des propriétés à l'impact. Les nano-nodules d'élastomère ont la capacité de limiter le front de fissure et d'interagir avec la zone plastique en supprimant la coalescence des microfissures et des vides [38]. Par conséquent, l'endommagement caractéristique de ce matériau est la

cavitation des micelles de nano-nodules d'élastomère [39]. En effet toutes les plaques de Shieldup observées après les essais d'impact présentent une tache opaque blanche, caractéristique de l'endommagement par cavitation. Cette cavitation peut induire une bande de cisaillement dans la matrice qui dépend fortement de l'épaisseur de la cible impactée. Outre le PC, de nombreuses études dans la littérature ont montré que, pour améliorer la performance au choc du PMMA, on utilise usuellement la méthode classique de mélange ou de copolymérisation avec des nodules d'élastomère, bien que cela conduise à une diminution de la rigidité et de la résistance [40]. Dans le cas de l'EVA/PMMA, certains auteurs ont mis en évidence une augmentation de la résistance au choc d'environ quatre fois avec l'ajout de 10% en masse de nodules d'élastomère de type EVA. Selon les travaux de Wu et al. [40], les particules d'élastomère EVA peuvent renforcer le PMMA en modifiant les mécanismes d'endommagement. Dans le présent travail, nous avons observé que changer les cibles polymères de PMMA impact (CI) ou de pur PMMA (CN) en Shieldup permet d'obtenir une augmentation d'environ 400% de la force de résistance maximale et de plus de 200% de la limite balistique.

Bien que le Shieldup ait des propriétés d'impact inférieures à celles du PC, il reste nettement plus résistant que le PMMA impact et d'autres nano-composites à base de PMMA. De plus, cette amélioration garantit la conservation des autres propriétés physiques souhaitables du PMMA, telles que la transparence optique, la résistance aux UV, la stabilité thermique et la température de transition vitreuse, avec une diminution relative du module d'élasticité.

4.2.4 Simulation numérique

Afin de valider notre modèle, nous avons entrepris très récemment de procéder à la simulation de l'essai de perforation, afin de reproduire les courbes balistiques du PMMA et du Shieldup. Ce travail est en cours et nous ne pouvons à ce stade, ne présenter que des résultats préliminaires. En première approche, nous avons choisi le modèle empirique de Nasraoui[41], plus facile à implémenter sous forme de sous-programme VUMAT. Le modèle de Nasraoui[41] est un modèle de comportement phénoménologique basé sur le modèle de G'sell et Jonas[42]. Ce modèle décrit le

comportement élasto-viscoplastique du PMMA au moyen de la combinaison de la formulation additive et multiplicative suivante :

$$\sigma(\varepsilon, \dot{\varepsilon}, T) = \left(1 - \frac{T}{T_g}\right) (1 - \exp(-w \varepsilon)) \left[\sigma_1 \exp(-b \varepsilon) \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{01}}\right)^{m_1} + \sigma_2 \exp\left(\left(h_0 + h_1 \frac{T - T_{ref}}{T_{ref}}\right) (\varepsilon^2)\right) \left(1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{02}}\right)^{-1}\right)^{-m_2} \right] \quad (4.17)$$

où T et T_g sont respectivement la température absolue et la température de transition vitreuse. T_{ref} représente la température de référence, ε est la déformation, ε̇ la vitesse de déformation, ε̇₀₁ et ε̇₀₂ les vitesses de déformation de référence. Les paramètres w, b, h₀, h₁, m₁, m₂, σ₁ et σ₂ sont les paramètres du matériau.

Les simulations ont été réalisées à l'aide du code de calcul Abaqus Explicit. Le modèle de maillage utilisé est un modèle 3D basé sur les travaux de Kpenyigba[43]. La plaque a été modélisée comme un corps déformable dont le comportement est décrit par la loi de Nasraoui[41]. Les conditions aux limites aux bords de la plaque sont représentées par l'encastrement. Le projectile est considéré comme un corps rigide non déformable avec un point de référence pour l'affectation de la masse et de la vitesse. Le contact projectile-plaque est modélisé en utilisant la méthode de pénalisation avec une formulation de glissement réduit. Un coefficient de frottement constant μ = 0.2 a été appliqué entre le projectile et la plaque. La plaque est modélisée avec une partition intérieure circulaire dont le diamètre est le double du diamètre du projectile. Cette zone centrale correspond à la zone d'impact du projectile et a été maillée avec des éléments linéaires à 8 nœuds à intégration réduite avec contrôle de mode sablier(C3D8R). La partie extérieure a été maillée avec des éléments linéaires à 8 nœuds à mode incompatible (C3D8I).

Les deux critères de rupture disponibles dans Abaqus Explicit ont été discutés : la valeur de rupture en traction et la rupture ductile avec évolution des dommages. Les critères de rupture peuvent être appliqués séparément ou combinés sans nécessiter de sous-programme utilisateur. Enfin, le critère d'initiation des dommages a été sélectionné et des valeurs ont été ajustées afin de reproduire le comportement expérimental. La figure 4.29 présente la distribution du champ de température ainsi que les déformations plastiques équivalentes pour deux épaisseurs d'éprouvette et

pour une vitesse d'impact initiale de 90 m/s. La simulation proposée décrit bien l'évolution de l'endommagement observé au cours des essais.

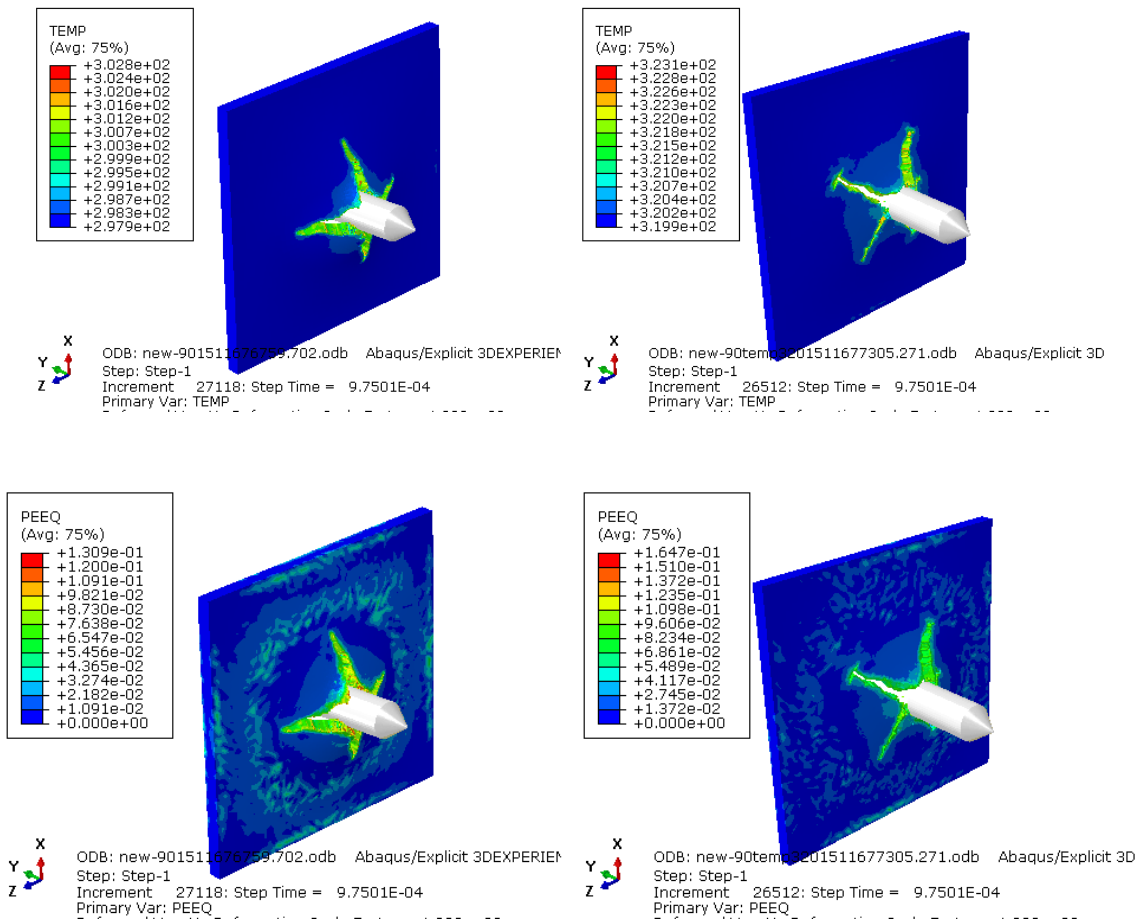


Figure 4.29 : Simulation numérique de la perforation

4.2.5 Conclusions

Dans cette étude il a été montré que l'ajout de 10% de nodules d'élastomère nanostructurés entraîne une amélioration significative de la résistance aux chocs, sans modification de la température de transition vitreuse et une légère diminution de la rigidité. Ce nouveau PMMA résistant aux chocs arbore des bonnes propriétés de résistance aux UV, aux solvants et aux chocs, une luminosité supérieure de 50% par rapport au verre et une bonne stabilité thermique. Il a également été démontré que lorsque l'épaisseur du matériau augmente, la limite balistique augmente pour atteindre les valeurs les plus élevées. L'amélioration qui en résulte semble être plus

importante pour le Shieldup que pour le Polycarbonate (PC). Dans nos travaux futurs, nous envisageons d'étudier l'effet du degré de réticulation sur la tenue à l'impact du Shieldup. La réticulation a pour but de promouvoir la rigidité et la résistance aux chocs. Nous envisageons également de modéliser leurs propriétés mécaniques sur la base d'approches statistiques basées sur les fonctions de probabilités.

4.3 Etude du comportement mécanique de composites à base de polymères biosourcés

4.3.1 Contexte de l'étude

De nos jours, l'utilisation de matières premières d'origine biologique et renouvelable est largement envisagée car elle offre la valeur intrinsèque d'une empreinte carbone réduite et d'une analyse du cycle de vie améliorée, en accord avec un développement durable. Ainsi, les polymères dotés de nouvelles architectures macromoléculaires sont de plus en plus souvent obtenus à partir de la biomasse par le biais de différents processus chimiques et/ou biochimiques[44]. Ces matériaux biosourcés dotés d'architectures chimiques contrôlées représentent une bonne alternative aux matières premières chimiques classiques et à base de fossiles. Les polyuréthanes thermoplastiques (TPU) et les polyamides (DAPA) obtenus à partir d'acide gras d'origine végétale sont de bons candidats. Notre groupe a récemment démontré que le TPU et le DAPA pouvaient être élaborés à partir de dimères d'acides gras [45, 46]. Les TPU sont des élastomères thermoplastiques formés de segments durs (HS) reliés entre eux par des liaisons hydrogène intermoléculaires qui agissent comme une réticulation physique, associée à des segments souples (SS) contribuant au comportement de l'élastomère. HS et SS sont organisés en domaines ou microphases séparés avec le comportement correspondant d'un élastomère thermoplastique[47]. Par rapport au TPU, le DAPA présente un comportement classique d'un thermoplastique semi-cristallin. Cependant, les DAPA sont plus flexibles que la plupart des polyamides conventionnels[48]. Bien que l'utilisation de TPU ou de DAPA

seul suscite un intérêt croissant, leurs applications sont encore limitées en raison de leurs propriétés thermiques et mécaniques limitées.

Des travaux récents sur les mélanges TPU/DAPA a montré le grand intérêt de cette association [49]. Les viscosités apparentes de chaque polymère ont des valeurs proches permettant une bonne dispersion de chaque phase et conduisant à des matériaux isotropes. Différentes morphologies peuvent être obtenues selon le rapport DAPA/TPU. Cependant, les propriétés mécaniques finales de ces mélanges doivent encore être améliorées, par exemple, par addition de charges telles que le carbonate de calcium (CaCO₃), ou le talc.

Le but de cette étude était d'élaborer de nouveaux microcomposites biosourcés avec différents ratios TPU/DAPA et du talc ou du CaCO₃ en tant que charges. Différentes compositions ont été élaborées. Les effets de la forme, du rapport hauteur/largeur et de la teneur en charge sur la morphologie et les propriétés mécaniques des composites finaux ont été étudiés. Des modèles micromécaniques basés sur un composite à deux phases, comprenant les modèles de Mori-Tanaka[50] et de Davies[51], ont été utilisés pour prédire les propriétés élastiques des composites, puis comparés aux données expérimentales.

4.3.2 Partie expérimentale

4.3.2.1 Matériaux et procédés

Le polyester polyol d'origine biologique utilisé dans cette étude a été gracieusement fourni par Oleon (France). Le polyol est à base d'acides gras dimériques de l'huile de colza, d'une pureté supérieure à 98%, d'un indice d'hydroxyle de 33 mg (g KOH) ⁻¹ et d'une masse molaire d'environ 3300 g.mol⁻¹. Le 4,4'-diphénylméthane di-isocyanate (MDI) a été fourni par Brenntag (France) et le butanediol-1,4 (BDO) a été acheté chez Sigma Aldrich (France). Le DAPA a été fourni par ARKEMA (France), sous le nom de Platamid HX. Le DAPA est un polymère semi-cristallin présentant une transition vitreuse (T_g) à 6 ° C et une température de fusion (T_m) de 120 ° C. Le talc naturel à facteur de forme élevé utilisé (HAR) a été fourni par Imerys Talc (France). Les particules HAR ont été obtenues par délamination du talc naturel grossier conduisant

à des particules micrométriques (figure 4.30.b). La taille moyenne des particules HAR d_{50} déterminée par diffraction laser est d'environ $10\ \mu\text{m}$ avec une surface spécifique de $19,5\ \text{m}^2$. Omya (France) a fourni un carbonate de calcium enrobé d'acides gras, désigné ici par BLH, avec une taille de particule moyenne d_{50} de $6,5\ \mu\text{m}$ et une surface spécifique de $1,3\ \text{m}^2$.g (figure 4.30.a). Le phénol, le 1,2-dichlorobenzène et le diméthylformamide ont été utilisés sans autre purification.

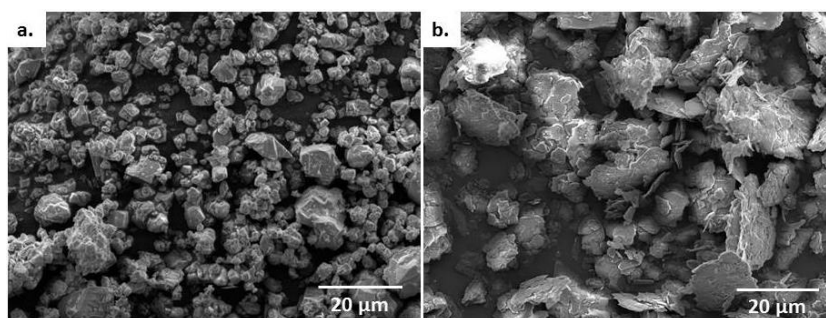


Figure 4.30: Images MEB de: (a.) BLH et (b.) HAR

4.3.2.2 Préparation des composites

Les composites ont été préparés à l'aide d'un mélangeur interne (Haake, Rheomix 600p) à une température de $150\ ^\circ\text{C}$ et à une vitesse de $80\ \text{tr}/\text{min}$ pendant $8\ \text{min}$. Les rapports pondéraux (% en masse / % en masse) des systèmes TPU/DAPA étaient respectivement de $80/20$, $50/50$ et $20/80$. Tous les composites présentent les désignations correspondantes : TPU/DAPA (X / Y) _charge Z, où X / Y est égal au rapport pondéral TPU/DAPA. La charge peut être HAR ou BLH et Z peut être égal à 5, 10 ou 15, correspondant au rapport pondéral de la charge. Un exemple peut être «TPU/DAPA (80/20) _HAR 10» correspondant à un composite dans lequel le rapport pondéral du système TPU/DAPA est $80/20$ et sa teneur en HAR de 10% en masse.

4.3.2.3 Propriétés thermiques et physiques

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c), de fusion (T_m) et les enthalpies associées obtenues par DSC sur les composites TPU/DAPA ont montré que la T_m associée à la phase DAPA restent constantes lorsque la BLH est ajouté. Ceci est en accord avec les observations précédentes de Moussa et al sur des systèmes à base de carbonate de calcium[52]. Cependant, lorsque BLH est ajouté aux systèmes

TPU/DAPA (80/20), la température de cristallisation augmente de 10 ° C et de 11 ° C pour les composites contenant respectivement 5 et 15% de BLH. Aucune variation significative n'est constatée pour les deux autres ratios TPU/DAPA.

Dans le cas des composites à base de HAR, les résultats des analyses thermiques ne montrent aucun impact sur les transitions vitreuses des phases SS et TPAP de la phase DAPA, ni sur la T_m . La T_c se produit à une température plus élevée que le mélange net. Des tendances similaires ont été observées par Yousfi et al. avec du talc naturel ajouté au mélange PP/PA6[53]. L'ajout de microparticules HAR a également entraîné la disparition du pic la cristallisation à froid. Cela peut être lié à la vitesse de cristallisation de la phase DAPA, comme le montrent également Yousfi et al.[53]. Le taux de cristallinité des composites TPU/DAPA (80/20) est réduite par rapport au mélange correspondant, bien qu'il soit supérieur à celui des systèmes équivalents basés sur le BLH.

4.3.2.4 Propriétés mécaniques

Les courbes contrainte-déformation des composites TPU/DAPA_HAR sont présentées à la figure 4.31. Comme observé, les courbes de contrainte-déformation de TPU/DAPA_HAR peuvent être sub-divisées en différentes zones, en fonction de la concentration de DAPA dans la matrice TPU/DAPA. À faible concentration en DAPA, deux étapes peuvent être observées, à savoir, un domaine d'élasticité linéaire initiale suivie d'une transition non linéaire vers une limite d'élasticité, typique du comportement des élastomères. Lorsque la concentration en DAPA augmente, il est possible de distinguer quatre zones : comportement élastique linéaire, une transition non linéaire jusqu'à la contrainte au seuil d'écoulement, l'adoucissement et le durcissement, ce comportement est typique des polymères semi-cristallins. Il a été observé que, pour tous les mélanges de TPU/DAPA, la valeur du module d'Young augmente avec la concentration en DAPA, en raison de son module plus élevé comparativement au TPU. Dans le même temps, le module d'Young augmente lorsque la concentration en HAR augmente. La meilleure amélioration est observée pour les systèmes TPU_DAPA (20/80) _HAR. Pour ces mélanges, les images au MEB ont

montré que les particules HAR étaient principalement localisées dans la phase DAPA. C'est ce qui permet d'améliorer le pouvoir de renforcement de la charge HAR dans le mélange. De plus, il a également été constaté que le taux de cristallinité de la phase DAPA augmente avec l'ajout de charge HAR. Cette amélioration permet également d'expliquer la rigidité plus accrue des systèmes TPU_DAPA (20/80) _HAR [54]. La limite d'élasticité augmente également avec l'ajout de charge HAR, en particulier lorsque la teneur en DAPA est élevée.

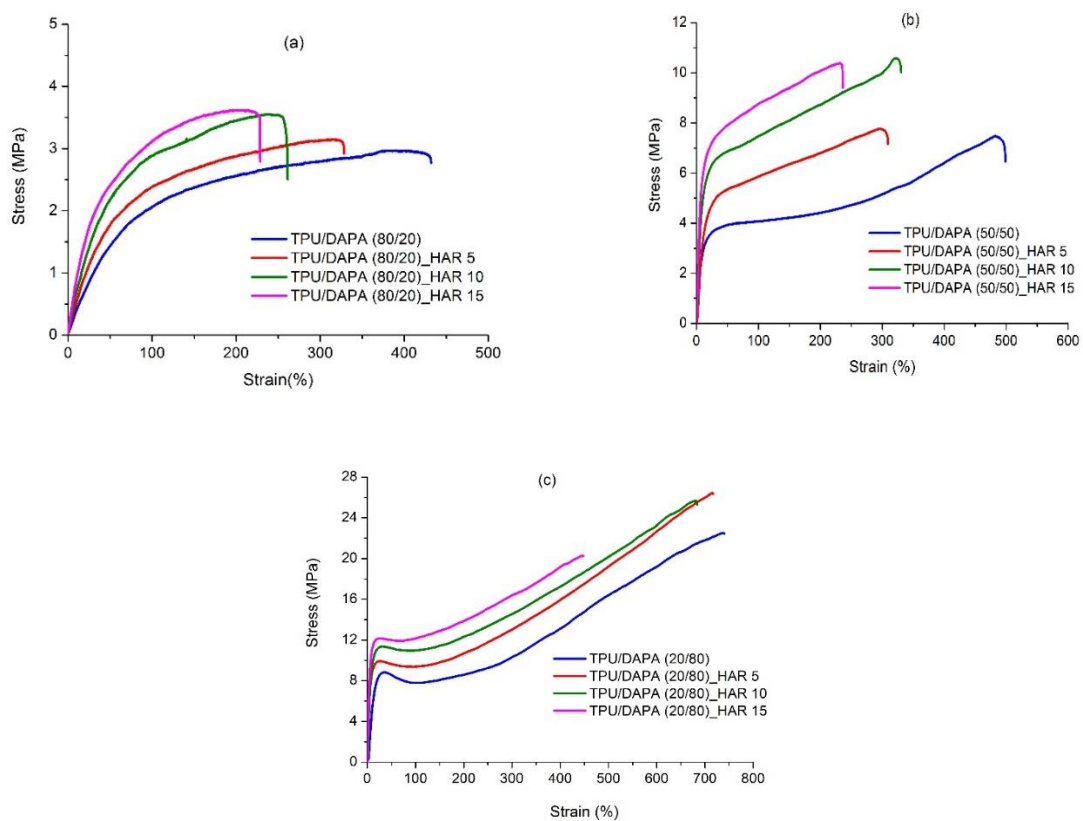


Figure 4.31: courbes contrainte-déformation, des composites TPU/DAPA_HAR, (a) TPU/DAPA (80/20)_HAR, (b) TPU/DAPA (50/50)_HAR, (c) TPU/DAPA (20/80)_HAR

4.3.2.5 Mécanisme de déformation

Les observations au MEB effectuées sur les échantillons rompus lors des essais de traction, donnent quelques détails sur les mécanismes de déformation de ces composites. Les images MEB des composites TPU/DAPA (80/20) _BLH et TPU/DAPA (20/80) _BLH sont présentées à la figure 4.32. Le cliché MEB du

composite TPU/DAPA (80/20) _BLH (figure 4.32.a) révèle une surface rugueuse, où on peut clairement remarquer que les particules de BLH sont complètement dissociées de la matrice TPU/DAPA (80/20). L'image MEB révèle également la présence de vides, caractéristiques d'une déformation par cavitation. Pour ce matériau, le premier mécanisme de déformation semble être basé sur la décohésion entre la charge et la matrice TPU/DAPA (80/20). Lorsque la contrainte augmente, la phase élastomère TPU se déforme principalement par cavitation.

D'après les mêmes images MEB, les composites TPU/DAPA (80/20) _HAR présentent un faciès de rupture qui peut être associé à une rupture ductile. Comme le montrent les images MEB, le processus de déformation semble être dominé de manière successive par la nucléation, la croissance et la coalescence des micro-vides. Certains micro-vides sont associés à des particules HAR qui apparaissent complètement arrachées de la matrice. La présence de micro-fibrilles, liée à l'étirement de la phase prépondérante TPU, apparaît également sur l'image MEB. La forte décohésion interfaciale entre la particule HAR et la matrice TPU/DAPA (80/20) est révélatrice de l'affinité limitée entre la charge HAR et le TPU. Lorsque la concentration en DAPA augmente (TPU/DAPA (20/80)), le faciès de rupture demeure représentatif d'un matériau ductile. Cependant, l'image MEB (figure 4.32.d) ne montre que quelques micro-vides. L'interface HAR-matrice présente une bien meilleure adhésion que celle BLH-matrice. Dans ce cas, le mécanisme de déformation principal consiste au cisaillement de la matrice. La phase DAPA se déforme visiblement par fibrillation. Pour le système TPU/DAPA (20/80) (figure 4.32.b.), le faciès de rupture est lisse et présente de nombreuses fibrilles ductiles. Aucune particule dissociée n'est observée.

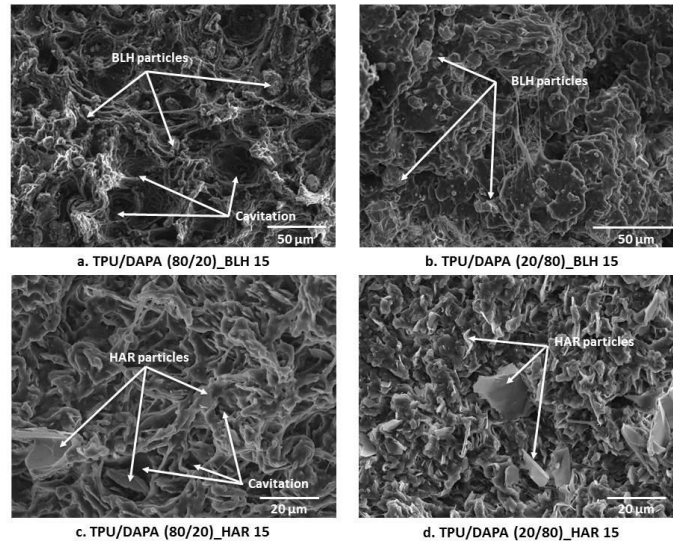


Figure 4.32: Images MEB des mélanges TPU/DAPA (80/20), TPU/DAPA (20/80), renforcés par 15% de BLH ou de HAR

4.3.3 Modélisation des propriétés élastiques effectives

La modélisation de l'effet de l'ajout de la charge sur les propriétés élastiques a été réalisée au moyen d'approches micromécaniques. Ces propriétés effectives peuvent être prédites en utilisant les techniques d'homogénéisation classiques. Le matériau composite est alors supposé être un matériau biphasé, composé d'une matrice isotrope homogène (noté M), renforcée par des inclusions isotropes homogènes (noté I). La matrice TPU et les inclusions DAPA présentent des propriétés élastiques linéaires. Pour un matériau isotrope homogène, le tenseur de rigidité est exprimé par la formulation :

$$C_{ijkl} = 2\mu \left[\left(\frac{\nu}{1-2\nu} \right) \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{1}{2} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \right] \quad (4.18)$$

Où μ et ν représentent respectivement le module de cisaillement et le coefficient de Poisson. Dans notre approche les propriétés effectives des composites ont été déterminées au moyen d'une double homogénéisation. Les propriétés élastiques effectives des systèmes TPU/DAPA ont tout d'abord été déterminées, puis utilisées comme propriétés de la matrice dans les composites TPU/DAPA_HAR et

TPU/DAPA_BLH. Les propriétés élastiques effectives des systèmes TPU/DAPA ont été modélisées à l'aide de diverses approches, telles que les modèles de Voigt, Reuss, Davis et Mori-Tanaka. Le modèle de Voigt résulte d'une approche en déformation dans laquelle la déformation est supposée constante dans toutes les phases du composite et égale à la déformation macroscopique imposée. Le tenseur de rigidité équivalent obtenu est donné par l'expression suivante :

$$C^{Voigt} = C^M + V_f(C^I - C^M) \quad (4.19)$$

où, C^M et C^I représentent respectivement les tenseurs de rigidité de la matrice et de l'inclusion et V_f la fraction volumique des inclusions. Dans l'approche de Reuss, la contrainte est supposée constante dans toutes les phases du composite et égale à la contrainte macroscopique imposée. Le tenseur de souplesse dans ce cas se résume à la formulation suivante :

$$S^{Reuss} = S^M + V_f(S^I - S^M) \quad (4.20)$$

où, S^M et S^I représentent respectivement les tenseurs de souplesse de la matrice et de l'inclusion et V_f , comme mentionné précédemment, la fraction volumique des inclusions.

Dans le modèle de Mori-Tanaka, l'inclusion est supposée être noyée dans une matrice infinie. Le tenseur de rigidité effectif est alors donné par :

$$C^{MT} = C^M + V_f(C^I - C^M)A^{MT}, \quad (4.21)$$

où

$$A^{MT} = A^{Eshelby} [(1 - V_f)I + V_f A^{Eshelby}]^{-1} \quad (4.22)$$

Représente le tenseur de localisation de Mori-Tanaka,

$$A^{Eshelby} = I + S(C^M)^{-1}(C^I - C^M)^{-1} \quad (4.23)$$

et S les tenseurs de localisation et de déformation du quatrième ordre d'Eshelby, qui dépendent des propriétés de la matrice et de la charge et du facteur de forme de la charge. Le dernier modèle utilisé dans cette étude est le modèle Lewis, modèle basé sur une loi de mélange et parfaitement adapté pour prédire les propriétés élastiques

effectives des composites aux morphologies co-continues. Ce modèle est donné par la relation suivante :

$$C^{Davis} = (C^M)^{1/5} (1 - V_f) + (C^I)^{1/5} V_f \quad (4.24)$$

D'après les images MEB, les particules de DAPA sont bien dispersées et apparaissent sous forme sphérique dans la matrice TPU. Dans le cas particulier des inclusions sphériques le tenseur d'Eshelby a pour expression :

$$S_{ijkl} = \frac{5\nu - 1}{15(1 - \nu)} \delta_{ij} \delta_{kl} + \frac{4 - 5\nu}{15(1 - \nu)} (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \quad (4.25)$$

En prenant pour module d'Young $E_{TPU} = 1,5 \text{ MPa}$, $E_{DAPA} = 264,2 \text{ MPa}$, $\nu_{TPU} = 0,43$ et $\nu_{DAPA} = 0,324$, respectivement pour la matrice TPU et les inclusions DAPA, le module élastique et le coefficient de Poisson effectifs du système TPU/DAPA peuvent être prédits (figure 4.33).

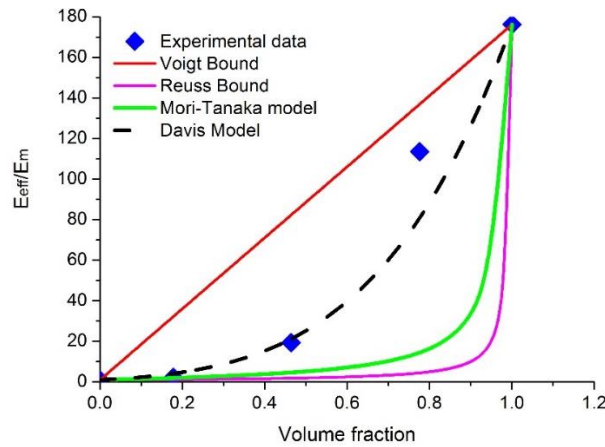


Figure 4.33: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de DAPA, comparaison entre les données expérimentales et les prédictions du modèle

Les différentes prédictions des modèles ont été comparées aux données expérimentales (figure 4.33) obtenues à partir des essais de traction. Comme attendu, les données expérimentales du système TPU/DAPA se situent entre les limites de Voigt et de Reuss. Le modèle de Mori-Tanaka donne de bonnes prévisions pour les faibles fractions volumiques (<0,2). La prédiction du modèle de Davis est en accord avec les données expérimentales.

4.3.3.1 Estimation des propriétés effectives des composites TPU/DAPA_HAR et TPU/DAPA_BLH

Les composites TPU/DAPA_HAR ou TPU/DAPA_BLH ont été considérés comme des matériaux à deux phases, composé d'une matrice TPU/DAPA et d'inclusions HAR ou BLH. Nous avons supposé que tous les matériaux, y compris les inclusions avaient un comportement élastique isotrope. Comme le modèle de Davis est celui qui donne les meilleures prévisions, les valeurs des modules d'Young et des coefficients de Poisson effectifs des mélanges TPU/DAPA, obtenues à partir de ce modèle ont été affectées à la matrice TPU/DAPA. D'après les observations au MEB, les inclusions de HAR sont présentes dans la matrice TPU/DAPA sous forme de charges sphéroïdales, alors que les particules de BLH présentent une forme sphérique. Le module d'Young de la charge HAR $E_{HAR} = 70 \text{ GPa}$ et son coefficient de Poisson $\nu_{HAR} = 0.2$, alors que la charge de BLH a un module d'Young $E_{BLH} = 72 \text{ GPa}$ et un coefficient de Poisson $\nu_{BLH} = 0.2$ [55].

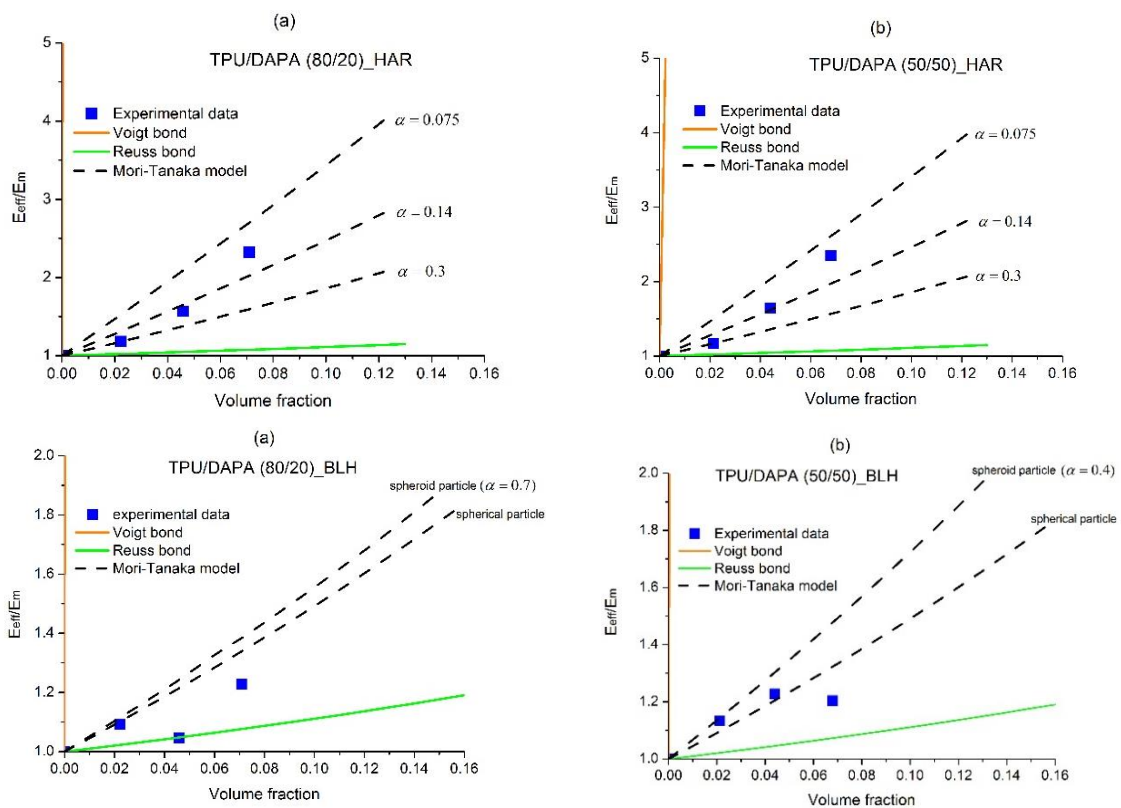


Figure 4.34: Evolution du module d'Young en fonction de la fraction volumique de HAR et de BLH, comparaison entre les données expérimentales et les prédictions du modèle

La figure 4.34 montre les résultats de comparaison entre les modèles de Voigt, Reuss et Mori-Tanaka (pour trois facteurs de forme différents) avec les données expérimentales. Comme prévu, les données expérimentales sont situées entre les limites de Voigt et de Reuss. Pour les mélanges TPU/DAPA (80/20) et TPU/DAPA (50/50), une bonne corrélation entre les prédictions du modèle et les données expérimentales est obtenue pour $\alpha = 0,14$. Avec les charges BLH, les prédictions du modèle de Mori-Tanaka sont en accord avec les données expérimentales pour les composites TPU/DAPA (80/20) _BLH et TPU/DAPA (50/50) _BLH. Lorsque la concentration de DAPA est élevée (TPU/DAPA (20/80) _BLH), le modèle de Mori-Tanaka sous-estime les données expérimentales. Même si le modèle de Mori-Tanaka à deux phases donne de bonnes prédictions, l'utilisation d'un modèle à trois phases (dans lequel une interphase est prise en compte) pourrait permettre de prédire plus finement les propriétés effectives des composites.

4.3.4 Conclusions

Des composites biosourcés préparés avec du TPU, du DAPA et des micro-charges ont été obtenus par mise en œuvre en fondu. Les images MEB ont révélées que les particules minérales étaient bien dispersées dans chaque mélange. Les analyses thermiques ont montré que le taux de cristallinité des composites à base de BLH décroît, probablement en raison d'une restriction de la mobilité des chaînes susceptible d'empêcher la croissance des cristaux. Il a été démontré que les meilleures interactions entre la matrice et les charges sont obtenues pour les systèmes (20/80) TPU/DAPA. Les tests de traction montrent une augmentation du module d'Young et de la limite d'élasticité avec l'ajout de particules HAR et BLH. L'augmentation des propriétés mécaniques est plus élevée pour les composites contenant la charge HAR. Les observations au MEB confirment qu'une bonne affinité est obtenue lorsque la teneur en DAPA est élevée dans la matrice TPU/DAPA. Les modèles à deux phases Mori-Tanaka et Davies donnent de bonnes prévisions des propriétés élastiques. Le modèle de Mori-Tanaka révèle également que le rapport de forme des charges HAR joue un

rôle prédominant dans l'amélioration des propriétés élastiques. Dans nos travaux futurs nous envisageons d'étudier la dégradation du comportement de ces matériaux lorsqu'ils sont soumis à un environnement humide. Notre attention ces prochaines années sera aussi focalisée sur l'étude du comportement des mousses de polyuréthane obtenues à base de polyol biosourcé. L'étude portera sur l'effet de la taille et de la forme des cellules sur le comportement mécanique et thermique des mousses polyuréthane par une approche expérimentale et numérique. Les détails sur cette étude figurent dans la partie 5 de ce manuscrit.

4.4 Composites Elium acrylique modifié copolymères/fibres de verre, caractérisation et modélisation de la tenue à l'impact basse vitesse.

Ce travail a été initié dès mon arrivé à l'école Nationale d'Ingénieurs de Metz, tout d'abord par le stage de master d'Amal Khabouchi et s'est poursuivi par la thèse de Kinvi-Dossou. Cette étude a pour objectif principal l'allègement des structures par utilisation des composites stratifiés à résine thermoplastique. Ceci pour des exigences de recyclage.

4.4.1 Etude expérimentale

4.4.1.1 Présentation des matériaux et mise en œuvre

La résine utilisée dans ce travail est une résine acrylique thermoplastique liquide de faible viscosité (150 cPs) (ELIUM 150), récemment développée par ARKEMA. En plus du monomère acrylique, la résine contient également un agent d'accélération visant à activer le catalyseur peroxyde pour amorcer la polymérisation. Le tissu de fibres de verre ayant servi à la fabrication des composites, est un tissé de type taffetas, fourni par Chomarat. Afin d'améliorer la tenacité de cette résine, des copolymères ayant la capacité de se structurer à l'échelle nanométrique ont été utilisés. Le copolymère tri-bloc acrylique M53, dénommé Nanostrength (figure 4.35a) et fourni par ARKEMA (GRL, France), est un copolymère MAM symétrique (figure 4.35). Les copolymères MAM possèdent un bloc central en poly (acrylate de butyle) et deux blocs latéraux en

poly (méthacrylate de méthyle) conçus pour des formulations époxy telles que l'éther diglycidyle de bisphénol A (DGEBA).

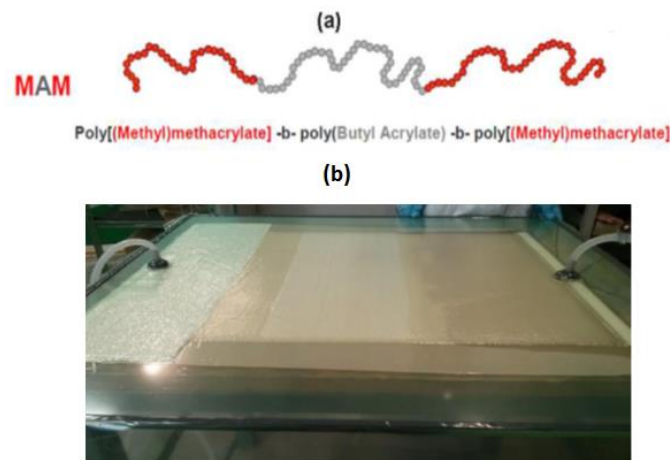


Figure 4.35: (a) structure du modifiant choc utilisé, copolymère tri-blocs acrylique (Nanostrength), (b) procédé d'infusion des plaques composites à base d'acrylique

Les plaques composites ont été élaborées par infusion (figure 4.35b). La résine acrylique contenant un catalyseur, le peroxyde, a d'abord subi un dégazage avant d'être introduite au moyen d'un pot (réservoir) et d'un tuyau (canal d'écoulement de la résine). Le vide établi par une pompe à vide permet à la résine de migrer à travers les tissus de fibres de verre, jusqu'à ce que le tissu supérieur soit complètement imprégné. Pour un composite stratifié contenant les Nanostrength, la résine acrylique a d'abord été mélangée avec les Nanostrength pendant 2 heures à température ambiante, puis après dégazage, elle a été utilisée pour l'infusion des tissus de fibres de verre. Trois concentrations massiques de Nanostrength (5, 10 et 15%), ont respectivement été employées pour les mélanges résine acrylique + Nanostrength/fibres de verre. Les plaques composites préparées sont composées de quatre plis en tissus de fibres de verre taffetas. La concentration massique en fibres de verre dans le composite a été estimée à 65%. Les composites ayant une concentration massique en Nanostrength de 0, 5, 10 et 15% seront nommés respectivement Pure_Acry/GF, Acry_Nano5/GF, Acry_Nano10/GF et Acry_Nano10/GF.

4.4.1.2 Présentation du banc d'essai d'impact basse vitesse

Les essais d'impact ont été réalisés au moyen d'une tour de chute Instron CEAST 9350 (figure 4.36). L'installation, équipée d'une enceinte thermiquement réglable, permet d'effectuer des essais à différentes températures. Pour les essais effectués à basse température, de l'azote liquide a été utilisée pour refroidir l'enceinte. L'impacteur utilisé pour les essais d'impact est un impacteur hémisphérique de 50 mm diamètre et la masse totale, chariot et impacteur compris, est approximativement égale à 5020 g. Les plaques composites, de forme rectangulaire et de dimensions 100 mm x 150 mm x 2 mm, ont été fixées au moyen d'un dispositif de bridage constitué de quatre appuis. Deux lames métalliques placées sur la longueur du système de fixation et sur lesquelles les quatre appuis de serrage se penchent ont été utilisées afin d'empêcher tout mouvement de la plaque pendant l'essai. Le puits de chute est équipé d'un capteur infrarouge, dont la position est réglable au moyen d'un système de mesure. Les données collectées par ce capteur permettent de calculer le déplacement. Un système anti-rebond (figure 4.36) sert à empêcher le rebond de l'impacteur après le premier impact.

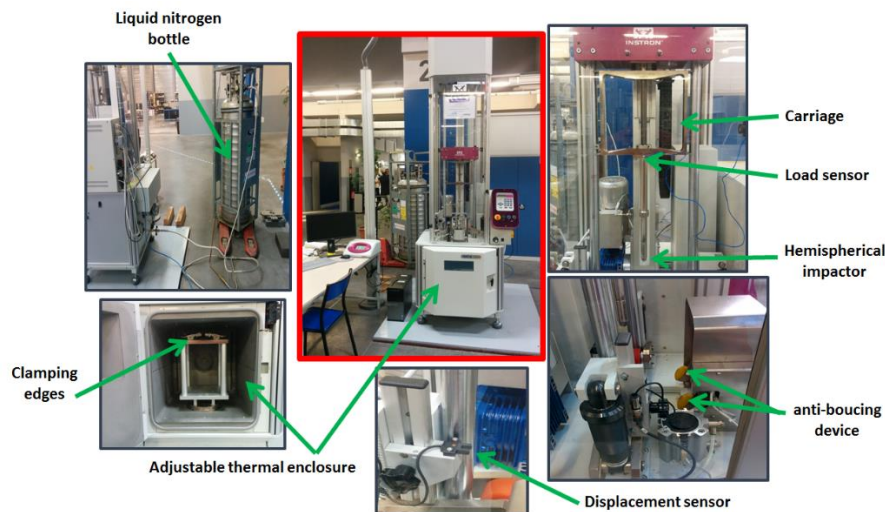


Figure 4.36: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'impact basse vitesse, (Tour de chute Instron CEAST 9350)

Les essais d'impact ont été effectués à des énergies d'impact de 30, 40 et 50 J, ce qui correspond à des vitesses d'impact respectives de 3,5, 4 et 4,5 ms⁻¹, et à trois différentes températures (20, 80 et -80 ° C). Pour les essais effectués à basse température (-80 ° C), de l'azote liquide a été utilisé pour refroidir l'enceinte thermique.

Pour les applications telles que les crash-tests des véhicules, avoir un effort maximal élevé n'est pas sans danger pour les occupants du véhicule. Cependant, comme les essais d'impact basse vitesse simulent surtout des événements qui se produisent lors de la fabrication et de la maintenance des structures composites, dans la plupart des cas, le but est d'éviter la perforation. D'autre part, étant donné que notre étude est consacrée à l'amélioration de la résistance à l'impact basse vitesse par ajout de Nanostrength dans la résine acrylique, et que l'augmentation de l'énergie dissipée se traduit par plus d'endommagements, l'objectif de ce travail est donc de minimiser cette énergie dissipée. L'amélioration de la tenue à l'impact a été quantifiée en termes d'augmentation du pic de l'effort maximal et du déplacement correspondant. Elle a également été évaluée en termes d'énergie absorbée et de seuil de pénétration.

4.4.1.3 Résultats expérimentaux

4.4.1.3.1 Analyse des courbes force-déplacement et énergie-temps

La figure 4.37 présente, les courbes typiques donnant respectivement l'évolution de l'effort en fonction du déplacement et l'énergie en fonction du temps. L'analyse de l'évolution de l'effort en fonction du déplacement (figure 4.33a), laisse tout d'abord apparaître une phase pseudo-linéaire marquée par une augmentation monotone de la charge. Cette phase correspond à la flexion élastique de la plaque composite. Cette augmentation de l'effort est suivie d'une phase au cours de laquelle apparaissent quelques petites oscillations, révélant la première diminution de la rigidité de la plaque composite, due à l'amorçage de la fissuration matricielle [56]. L'effort maximal est ensuite atteint.

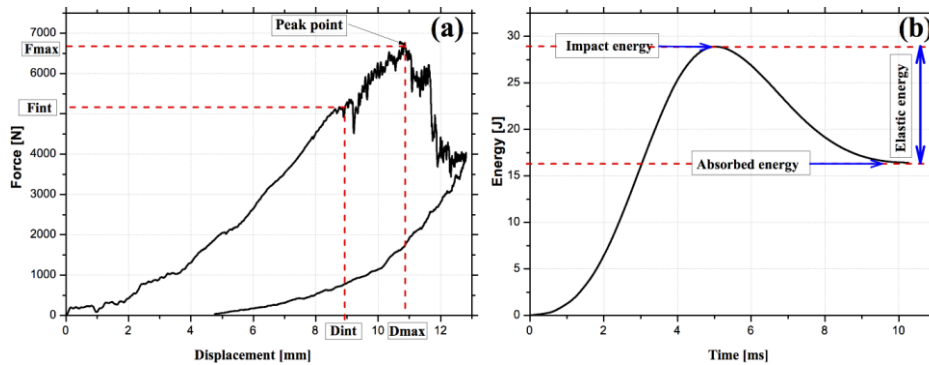


Figure 4.37: Courbes typiques de l'évolution de l'effort en fonction du déplacement(a) et de l'énergie en fonction du temps (b) des composites stratifiés fibres de verre / acrylique

Au-delà du pic, la baisse significative de l'effort est due à la propagation des dommages dans la plaque composite. Le délaminage et la rupture des fibres se produisent à ce stade. La dernière partie de la courbe correspond non seulement à la friction entre la plaque composite et l'impacteur, mais aussi au retour de l'impacteur. L'évolution de l'énergie en fonction du temps (figure 4.37b) permet de déterminer l'énergie d'impact, qui correspond au pic de la courbe. L'énergie absorbée est donnée par la valeur au plateau horizontal de la courbe d'énergie en fonction du temps. L'énergie élastique est définie par la différence entre l'énergie d'impact et l'énergie absorbée. La force à laquelle l'amorçage de la fissuration matricielle se produit sera désignée dans cette étude F_{init} , l'effort maximal par F_{max} et le déplacement correspondant à l'effort maximal par D_{max} . L'augmentation de F_{init} , F_{max} et D_{max} constituera le premier critère pour caractériser l'amélioration de la résistance à l'impact des plaques composites. La figure 4.38 par exemple présente les résultats des essais réalisés à une température $80^{\circ}C$ et à des énergies de 40 J et 50 J. Il ressort de l'analyse de ces résultats que F_{init} , F_{max} et D_{max} augmentent en présence des Nanostrength. A 40 J par exemple (figure 4.38a), l'effort F_{max} passe de 5698,7 N pour le composite Pure_Acry/GF à 6101,7 N pour le composite Acry_Nano10/GF, ce qui représente une augmentation d'environ 7%. A la même énergie, l'amélioration en termes de D_{max} est approximativement égale à 18,1%. Le composite Acry_Nano10/GF présente l'amélioration la plus significative. Le composite Acry_Nano10/GF présente également l'énergie absorbée la plus faible (figure 4.38b). Les mêmes tendances en

termes de F_{max} , D_{max} et d'énergie absorbée, avec de légères amplifications sont obtenues à 50 J (figure 4.38c et d). Les mêmes tendances ont été observées pour les températures de 20 et -80°C [57].

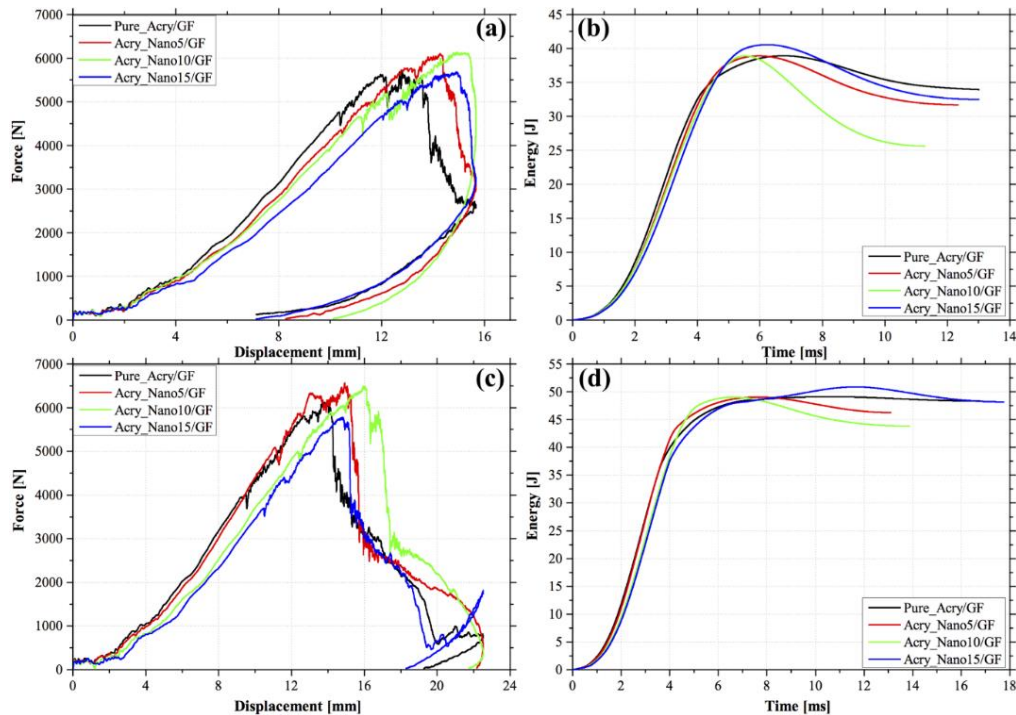


Figure 4.38: Effet de la concentration en Nanostrength sur les propriétés à l'impact des composites thermoplastiques acryliques renforcés par des fibres de verre, à 80°C : Courbes donnant l'évolution de la force en fonction du déplacement (a) et de l'énergie en fonction du temps (b) pour une énergie d'impact de 40 J; Courbes force-déplacement (c) et énergie-temps (d) pour une énergie d'impact de 50 J.

Ces résultats confirment l'idée selon laquelle l'amélioration de la résistance à l'impact devient plus significative lorsque l'énergie d'impact augmente. L'amélioration observée en présence de Nanostrength concorde avec les mécanismes qui conduisent à l'augmentation de la ténacité de la matrice acrylique. En effet, l'un des facteurs pouvant entraîner une amélioration de la ténacité consiste en la solubilisation et la nanostructuration des Nanostrength dans la matrice acrylique[58, 59]. Cette solubilisation permet d'homogénéiser la phase élastomère (PBa, poly (butyl acrylique)) des Nanostrength à l'échelle nanométrique et de contribuer à l'amélioration de l'interaction entre la matrice acrylique et les Nanostrength. Les Nanostrength

pourraient également améliorer la ténacité en facilitant la dissipation de l'énergie de déformation par création des bandes de cisaillement localisées à l'interface entre la matrice acrylique et les Nanostrength [60, 61]. Comme la matrice acrylique est sensible à la vitesse de déformation [62, 63], à une vitesse de déformation suffisante, la phase élastomère pourrait se dilater davantage que la matrice acrylique (à cause de la cavitation de la phase élastomère). Les vides créés en raison de la cavitation de la phase caoutchoutique peuvent interrompre la propagation des fissures. Les Nanostrength pourraient donc ainsi faciliter l'expansion de la plaque composite. Ce dernier argument explique pourquoi l'amélioration de la résistance à l'impact est plus importante pour les énergies d'impacts élevées.

Le seuil de pénétration est l'un des critères les plus utilisés pour évaluer la résistance à l'impact des composites stratifiés. Ce paramètre peut être utilisé pour déterminer l'énergie requise pour perforer les plaques composites. Différents critères ont été définis dans la littérature. Les critères utilisés dans la présente étude sont ceux définis par Reis et al. [64] et Aktas et al. [65]. Ces auteurs ont défini un diagramme du profil d'énergie (EPD), utilisé pour comparer l'énergie incidente (E_i) ou encore l'énergie d'impact et l'énergie absorbée (E_a), ainsi que pour identifier les seuils de pénétration et de perforation. Le seuil de pénétration est défini comme le point où l'énergie absorbée (E_a) est égale à l'énergie incidente (E_i). Une autre méthode utilisée par ces auteurs pour déterminer le seuil de pénétration consiste à décrire l'évolution de l'énergie élastique (E_e) en fonction de l'énergie incidente (E_i) sous la forme d'un polynôme du second degré. Les racines non nulles de ce polynôme donnent la valeur du seuil de pénétration.

La figure 4.39 présente le diagramme du profil d'énergie (en anglais Energy Profile Diagramm) des composites Pure_Acry/GF et Acry_Nano/GF, à 80 ° C. À 80 ° C, le diagramme montre que lorsque l'énergie d'impact est comprise entre 30 et 40 J, les données expérimentales des composites Pure_Acry/GF et Acry_Nano/GF sont situées en dessous de la ligne d'égalité d'énergie, ce qui signifie que le seuil de pénétration n'est pas atteint dans cette région et que l'excédent d'énergie est utilisé pour le rebond de l'impacteur. En augmentant le niveau d'énergie d'impact (50 J), les données expérimentales de l'ensemble des composites se situent toujours en dessous de la ligne

d'égale énergie, montrant ainsi que le seuil de pénétration n'est pas atteint pour ces composites. D'après les résultats obtenus, le seuil de pénétration des composites Pure_Acry/GF et Acry_Nano15/GF est situé légèrement au-dessus de 50 J, et que celui des systèmes Acry_Nano5/GF et Acry_Nano10/GF est situé largement au-dessus de 50 J.

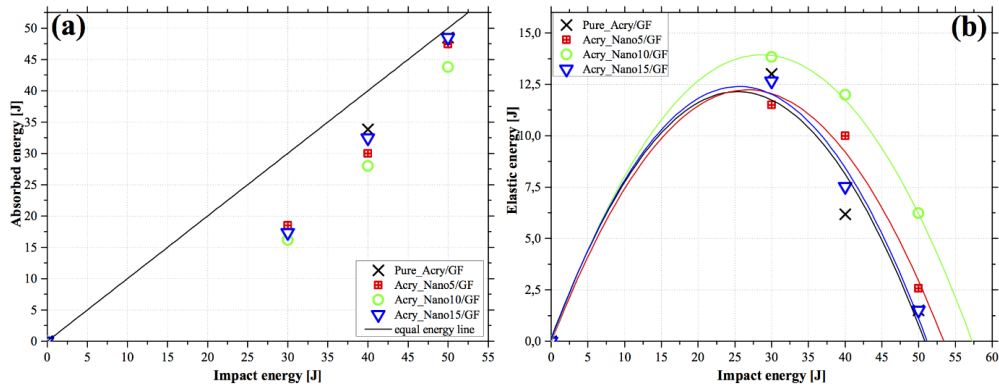


Figure 4.39: Effet de la concentration en Nanostrength sur le seuil de pénétration des composites thermoplastiques acryliques renforcés de fibres de verre, à 80 ° C: Courbes des énergies absorbées (a) et élastiques (b) en fonction de l'énergie d'impact

4.4.1.3.2 Analyse de l'endommagement à l'issue d'un impact basse vitesse

Des plaques de composites Pure_Acry/GF et Acry_Nano10/GF endommagés à 40 J ont été observés au microtomographe afin de visualiser le type et l'étendue des dommages.

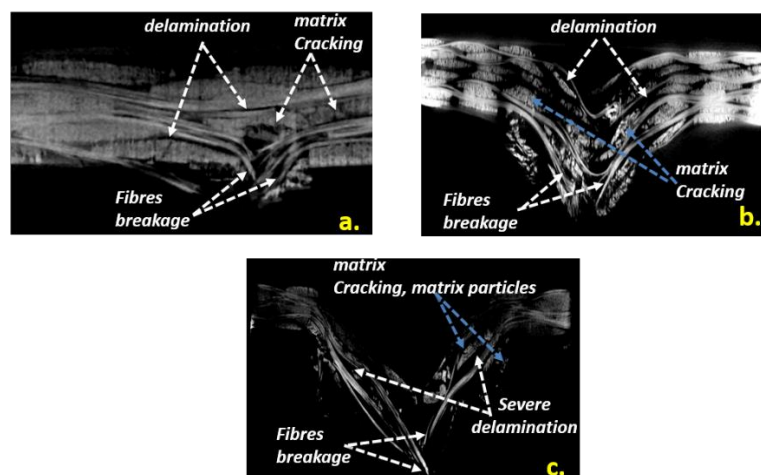


Figure 4.40: Images tomographiques des plaques Pure_Acry/GF impactées à 40 J: images a., b. et c. prises respectivement à -80, 20 et 80°C.

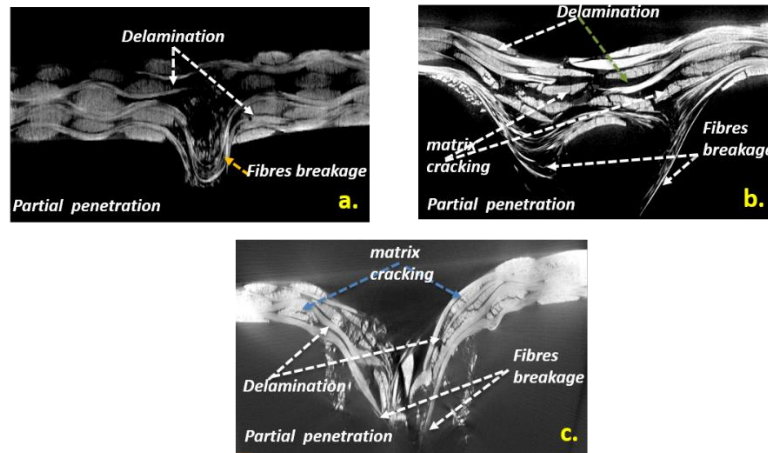


Figure 4.41: Images tomographiques des plaques Acry_Nano10/GF impactées à 40 J: images a., b. et c. prises respectivement à -80, 20 et 80°C.

Ces observations montrent que les matériaux présentent des zones d'endommagement qui s'étendent avec la température. Les phénomènes d'endommagement rencontrés pour les stratifiés analysés sont : le délaminage survenant à l'interface des plis tissés [0/90] dû à la différence de rigidité entre les couches adjacentes, la fissuration matricielle due à la rupture par cisaillement et la rupture des fibres causée par l'élévation des contraintes locales et les effets d'indentation.

Le matériau Pure_Acry/GF présente plus de dommages que le matériau Acry_Nano10/GF sauf à -80°C (figure 4.40(a) et figure 4.41(a)). A 80°C , le délaminage et la rupture des fibres apparaissent plus sévères pour le composite Pure_Acry/GF (figure 4.40(c)) que pour le composite Acry_Nano10/GF (figure 4.41(c)). La présence des Nanostrength semble atténuer l'endommagement des composites par diminution de l'énergie absorbée. Ces résultats sont en accord avec ceux discutés dans les sections précédentes. L'augmentation de la température conduit à la fragilisation de l'interface fibre/matrice et à des délaminages sévères. Comme dans le cas d'une matrice époxy, l'utilisation des copolymères à blocs permettrait de rendre la matrice acrylique plus ductile. Or, dans les matériaux ductiles, l'endommagement a lieu par cavitation. De ce fait, une partie de l'énergie d'impact serait dissipée par cavitation. L'amélioration de la résistance à l'impact avec les Nanostrength peut s'expliquer par formation de micelles qui renforcent la ténacité de la matrice. Sous un chargement d'impact, les micelles peuvent induire des bandes de cisaillement dans la matrice et prévenir le délaminage.

4.4.2 Modélisation et simulation numérique de l'impact basse vitesse sur des composites stratifiés

Modéliser un matériau composite n'est pas chose facile dans la mesure où il faut tout d'abord connaître les propriétés mécaniques de la matrice et du renfort mais également avoir une idée de l'agencement de ces deux entités l'une par rapport à l'autre. Pour contourner cette difficulté, on préfère généralement modéliser ce qu'on appelle un pli. Le pli est constitué d'une épaisseur de renfort et de son voisinage matriciel direct. L'idée est donc de modéliser ce pli comme étant une entité homogène, grâce à la micromécanique développée plus bas et de lui affecter des propriétés mécaniques effectives résultant de l'association des deux phases. Puis, dans le cas d'un composite stratifié, il faut superposer ces différents plis liés entre eux. Cependant, si l'on superpose simplement ces plis, aucune cohésion ne va s'appliquer. Ils vont être en mesure de bouger les uns par rapport aux autres et le modèle n'aura aucun intérêt. L'idée est de placer de fines épaisseurs d'éléments cohésifs [66, 67]. Ces zones d'éléments cohésifs (ZEC) vont lier les deux entités situées de part et d'autre de ses surfaces libres entre elles. On entend par là une liaison mécanique clairement définie par une loi et des propriétés de séparation. Ces propriétés sont les rigidités initiales, notées K , les taux de restitution d'énergie, notés G et les contraintes maximales d'ouvertures, notées N , T , et S . Les ZEC vont donc lier les paires de plis entre elles dans la limite de leurs propriétés mécaniques lors de la sollicitation mécanique. Nous nous proposons de déterminer les propriétés élastiques des composites stratifiés par une méthode dite de « Mécanique du Génome de Structure » (MSG). Afin de vérifier la pertinence de cette approche, les propriétés élastiques effectives issues de cette approche seront affectées au composite stratifié en vue de la simulation de son comportement lorsqu'il est soumis à un impact basse vitesse.

4.4.2.1 Détermination des propriétés élastiques effectives par homogénéisation périodique

Pour la simulation de structures complexes telles que les matériaux composites, l'approche multi-échelle semble plus appropriée. En effet, cette approche permet de

coupler différentes représentations à différentes échelles afin de capturer des phénomènes complexes et de modéliser des structures de grande dimension. La figure 4.42 montre les différentes échelles d'un composite stratifié depuis l'échelle microscopique (toron) jusqu'au composite stratifié.

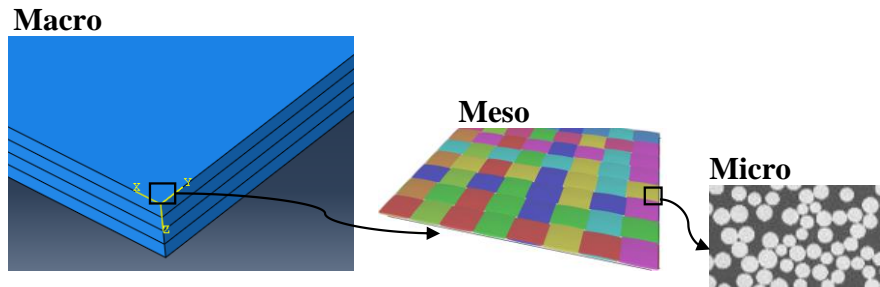


Figure 4.42 : les différentes échelles d'un composite stratifié

4.4.2.1.1 Théorie et notion de l'approche de la "Mécanique de la Structure Génome" (MSG)

Cette méthode se base sur une entité que l'on appelle "Structure Génome" (SG). La SG est la plus petite entité mathématique d'une structure. On pourrait apparenter cela à une brique unitaire contenant une géométrie de référence (en répétant cette géométrie, nous sommes alors capables de reconstruire la structure étudiée), mais également l'ensemble des propriétés de la structure. Si l'on fait une analogie avec le corps humain, on peut établir que la SG défini plus haut est dans ce cas représenté par le génome humain. En effet, ce dernier constitue la brique élémentaire qui lie notre morphologie aux propriétés physiques et physiologiques du corps. La première étape est donc de complètement définir la SG. On définit donc la géométrie de cette entité de référence et ses propriétés mécaniques. Ainsi, si plusieurs matériaux la composent, il est nécessaire de définir l'ensemble des propriétés mécaniques de ses composants. Ensuite, en utilisant les théories d'homogénéisation de la micromécanique, il est

possible de récupérer les propriétés effectives de la SG et plus globalement de la structure étudiée[68, 69].

Le SG peut être un domaine unidimensionnel (1D), 2D ou 3D en fonction de l'hétérogénéité de la structure composite[69]. Selon la méthode MSG, un modèle homogénéisé peut être formulé en minimisant la perte d'information entre le corps hétérogène original et le corps homogénéisé. Cette information peut par exemple être la densité d'énergie de déformation dans le cas d'un matériau élastique linéaire. Par conséquent, la théorie générale MSG peut être spécifiée pour l'analyse micromécanique d'un modèle 3D (tel que celui issu de la théorie de Cauchy) comme la minimisation de la fonctionnelle suivante :

$$\Pi = \langle C_{ijkl}(\bar{\varepsilon}_{ij} + \chi_{i,j})(\bar{\varepsilon}_{kl} + \chi_{k,l}) \rangle, \quad (4.26)$$

soumise aux hypothèses suivantes:

$$\chi_i \left(\mathbf{x}; y_1 = -\frac{d_1}{2}, y_2, y_3 \right) = \chi_i \left(\mathbf{x}; y_1 = +\frac{d_1}{2}, y_2, y_3 \right), \quad (4.27)$$

$$\chi_i \left(\mathbf{x}; y_1, y_2 = -\frac{d_2}{2}, y_3 \right) = \chi_i \left(\mathbf{x}; y_1, y_2 = +\frac{d_2}{2}, y_3 \right), \quad (4.28)$$

$$\chi_i \left(\mathbf{x}; y_1, y_2, y_3 = -\frac{d_3}{2} \right) = \chi_i \left(\mathbf{x}; y_1, y_2, y_3 = +\frac{d_3}{2} \right), \quad (4.29)$$

$$\langle \chi_i \rangle = 0. \quad (4.30)$$

Π est minimisé par rapport à χ_i . Ici les parenthèses indiquent la moyenne sur la SG, C_{ijkl} , le tenseur d'élasticité du quatrième ordre dépendant de la position, $\bar{\varepsilon}_{ij}$ contient le champ de déformation macroscopique 3D ($\bar{\varepsilon}_{ij}$), χ_i les fonctions de fluctuations, $\chi_{i,j} = \partial\chi_i/\partial y_j$, y_i les coordonnées cartésiennes décrivant la SG, avec y_1, y_2 et y_3 le repère définit au milieu de la SG, et d_1, d_2 et d_3 les longueurs de la SG dans les directions y_1, y_2 et y_3 .

Notre formulation MSG utilise trois systèmes de coordonnées: deux coordonnées cartésiennes $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ et une coordonnée à valeurs entières $\mathbf{y} = (y_1, y_2, y_3)$. Les x_i ont été utilisés comme les coordonnées globales pour décrire la structure 3D macroscopique et les y_i parallèles aux x_i , comme les coordonnées locales pour décrire

la SG. Pour localiser de manière unique une SG dans le matériau hétérogène, les coordonnées entières n_i ont été introduites. Les coordonnées entières sont liées aux coordonnées globales de telle sorte que $n_i = x_i/d_i$. Notons $v_i(\mathbf{x})$ les déplacements macroscopiques. Si nous notons par $u_i(\mathbf{x}; \mathbf{y})$ le champ de déplacement dans la SG, alors les fonctions de fluctuations $\chi_i(\mathbf{x}; \mathbf{y})$, peuvent être définies comme suit:

$$u_i(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = v_i(\mathbf{x}) + y_j \frac{\partial v_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} + \chi_i(\mathbf{x}; \mathbf{y}), \quad (4.31)$$

Les équations de 4.27 à 4.29 expriment les conditions aux limites périodiques traditionnelles en $(y_1 = -d_1/2, y_1 = +d_1/2)$, $(y_2 = -d_2/2, y_2 = +d_2/2)$ et $(y_3 = -d_3/2, y_3 = +d_3/2)$ respectivement. L'équation (4.30) n'affecte pas la valeur minimale de la fonctionnelle dans l'équation (4.26), mais aide uniquement à déterminer les fonctions de fluctuations, χ_i . Il est important de préciser que $\bar{\varepsilon}_{ij}(\mathbf{x}) = (v_{i,j} + v_{j,i})/2$. La fonctionnelle (4.26) peut être reformulée sous une forme matricielle en minimisant les fonctions suivantes :

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \{\bar{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \varepsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y})\}^T [\mathbf{D}] \{\bar{\varepsilon}(\mathbf{x}) + \varepsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y})\} d\Omega, \quad (4.32)$$

Où

$$\varepsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial y_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial y_3} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y_3} & \frac{\partial}{\partial y_2} \\ \frac{\partial}{\partial y_3} & 0 & \frac{\partial}{\partial y_1} \\ \frac{\partial}{\partial y_2} & \frac{\partial}{\partial y_1} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = \mathcal{H} \chi(\mathbf{x}; \mathbf{y}), \quad (4.33)$$

$[D]$ représente la matrice 6×6 du matériau condensé à partir du tenseur d'élasticité du quatrième ordre dépendant de la position, C_{ijkl} , Ω la surface de la SG. Si l'on discrétise χ en utilisant les éléments finis,

$$\chi(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = \mathbf{S}(y_2, y_3)\Gamma(\mathbf{x}), \quad (4.34)$$

où $S(y_2, y_3)$ représentent les fonctions de forme et $\Gamma(\mathbf{x})$ une matrice colonne des variables de champs nodales des fonctions de fluctuations (en considérant les hypothèses décrites dans les équations de 4.27 à 4.29, on obtient une version discrétisée de la fonctionnelle comme décrit dans ce qui suit :

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} (\Gamma^\top \mathbf{D}_{\chi\chi} \Gamma + 2\Gamma^\top \mathbf{D}_{\chi\varepsilon} \bar{\varepsilon} + \bar{\varepsilon}^\top \mathbf{D}_{\varepsilon\varepsilon} \bar{\varepsilon}), \quad (4.35)$$

avec

$$\mathbf{D}_{\chi\chi} = \int_{\Omega} [\mathcal{H}S]^\top [\mathbf{D}] [\mathcal{H}S] d\Omega, \quad (4.36)$$

$$\mathbf{D}_{\chi\varepsilon} = \int_{\Omega} [\mathcal{H}S]^\top [\mathbf{D}] d\Omega, \quad (4.37)$$

$$\mathbf{D}_{\varepsilon\varepsilon} = \int_{\Omega} [\mathbf{D}] d\Omega. \quad (4.38)$$

Pour des questions de simplicité, $\Gamma(\mathbf{x})$ est remplacé par Γ . La minimisation de l'équation (4.35) par rapport à Γ donne le système linéaire suivant:

$$\mathbf{D}_{\chi\chi} \Gamma = -\mathbf{D}_{\chi\varepsilon} \bar{\varepsilon}. \quad (4.39)$$

La solution de l'équation (4.39) peut être écrite comme

$$\Gamma(\mathbf{x}) = \Gamma_0 \bar{\varepsilon}(\mathbf{x}), \quad (4.40)$$

où Γ_0 représente la solution du système linéaire

$$\mathbf{D}_{\chi\chi} \Gamma_0 = -\mathbf{D}_{\chi\varepsilon}. \quad (4.41)$$

En remplaçant l'équation (4.41) dans l'équation (4.35), on peut calculer l'énergie de déformation de la SG comme :

$$\Pi = \frac{1}{\Omega} \bar{\varepsilon}^T (\Gamma_0^T \mathbf{D}_{\chi\varepsilon} + \mathbf{D}_{\varepsilon\varepsilon}) \bar{\varepsilon} \equiv \bar{\varepsilon}^T \bar{\mathbf{D}} \bar{\varepsilon}, \quad (4.42)$$

où $\bar{\mathbf{D}}$ est la matrice de rigidité effective (ou homogénéisée) du matériau qui peut être exprimée à l'aide d'une matrice 6×6 . Ayant obtenu les propriétés élastiques effectives, on peut utiliser ces propriétés pour effectuer l'analyse macroscopique de la structure complète afin de prédire le comportement élastique global du système d'ingénierie intégrant le composite. Si l'on a besoin de la distribution ponctuelle des champs élastiques (déplacements, déformations, contraintes, etc.) au sein de la SG, il faut déterminer de façon unique les fonctions de fluctuations χ_i en utilisant les hypothèses de l'équation (4.30). Dans le paragraphe suivant, la méthode MSG sera appliquée pour l'estimation des propriétés effectives de notre composite stratifié.

Deux étapes entièrement séparées et correspondant à des analyses microscopique et macroscopique ont été établies : les propriétés des torons obtenues à l'issue de la première homogénéisation (microscopique) sont réinjectées dans l'analyse macroscopique pour le calcul des propriétés effectives du composite. Pour ce faire, une SG est identifiée à chaque échelle. Notons que le code MSG développé offre la possibilité d'activer ou non la périodicité dans n'importe quelle direction principale (x, y ou z).

4.4.2.1.2 Homogénéisation à l'échelle microscopique

Au niveau microscopique, les torons sont considérés comme un composite unidirectionnel (constitué d'une fraction volumique de fibres de verre d'environ 70%) noyée dans une résine acrylique. Au sein du MSG, les UC 2D sont suffisantes pour calculer les propriétés effectives de ces torons qui présentent une isotropie transverse. Ensuite, comme représenté sur les figures 4.43b et 4.43c, deux types de microstructures sont considérées. L'arrangement hexagonal à 2 fibres (figure 4.43c) est couramment adopté d'après Jiang et al.[70]

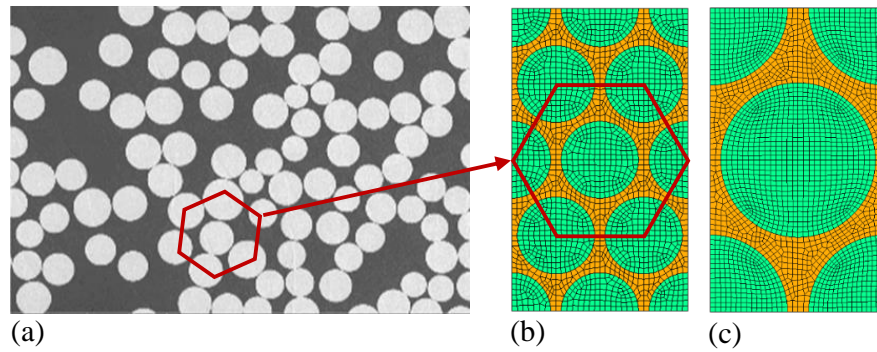


Figure 4.43. Structure hexagonale (a) microstructure, (b) maillage 2D à 8 fibres du VER, (c) Maille 2D à 2 fibres du VER

On suppose que les deux constituants, la matrice et les fibres de verre sont isotropes. Le module d'Young et le coefficient de Poisson de la fibre de verre sont respectivement $E_f = 73.0$ GPa et $\nu_f = 0.22$. Pour la matrice acrylique, ses propriétés sont très proches de celles d'une résine PMMA. En nous appuyant sur les travaux de Boufaïda et al.[71], nous avons pris comme module d'Young $E_m = 3.60$ GPa et comme coefficient de Poisson $\nu_m = 0.37$. Le tableau 4.3 présente les propriétés élastiques effectives du toron, calculées à l'aide du code MSG et comparées à celles issues des travaux de Chamis [72], qui au moyen d'un ensemble d'équations de micromécanique a estimé les propriétés élastiques effectives des composites unidirectionnels.

Tableau 4.3 : Propriétés élastiques effectives du toron

	2-fiber 2D	8-fiber 2D	Chamis [21]
Elements number	2397	2186	
Total CPU time (s)	1.381	1.249	
Young's modulus along fiber direction E_1 (GPa)	52.362	52.362	52.200
Transverse Young's modulus E_2 (GPa)	17.702	17.695	17.600
Transverse Young's modulus E_3 (GPa)	17.768	17.695	17.600
In-plane shear modulus G_{23} (GPa)	6.452	6.377	-
Out of plane shear modulus G_{13} (GPa)	6.179	6.155	6570
Out of plane shear modulus G_{12} (GPa)	6.205	6.155	6570
Poisson's ratio ν_{23}	0.388	0.387	-
Poisson's ratio ν_{13}	0.258	0.258	0.265
Poisson's ratio ν_{12}	0.258	0.258	0.265

Contrairement à ce qui était attendu, les propriétés effectives obtenues avec les éléments quadratiques quadrilatéraux (SC8) sur le VER à 2 fibres ne sont pas

exactement isotropes transverses, même si les résultats sont très similaires. La solution a donc consisté à augmenter le nombre de fibres à 8, comme illustré sur la figure 4.43c. Le comportement prédit apparaît donc isotrope transverse. Les modules d'Young prédits sont légèrement supérieurs à ceux fournis par Chamis [72] avec un écart inférieur à 0,3%. Le module de cisaillement et le coefficient de Poisson sont également légèrement plus grands que la prédiction analytique avec un écart inférieur à 7%. Notre approche est cependant plus avantageuse, en ce sens qu'elle permet d'estimer simultanément les cinq constantes indépendantes au moyen d'un seul calcul, avec un temps CPU relativement faible (temps CPU: 1,249s). Après estimation des propriétés effectives du toron, ces dernières vont ensuite servir à la détermination des propriétés du pli, ce qui constitue la deuxième étape d'homogénéisation.

4.4.2.1.3 Homogénéisation aux échelles mésoscopique et macroscopique

A l'échelle mésoscopique, les textures topologiques et morphologiques réalistes du composite ont été prises en compte à l'aide du logiciel Texgen. Ce logiciel open source a été développé à l'Université de Nottingham. A la base, TexGen est un logiciel gratuit (license GPL - University of Nottingham) permettant de générer en 3D les différentes couches d'un composite tissé. Prenant en compte la morphologie des renforts (dans notre cas, des renforts tissés) Texgen permet également d'entrer les propriétés mécaniques et les spécificités du tissu (diamètres des fibres, espacement du taffetas, etc...) et enfin de générer un fichier .inp, qu'un logiciel d'éléments finis est capable d'interpréter. Couplé au code SwiftComp par une équipe de chercheurs de l'Université de Purdue, TexGen4SC est capable, à partir des géométries indiquées et des propriétés mécaniques introduites, de calculer les propriétés effectives du composite stratifié. La figure 4.44 représente une vue tomographique (figure 4.44a) obtenue par microtomographie aux rayons X (EasyTom Nano, Rx SOLUTIONS) avec une puissance de faisceau de rayons X maximale de 160 kW et le modèle géométrique correspondant obtenu à partir du logiciel Texgen (figure 4.44b). La résolution spatiale maximale atteinte par le faisceau de rayons X est de $0.5 \mu m$. L'échantillon que nous avons utilisé comportait douze plis et a été inspecté à 90kV. Comme l'orientation du

matériau varie le long du trajet du toron[69] , une description précise a été réalisée grâce au logiciel Texgen. Les détails de l'orientation du matériau à l'aide des coordonnées des éléments peuvent être trouvés dans les travaux de Liu et al.[69] .

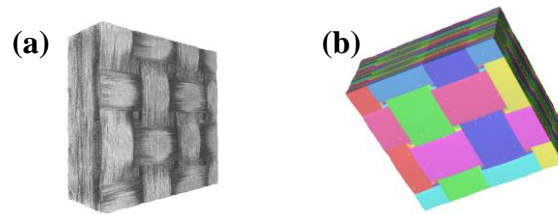


Figure 4.44 : (a) Vue tomographique d'un échantillon de 12 plis, (b) Modèle géométrique Texgen correspondant

A ce stade, l'UC considérée pour la simulation est un toron 2x2 noyé dans une matrice acrylique isotrope (figure 4.45). Le logiciel Texgen a ensuite été utilisé pour générer un fichier de maillage voxel avec une orientation matérielle locale pour chaque élément au format Abaqus. Des éléments quadratiques hexaèdres 50x50x20 (C3D8R) ont été générés. Cette entrée a été convertie en utilisant un script python développé pour obtenir un fichier Gmsh avec un set pour chaque élément.

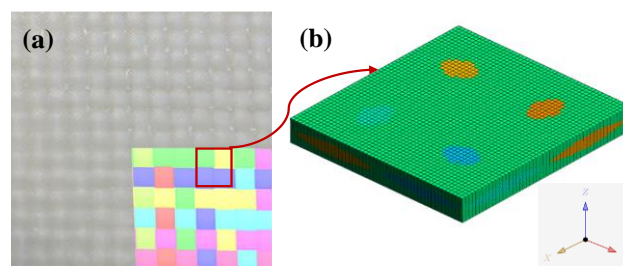


Figure 4.45 : (a) Plaque macroscopique, (b) cellule unitaire 2x2

Liu et al.[69] ont montré que l'élimination des conditions aux limites périodiques le long de l'épaisseur affecte significativement toutes les constantes élastiques, à l'exception du module de cisaillement dans le plan. Les résultats obtenus en utilisant

les conditions aux limites apériodiques dans la direction z sont plus petits que les résultats correspondants en utilisant la périodicité dans les trois directions principales, sauf pour G_{12} et ν_{12} . Nous avons donc supposé que la plaque était périodique dans la direction z pour obtenir les résultats appropriés. Les propriétés élastiques effectives calculées ont ensuite été calculées[73]. Ces propriétés élastiques sont ensuite comparées à certaines valeurs expérimentales obtenues au moyen d'essais mécaniques, et utilisées pour la validation numérique des essais d'impact basse vitesse. Il est à rappeler ici que nous nous sommes intéressés dans un premier temps à ne modéliser que le composite Pure_Acry/GF. La prise en compte de la présence des Nanostrength sera effectuée dans nos travaux futures.

4.4.3 Simulation numérique d'un essai d'impact basse vitesse sur un composite stratifié

Pour tester la pertinence des prédictions du modèle proposé, une simulation numérique d'une structure composite stratifiée soumise à un impact basse vitesse a été réalisée. A cet effet, un modèle d'endommagement a été introduit pour simuler les mécanismes de rupture intra-laminaire (fissuration de la matrice, rupture des fibres) et le décollement inter-laminaire (le délaminage). Deux approches de simulation ont été utilisées. La première qu'on pourrait qualifier d'approche macroscopique, considère le composite comme une superposition de plis homogènes, avec une zone cohésive aux interfaces. La deuxième méthode est une approche multi-échelle.

4.4.3.1 Approche macroscopique

4.4.3.1.1 Propriétés des matériaux

Les propriétés élastiques du composite tissé sont déduites de l'homogénéisation multi-échelle présentée ci-dessus. Des simulations ont été réalisées pour une vitesse de déformation intermédiaire de 1 s^{-1} , en conformité avec nos vitesses d'impact (3,26 à 4,2 m/s) et à la température ambiante.

4.4.3.1.2 Modèle d'endommagement Intra-laminaire

L'endommagement intra-laminaire est supposé s'amorcer lorsque la contrainte locale atteint une valeur critique. Ces valeurs d'amorçage de la résistance à la traction ($X1 + = X2 +$) et de la résistance au cisaillement (S) dans le plan sont obtenues au moyen des essais expérimentaux. La propagation des dommages résulte des critères d'énergies critiques. Ces valeurs critiques sont déterminées dans la direction de la fibre en traction et en compression ($G1 + = G2 +$, $G1 - = G2 -$). La croissance des dommages est également décrite par un paramètre dans l'équation d'endommagement par cisaillement (α_{12}) et l'endommagement maximal par cisaillement (d_{12}^{max}) comme décrit par A.F Johnson [74]. Les énergies à la rupture peuvent être calculées en se référant aux investigations expérimentales de Pinho et al.[75], mais en raison de la complexité de la procédure, ces valeurs ont été estimées comme suggéré par Schwab et al.[76].

Le comportement non linéaire induit par l'endommagement intra-laminaire du composite tissé peut être décrit par une loi pseudo-plastique décrite par Schwab et al.[76]. Les paramètres de plasticité en cisaillement sont obtenus en ajustant la réponse en cisaillement d'un composite stratifié [+ 45 / -45] 2S à la loi puissance suivante :

$$\tilde{\sigma}_0(\bar{\varepsilon}^{pl}) = \tilde{\sigma}_{y0} + C(\bar{\varepsilon}^{pl})^p \quad (4.43)$$

où $\tilde{\sigma}_{y0}$ représente la contrainte effective initiale en cisaillement, C et p respectivement le coefficient et le terme de puissance dans l'équation d'écrouissage (voir tableau 4.4).

Tableau 4.4: Paramètres d'initiation, d'évolution de l'endommagement et de la plasticité en cisaillement

Parameters	X_{1+} (MPa)	X_{1-} (MPa)	S (MPa)	G^{1+} (N/mm)	G^{1-} (N/mm)	α_{12}	d_{12}^{max}	$\tilde{\sigma}_{y0}$ (MPa)	C (MPa)	p
	441	441	40	44.9	39.15	0.145	0.61	68	1650	0.5

En plus du modèle d'endommagement intra-laminaire, un critère de suppression d'éléments a été utilisé pour contrôler l'endommagement du matériau. Ce critère permet la suppression d'un élément. Ensuite, l'élément est retiré du treillis et la pénétration de l'impacteur est observée lorsque tout le statut du point d'un élément

passer de 1 à 0. La pénétration est le résultat du fait qu'un élément supprimé ne contribue plus à la rigidité de la plaque.

4.4.3.1.3 Modélisation de l'endommagement inter-laminaire

Pour prédire le délaminage entre plis consécutifs, un modèle de zone cohésive (CZM)[77-79] basé sur une loi de comportement de séparation en traction a été utilisé. La réponse de cette zone cohésive, qui représente une interface, a été supposée purement élastique jusqu'à l'initiation du premier endommagement. La rigidité initiale a été choisie de manière à assurer une liaison parfaite entre les couches[78]. Le critère d'initiation des dommages a été décrit par une fonction quadratique [79]:

$$\left(\frac{\sigma_n}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_s}{S}\right)^2 = 1 \quad (4.44)$$

Où σ_n , σ_t , σ_s représentent respectivement la contrainte de traction dans la direction normale n et les directions de cisaillement s et t; N, T et S représentent leurs valeurs critiques. L'évolution des dommages a été prédite sous une charge en mode mixte en utilisant la loi d'énergie à la rupture de Benzeggagh-Kenane (B-K)[79]:

$$G = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \cdot \left(\frac{G_{II} + G_{III}}{G}\right)^\eta \quad (4.45)$$

$G = G_I + G_{II} + G_{III}$ représente le taux de restitution d'énergie totale et le second membre de l'équation 4.45, sa valeur critique. η représente le paramètre B-K, déterminé à partir des données expérimentales lors d'un essai de flexion en mode mixte. Des échantillons DCB et ENF ont été testés afin d'obtenir la ténacité des composites stratifiés étudiés. Les paramètres de la zone cohésive sont répertoriés dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5: Paramètres donnant la rigidité initiale de l'interface et les valeurs d'initiation de la propagation de l'endommagement.

Parameters	Initial stiffness (MPa/m)			Interlaminar strength (MPa)			Critical energy (N/mm)		
	Mode I	Mode II	Mode III	Mode I	Mode II	Mode III	Mode I	Mode II	Mode III
	K_n	K_t	K_s	N	T	S	G_{IC}	G_{IIC}	G_{IIIC}
	$24e^3$	$24e^3$	$24e^3$	60	70	70	1.88	3.84	3.84

4.4.3.1.4 Modélisation par éléments finis et conditions aux limites

Un sous-programme utilisateur VUMAT intégré à ABAQUS/Explicit et implémenté [80] a été utilisé pour les simulations numériques. Ce modèle est bien adapté pour les éléments en contraintes planes tels que les éléments coques (S4R, S3R), le continuum Shell (SC6R, SC8R) et autres.

• Géométrie

Le stratifié composite a été modélisé sous la forme d'un empilement de quatre plis orthotropes homogènes reliés par une zone cohésive intermédiaire. Cette zone cohésive est nécessaire pour simuler le délaminage à l'interface. Une couche de 150mm × 100mm dans le plan perpendiculaire à l'axe de l'impacteur a pour cela été considérée. La zone cohésive et la plaque ont les mêmes dimensions dans le plan, à l'exception de l'épaisseur, qui est très faible dans le cas de la zone cohésive (environ 0,001 mm). Pour maintenir les plis et les zones cohésives dans leur position finale avant le test d'impact, une contrainte d'interaction a été utilisée entre deux surfaces consécutives. Ainsi donc, le délaminage ne peut pas se produire par la rupture entre le pli et la zone cohésive, mais uniquement par l'endommagement de la zone cohésive.

• Conditions aux limites

La plaque est soutenue par un cadre en acier et serrée au moyen de deux lames (tous ces éléments sont considérés comme des corps rigides) pour reproduire le montage expérimental utilisé lors de nos précédents travaux (Matadi Boumbimba et al.[81, 82]). De plus, les déplacements le long des directions principales ne sont pas autorisés au bord de la plaque. L'impacteur placé en haut et au centre de la plaque est également un corps rigide, auquel nous avons assigné une masse de 5,632 kg et une vitesse variant

avec l'énergie d'impact souhaitée. Trois énergies ont été testées numériquement (30J, 40J et 50J). L'impacteur a une extrémité hémisphérique de 16 mm de diamètre, se déplace verticalement et est placé à une certaine distance de la plaque (0,01 mm). Un contact général est défini pour éviter l'interpénétration des éléments après le délaminage. Ensuite, un effort tangentiel sans friction est considéré entre les couches. Une taille globale d'éléments SC6R de 2 mm a été attribuée à la plaque avec un affinement de maillage de 0,5 mm dans la zone de séparation autour de l'impacteur. Un maillage grossier est considéré dans la zone éloignée de la zone d'impact puisque, comme le révèlent les observations expérimentales, des dommages non significatifs se produisent dans cette zone (figure 4.46). On considère en outre deux éléments dans le sens de l'épaisseur du composite stratifié. Le nombre total d'éléments dans le modèle numérique est de 77868.

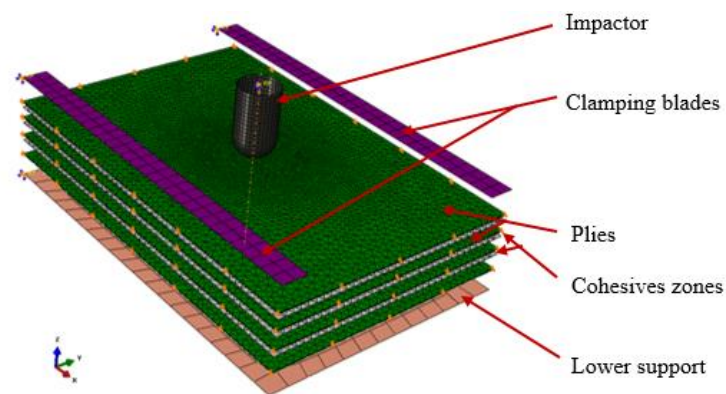


Figure 4.46 : Modèle numérique

La figure 4.47 représente la force en fonction du déplacement et l'énergie en fonction du temps, tel que prédit par les simulations numériques de l'impact basse vitesse. Ces prédictions ont été comparées aux données expérimentales issues de nos anciens travaux (Matadi Boumbimba et al.[82]) et réalisé sur le même type de composite stratifié. Pour ce qui concerne la force en fonction du temps, on note comme observée expérimentalement, une phase pseudo-linéaire au début avec une augmentation monotone de la force. Cette phase correspond à la flexion élastique de la plaque. Puis l'apparition des premières petites oscillations, témoignant de la survenue de premiers

dommages (fissuration de la matrice). À la valeur maximale de la déflexion de la plaque, la force atteint également sa valeur maximale, qui dépend de l'énergie d'impact.

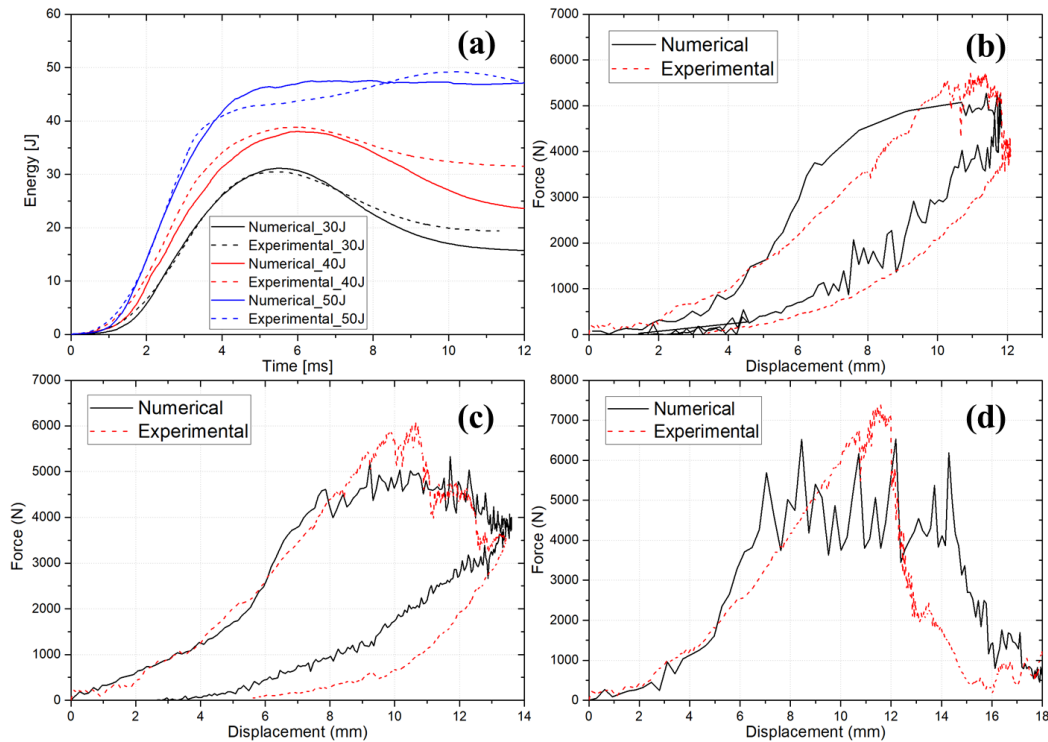


Figure 4.47 : (a) Energie en fonction du temps, (b) courbes force déplacement à 30J, (c) courbes force déplacement à 40J, (d) courbes force déplacement à 50J

Au-delà de l'effort maximal, la force diminue brutalement à cause de la propagation des dommages. En cas de non-pénétration (30J et 40J), la dernière partie des courbes correspond au retour élastique de la plaque et à la friction entre l'impacteur et la plaque. La courbe énergie en fonction du temps permet de vérifier la valeur de l'énergie d'impact (celle-ci correspond au pic) et de comparer l'énergie absorbée avec celle obtenue expérimentalement. Il est intéressant de noter que la tendance est la même lorsqu'on compare les profils de courbes numériques avec celles des données expérimentales. Cependant, certaines oscillations ont été observées, comme c'est le cas pour l'analyse dynamique avec le modèle d'endommagement et la plasticité. Cela peut s'expliquer par l'inadéquation entre la fréquence à laquelle l'acquisition des données numériques est faite et à l'incrément de temps dans l'analyse. L'autre raison qui peut

expliquer l'apparition de ces oscillations résiderait dans l'endommagement du matériau. Cette dernière hypothèse a vite été écartée, puisque d'après les résultats, le bruit semble plus important à 30J qu'à 40J. La figure 4.47a représente l'évolution de l'énergie en fonction du temps, pour toutes les énergies testées. La pente ascendante de ces courbes est en accord avec les données expérimentales, notamment pour les énergies de 30J et 50J. A 40J, un léger décalage est observé entre 1 et 6 ms. En ce qui concerne les courbes force déplacement (figures 4.47b, c et d), le module dynamique est prédit correctement si l'on ne tient pas compte des oscillations qui se produisent pendant la simulation. Les propriétés élastiques semblent donc être correctement prédites par l'approche d'homogénéisation MSG mise en œuvre. Ensuite, il convient de souligner que la chute de l'effort est correctement synchronisée entre les courbes numériques et expérimentales. Néanmoins, la charge maximale à 40 et 50J est légèrement inférieure à celle des données expérimentales. Cela peut provenir du fait que les frottements sont négligés dans le contact entre l'impacteur et la plaque. En effet, la prise en compte du contact entre l'impacteur et la plaque devient nécessaire pour des énergies d'impact importantes.

4.4.3.2 Approche multi-échelle

Pour des simulations en dynamique telles que l'impact basse vitesse, un modèle à l'échelle mésoscopique apparaît plus précis et offre plus de flexibilité [83]. Un tel modèle offre la possibilité de prédire, la taille la forme et la localisation des zones critiques car celles-ci sont directement liées à la microstructure, à la géométrie et à la topologie du matériau représenté. Des techniques de submodélisation permettent de localiser à des échelles inférieures les champs mécaniques (par exemple dans un toron constitué de fibres unidirectionnelles et présentant des zones de confinement). Néanmoins cette approche est rarement utilisée dans la bibliographie à cause de sa mise en œuvre relativement complexe. En effet, elle nécessite de décrire différentes phases avec des lois d'endommagement et des critères de rupture appropriés.

4.4.3.2.1 Technique de modélisation à l'échelle mésoscopique

Contrairement à l'approche macroscopique où le pli a été modélisé avec des éléments coques volumiques, nous avons utilisé des éléments solides 3D pour simuler

l'endommagement au cours de l'impact du composite stratifié fibres de verre/Acrylique à l'échelle mésoscopique. Ceci afin d'éviter les problèmes d'échec prématuré de calcul survenus lors de la simulation macroscopique (avec des éléments coques) à grandes énergies d'impact (50 J). Une autre raison nous ayant amené à privilégier les éléments solides est que les éléments coques ne peuvent pas supporter au-delà de 10% de rétrécissement de leur épaisseur initiale, lors d'une traction par exemple. Un algorithme robuste doit être construit pour prendre en compte ceci. Même si les éléments coques offrent un bon incrément de temps pour la stabilité des calculs, les éléments solides sont nécessaires pour la simulation des composites à l'échelle mésoscopique [83]. Les éléments utilisés pour mailler la matrice tout comme les torons sont de type C3D8R. L'intégration réduite permet de faciliter la suppression des éléments. Le nombre total d'éléments du modèle est de 151568 dont 150000 pour la plaque composite.

Les figure 4.48 et 4.49 montrent partiellement le modèle géométrique de la plaque vue dans l'épaisseur et les dimensions des torons. Afin de réduire considérablement le nombre d'éléments du modèle, seul le quart de plaque a été modélisé. Chaque pli est maillé avec 37500 voxels (figure 4.50). Les conditions de fixation (avec quatre sauterelles d'appui) ont été réalisées. La pointe de sauterelle est en caoutchouc et peut subir des vibrations lors de l'impact. Ce qui fait que l'effort de contact à ce niveau est mal maîtrisé lors des sollicitations. Ainsi, un blocage des déplacements de 5 nœuds × 5 nœuds situés autour du point de contact entre la sauterelle et la plaque remplace l'appui.

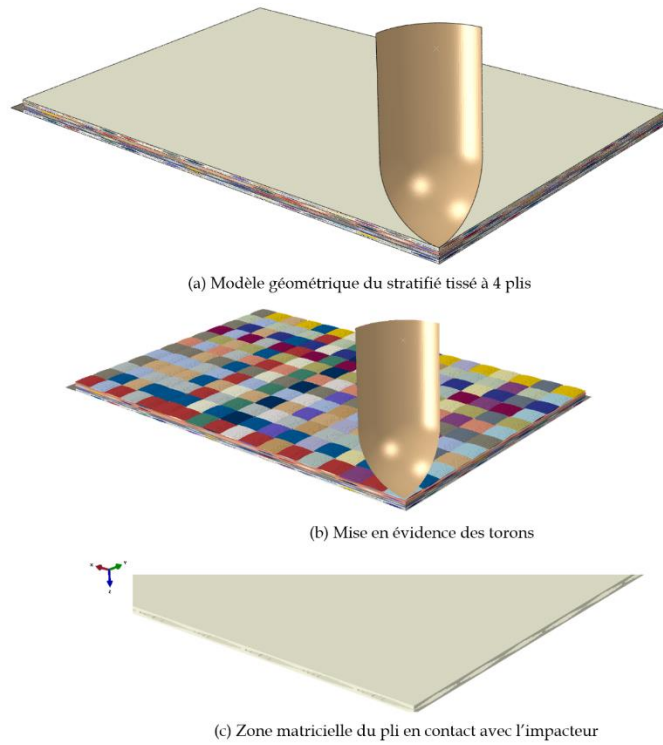


Figure 4.48 : Modélisation au quart du composite stratifié à quatre plis

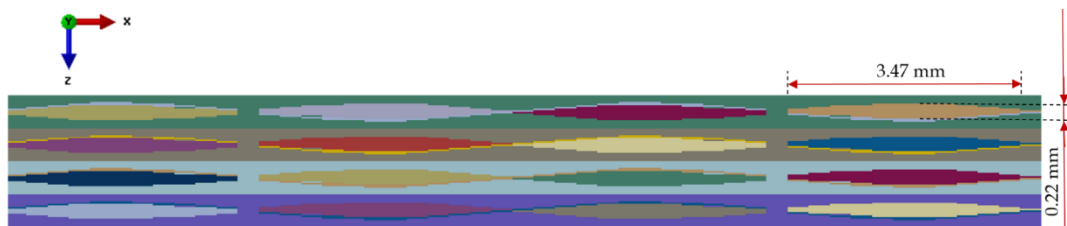


Figure 4.49: Modèle géométrique vue dans l'épaisseur

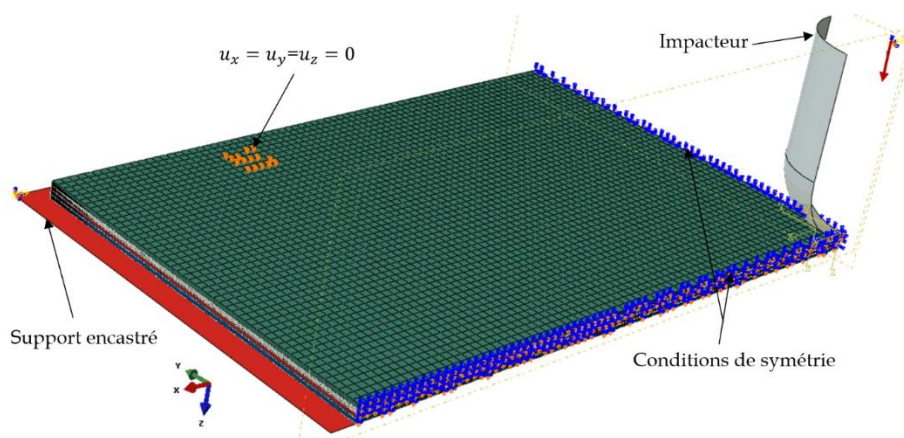


Figure 4.50 : Maillage et conditions aux limites

4.4.3.2 Modélisation de l'endommagement des torons et du comportement mécanique de la matrice acrylique

Le comportement élastique isotrope transverse des torons avant l'initiation de l'endommagement est pris en compte à travers la matrice de rigidité orthotrope, évaluées grâce à l'analyse microscopique de la SG.

Afin de prédire l'endommagement des torons unidirectionnels, le critère de rupture de Hashin [84] modifié par Puck [85] (pour la matrice) a été retenu. Seule une formulation 2D du critère de Hashin est disponible dans Abaqus. Son extension en 3D s'impose à cause des éléments finis utilisés et a été codé sous forme de sous-programme utilisateur VUMAT. Ce critère considère quatre modes de rupture dont deux pour la rupture des fibres (traction et compression) et les deux autres pour la matrice (traction et compression) comme suit :

$$\text{Fibre en traction } (\sigma_{11} \geq 0) : d_{f+} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_+}\right)^2 + \alpha \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + \beta \left(\frac{\sigma_{13}}{S_{13}}\right)^2 = 1 \quad (4.46)$$

$$\text{Fibre en compression } (\sigma_{11} < 0) : d_{f-} = \left(\frac{\sigma_{11}}{X_-}\right)^2 = 1 \quad (4.47)$$

$$\text{Matrice : } d_m = \left(\frac{\sigma_{11}}{2X_+}\right)^2 + \frac{(\sigma_{22} + \sigma_{33})^2}{Y_+Y_-} + \left(\frac{\sigma_{12}}{S_{12}}\right)^2 + (\sigma_{22} + \sigma_{33}) \left(\frac{1}{Y_+} + \frac{1}{Y_-}\right) = 1 \quad (4.48)$$

avec $d_m = d_{m+}$ en traction ($\sigma_{22} + \sigma_{33} \geq 0$) et $d_m = d_{m-}$ en compression ($\sigma_{22} + \sigma_{33} < 0$).

$X_{(+/ -)}, Y_{(+/ -)}, S_{12}$ et S_{13} sont les contraintes ultimes à la rupture suivant les directions longitudinale, transversale et de cisaillement ; $d_{f(+/ -)}$ et $d_{m(+/ -)}$ sont les variables d'endommagement associées aux quatre modes de ruptures. Les coefficients α et β permettent de prendre en compte la contribution du cisaillement (respectivement dans les plans (x, y) et (x, z)) à l'initiation de l'endommagement de la fibre par traction. On considère que la direction x correspond à celle des fibres. Dès qu'un endommagement

survient c'est-à-dire quand l'une des variables d'endommagement atteint 1, la réponse du matériau endommagé devient :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11}^d & C_{12}^d & C_{13}^d & & & \\ C_{12}^d & C_{22}^d & C_{23}^d & & & \\ C_{13}^d & C_{11}^d & C_{33}^d & & & \\ & & & C_{44}^d & & \\ & & & & C_{55}^d & \\ & & & & & C_{66}^d \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{23} \end{pmatrix} \quad (4.49)$$

avec :

$$\begin{aligned} C_{11}^d &= (1 - d_f)C_{11}^0 \\ C_{22}^d &= (1 - d_f)(1 - d_m)C_{22}^0 \\ C_{33}^d &= (1 - d_f)(1 - d_m)C_{33}^0 \\ C_{12}^d &= (1 - d_f)(1 - d_m)C_{12}^0 \\ C_{13}^d &= (1 - d_f)(1 - d_m)C_{13}^0 \\ C_{23}^d &= (1 - d_f)(1 - d_m)C_{23}^0 \\ C_{44}^d &= 2(1 - d_f)(1 - S_{m+}d_{m+})(1 - S_{m-}d_{m-})G_{12} \\ C_{55}^d &= 2(1 - d_f)(1 - S_{m+}d_{m+})(1 - S_{m-}d_{m-})G_{13} \\ C_{66}^d &= 2(1 - d_f)(1 - S_{m+}d_{m+})(1 - S_{m-}d_{m-})G_{23} \end{aligned} \quad (4.50)$$

d_m et d_f sont les variables d'endommagement globales, relatives respectivement à la matrice et à la fibre. Elles combinent la traction et la compression pour une phase considérée (matrice ou fibre).

$$\begin{aligned} d_m &= 1 - (1 - d_{m+})(1 - d_{m-}) \\ d_f &= 1 - (1 - d_{f+})(1 - d_{f-}) \end{aligned} \quad (4.51)$$

Les $S_{m(+/-)}$ permettent de contrôler la perte des modules de cisaillement causée par la ruine de la matrice en traction ou en compression. Empiriquement, ces paramètres sont calibrés à $S_{m+} = 0.8$ et $S_{m-} = 0.5$ [83].

Une variable est introduite dans le code pour faciliter la suppression des éléments dont la matrice de rigidité endommagée se réduit à 0. Nous n'avons pas pris en compte

l'endommagement progressif (adoucissement) à cause de la rupture fragile des torons de fibres.

Les organigrammes d'implémentation des routines liées au toron et à la matrice sont donnés respectivement par les figures 4.51 et 4.52.

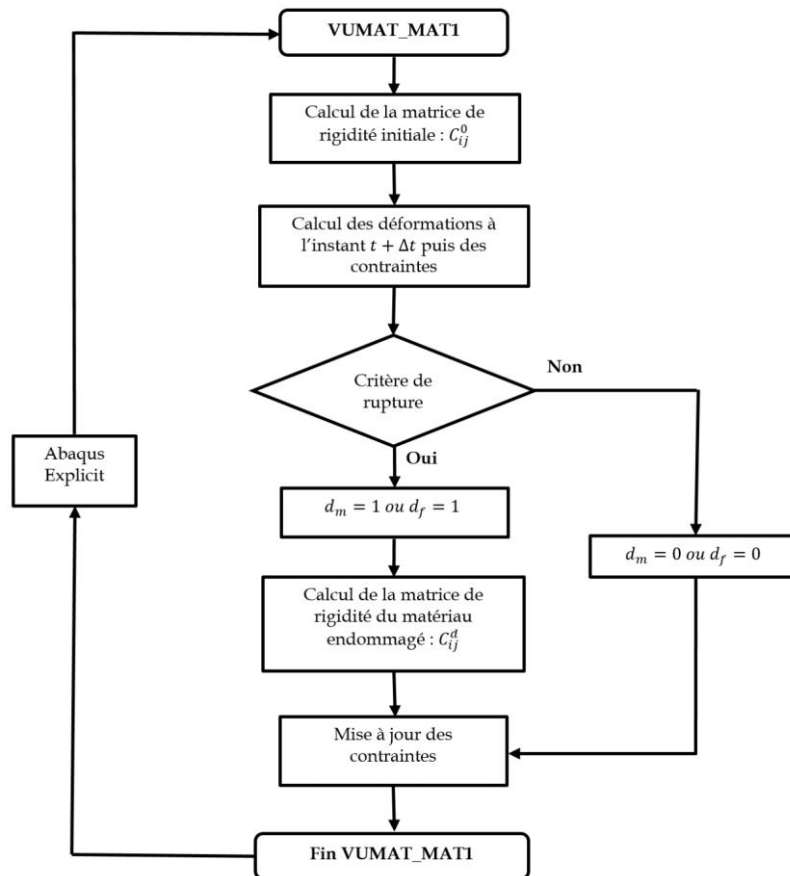


Figure 4.51 : Algorithme d'implémentation du comportement élastique endommageable des torons

Les limites à la rupture des torons suivant les différentes directions de sollicitations et les plans de cisaillements ne sont pas simples à déterminer. Certains auteurs proposent la méthode d'homogénéisation numérique d'un VER pour estimer ces valeurs. Celles choisies ici, sont des estimations en se basant sur des valeurs de la bibliographie [83]. La validation de ces paramètres a été effectuée pour une énergie d'impact de 30 J. En ce qui concerne la loi de comportement matricielle, tous les paramètres ont été identifiés par Nasraoui et al. [86] et résumés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6 : Résistances ultimes des torons de fibres (70% en volume)

Paramètres	X ₊ (GPa)	X ₋ (GPa)	Y ₊ (GPa)	Y ₋ (GPa)	S ₁₂ = S ₁₃ (GPa)
	3.95	3.45	0.485	0.49	0.298

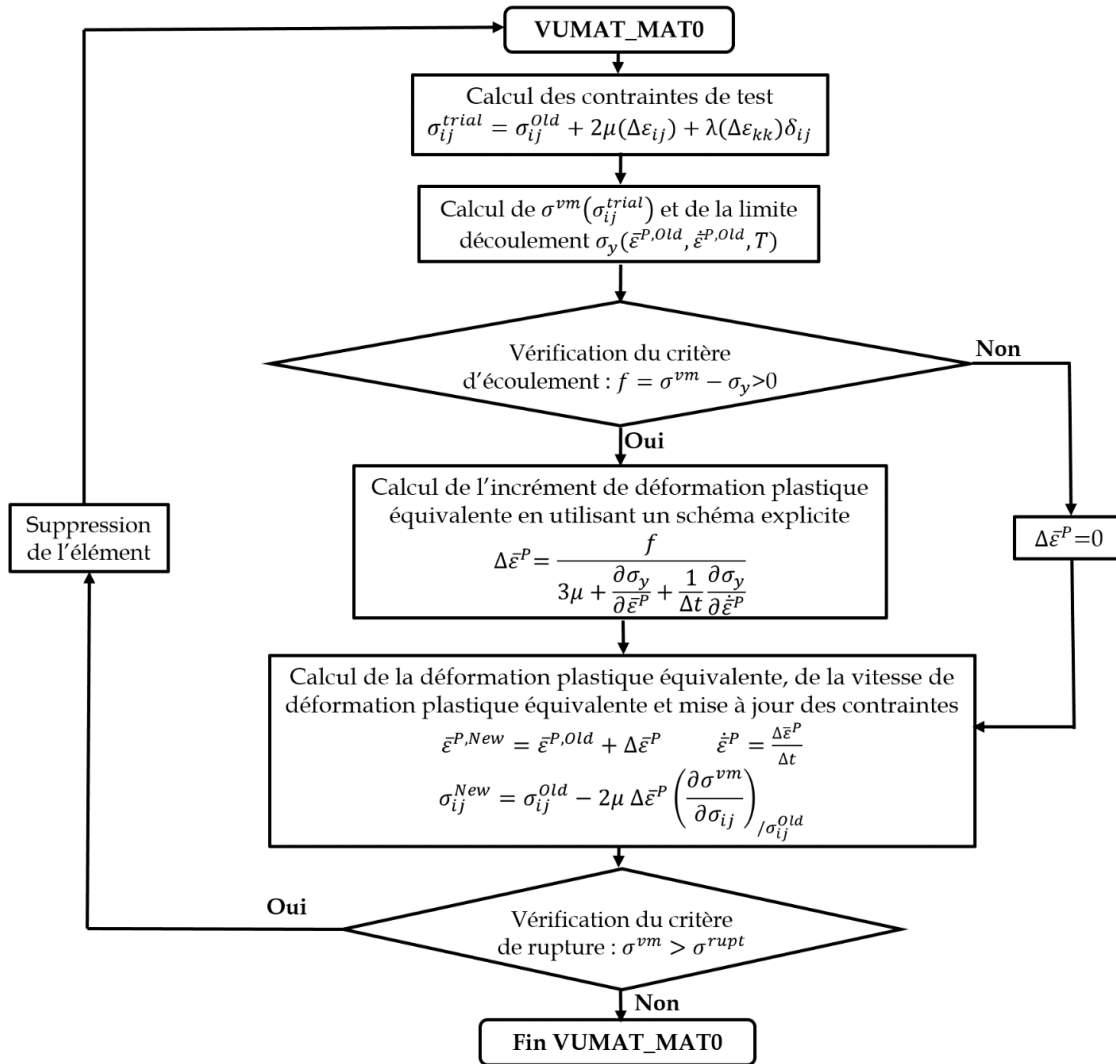


Figure 4.52 : Algorithme explicite d'implémentation de la loi de comportement élasto-viscoplastique de la matrice

Les simulations ont été effectuées pour une période de temps de 15 ms sur 36 cœurs (en parallèle sur des stations de travail Intel(R) Xeon(R) CPU E5-2640 v4, 2 × 2.40 GHz et 64 Go de mémoire RAM). Un essai dure environ 12h 20 min. Des énergies d'impact de 10 J à 60 J ont été testées. La faible épaisseur des éléments du modèle due à la complexité de la géométrie engendre un incrément de temps stable relativement faible (10^{-9} s). Après une étude de convergence, un incrément de temps de l'ordre de 10^{-8} s

a été utilisé. En cas, de difficulté de convergence pouvant être causée par une forte non linéarité, cet incrément est automatiquement réduit à 10^{-9} s.

4.4.3.2.3 Réponse macroscopique et confrontation avec la base de données expérimentales

Dans cette partie, nous présentons les résultats de la simulation à l'échelle mésoscopique et leur confrontation avec ceux issus des données expérimentales. Cette comparaison est faite aussi bien pour la réponse globale (force-temps, déplacement-temps et énergie-temps) que pour les contours d'endommagement.

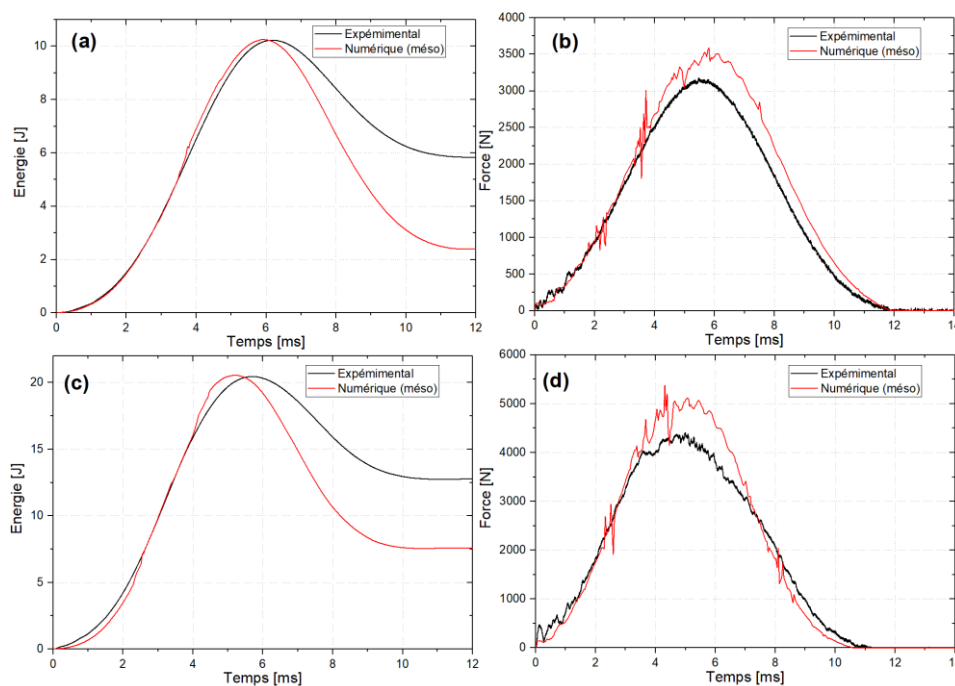


Figure 4.53 : Confrontations essai / simulation numérique. (a) Énergie-temps et (b) Force-temps à 10 J ; (c) Énergie-temps et (d) Force-temps à 20 J

Les figures 4.53(a) et (b) présentent respectivement les évolutions de l'énergie et de la force en fonction du temps, pour une énergie d'impact de 10 J. De même, les figures 4.53 (c) et (d) correspondent respectivement aux évolutions de l'énergie et de la force en fonction du temps, pour une énergie d'impact de 20 J. L'énergie d'impact ainsi que la pente de la courbe force-déplacement sont bien simulées à 10 et 20 J. Cependant, une surestimation de la force critique (F_{\max}) est à noter. A 10 J, l'écart entre la force critique simulée et celle expérimentale est d'environ 9.37%. Cette différence avoisine 19% à 20 J. La surestimation de la force critique est confirmée par la comparaison des énergies

absorbées. En effet, l'énergie absorbée prédite par la simulation numérique apparaît faible et peut être attribuée à l'imprécision des valeurs critiques de contraintes suivant les différents modes de sollicitations.

De manière générale, les valeurs prédites par le modèle numérique sont relativement correctes et notamment à une énergie d'impact de 30 J et 40 J (figure 4.54). La pente de la courbe force-temps et l'énergie d'impact sont correctement reproduites. Les forces critiques et les énergies absorbées sont très proches des résultats expérimentaux. La différence entre les valeurs d'énergie absorbée prédites par le modèle numérique et les données expérimentales reste inférieure à 7%. Malgré la similitude entre les courbes, l'effort chute plus brutalement dans le modèle numérique. Cela pourrait s'expliquer par la perte de raideur qu'engendre la suppression des éléments du modèle numérique. Par ailleurs, les oscillations sont moins importantes que dans le cas du modèle macroscopique et se synchronisent mieux avec les résultats expérimentaux. L'aire sous la courbe de la force en fonction du déplacement correspond à l'énergie absorbée par le matériau et dissipée sous forme d'endommagement.

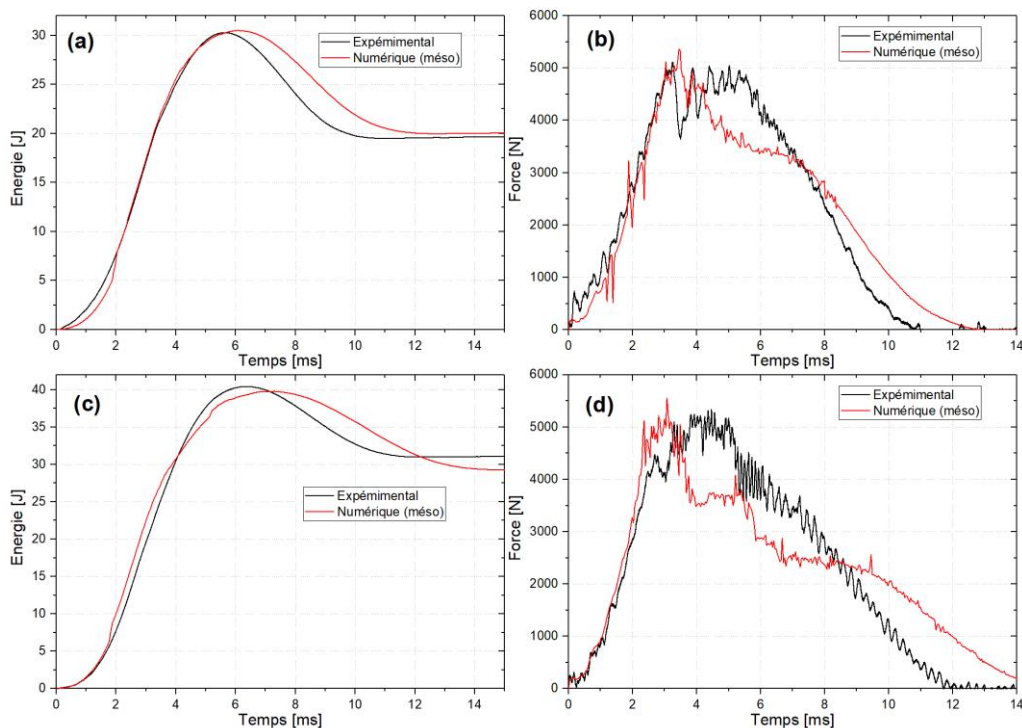


Figure 4.54 : Confrontations expérimentation / simulation numérique. (a) Energie-temps et (b) Force-temps à 30 J ; (c) Energie-temps et (d) Force-temps à 40 J

Sous l'impacteur, on note d'une part un faciès de rupture en croix et d'autre part que les fibres du pli opposé à celui impacté sont beaucoup plus sollicitées en traction. Une confrontation a été faite entre la coupe transversale de la zone centrale du modèle numérique et une image tomographique de la plaque endommagée à 60 J (figure 4.55). Les contours sont similaires notamment pour la rupture des fibres. L'indentation laissée après impact est de 10.34 mm expérimentalement et environ 9 mm lors de la simulation.

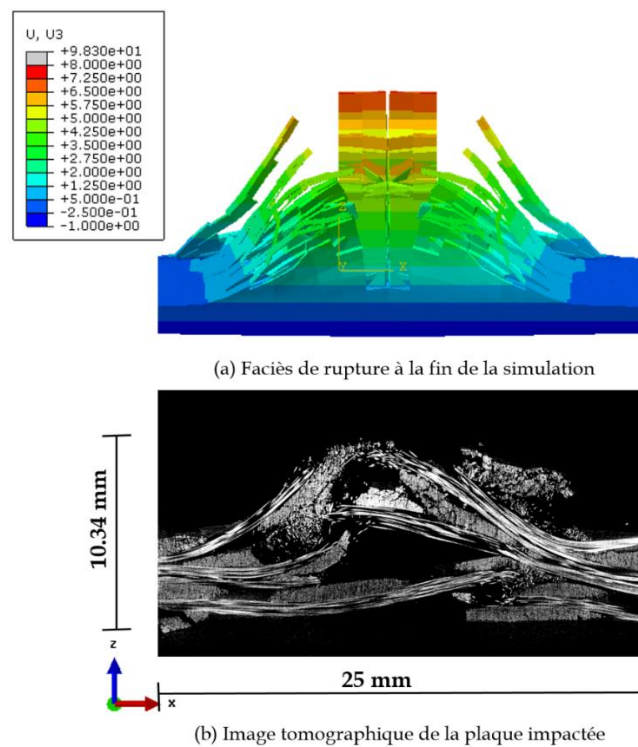


Figure 4.55 : Confrontations expérimentation/simulation numérique à 60 J

L'endommagement de la matrice intra-toron en utilisant le critère de Puck est illustré sur la figure 4.56. Cette figure montre que la fissuration matricielle s'initie au niveau du pli opposé à celui en contact avec l'impacteur. Lorsque le temps augmente, elle se propage progressivement dans la direction $\pm 45^\circ$. Les points de bridage de la plaque sont des zones sujettes à de la fissuration matricielle comme on peut le constater à l'instant $t = 6 \text{ ms}$.

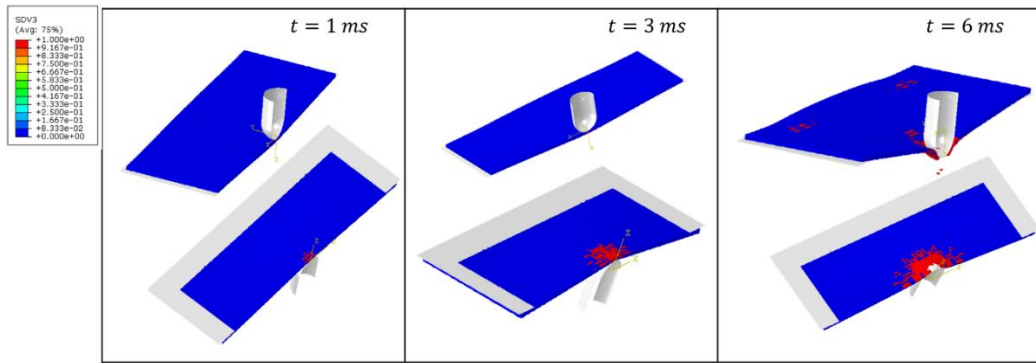


Figure 4.56 : Cinétique d'endommagement des torons par fissuration matricielle (Critère de Puck) à 30 J

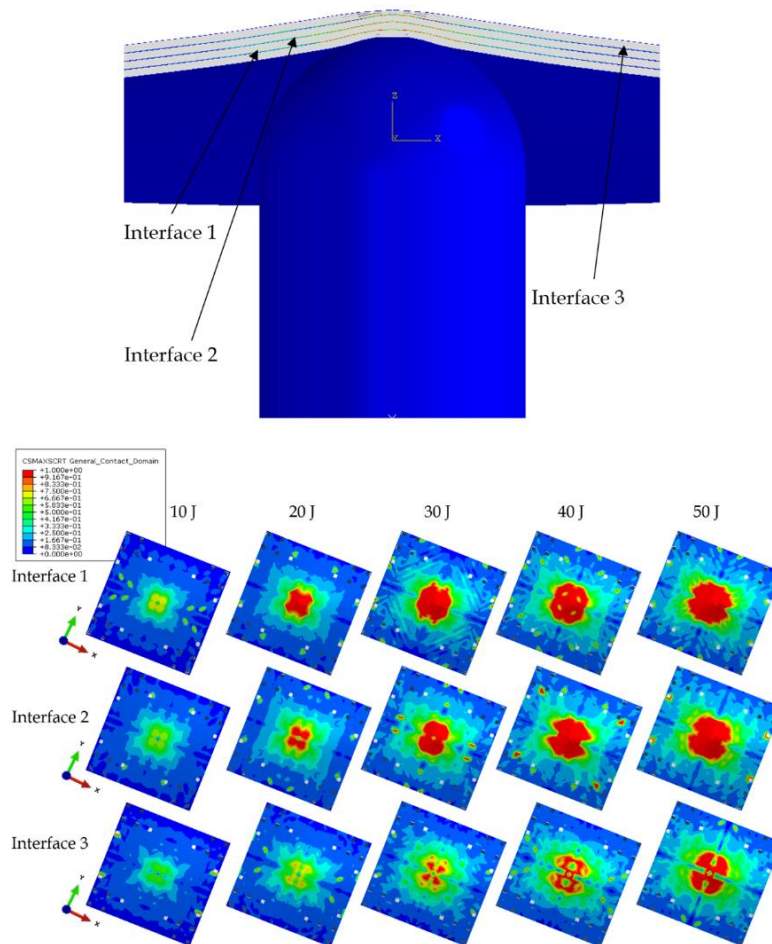


Figure 4.57 : Visualisation de l'étendue du délaminage aux différentes interfaces à $t = 2 \text{ ms}$ (modèle de zones cohésives)

Le délaminage à l'interface des plis a été simulé en utilisant des propriétés de contact cohésif entre les surfaces des plis adjacents. Toutes les interfaces ont été considérées

par paire comme le montre la figure 4.57. On peut remarquer que la surface délaminée diminue progressivement suivant le sens de l'impact et augmente avec l'énergie d'impact. La différence apparaît nettement entre l'interface 1 proche du pli impactée et l'interface 3 (qui se situe proche du pli opposé). Aussi, nous remarquons que la direction de propagation est la même à toutes les interfaces. Le délaminage se propage suivant les sens chaîne et trame du stratifié.

4.4.4 Conclusions

De par leur habilité à se solubiliser et à former des micelles de taille nanométrique, les Nanostrength permettent d'améliorer la résistance à l'impact des composites stratifiés acrylique/fibres de verre. Cela se caractérise principalement par le décalage du seuil de pénétration vers les énergies plus élevées. Les deux approches utilisées pour la simulation numérique de l'impact basse vitesse donnent des résultats satisfaisants. La première approche dite macroscopique considère le pli comme un matériau homogène, auquel on affecte les propriétés homogénéisées, calculées à partir d'une considération basée sur l'aspect tissé des plis. Ce modèle a l'avantage d'être plus simple à mettre en place et ne nécessite qu'un essai de cisaillement plan pour l'identification des propriétés d'endommagement intrapli. Le deuxième modèle dit multi-échelle nous a permis de comprendre l'endommagement aux différentes échelles du stratifié. Ce modèle donne une bonne prédiction pour des énergies en dessous du seuil de pénétration. Au-dessus du seuil de pénétration, l'impacteur pénètre totalement, ce qui témoigne de la nécessité de prendre en compte non seulement la vitesse de déformation, mais aussi le frottement entre l'impacteur et la plaque, et celui entre les différentes phases représentées.

4.5 Références

- [1] Cho JW, Paul DR. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. *Polymer*. 2001;42:1083-94.
- [2] Luckham PF, Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999;82:43-92.
- [3] Vaia RA, Ishii H, Giannelis EP. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials*. 1993;5:1694-6.
- [4] Soares VLP, Nascimento RSV, Menezes VJ, Batista L. TG characterization of organically modified montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004;75:671-6.
- [5] Wang K, Boumbimba RM, Bahlouli N, Ahzi S, Muller R, Bouquey M. Dynamic Compressive Behavior of a Melt Mixed Polypropylene/Organoclay Nanocomposites. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2011;134.
- [6] Jourdainne L, Matadi Boumbimba R, Triki B, Bouquey M, Muller R, Hébraud P, et al. Compact and flexible optical sensor designed for on-line monitoring. *International Journal of Material Forming*. 2012;5:1-9.
- [7] Matadi Boumbimba R, Bouquey M, Muller R, Jourdainne L, Triki B, Hébraud P, et al. Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: Characterization based on a compact and flexible optical sensor. *Polymer Testing*. 2012;31:800-9.
- [8] Bur AJ, Lee Y-H, Roth SC, Start PR. Measuring the extent of exfoliation in polymer/clay nanocomposites using real-time process monitoring methods. *Polymer*. 2005;46:10908-18.
- [9] Dantal B, Gupta S, Saigal A, Zimmerman M, Georgakoudi I. Characterization of a New Titanium Dioxide-Polymer Nanocomposite Material for Electronic Packaging using Light Scattering Spectroscopy. *ASME 2008 International Mechanical Engineering Congress and Exposition: American Society of Mechanical Engineers*; 2008. p. 1147-50.
- [10] Garg M, Mulliken AD, Boyce MC. Temperature Rise in Polymeric Materials During High Rate Deformation. *Journal of Applied Mechanics*. 2008;75.
- [11] Rittel D. On the conversion of plastic work to heat during high strain rate deformation of glassy polymers. *Mechanics of Materials*. 1999;31:131-9.
- [12] Eyring H. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of chemical physics*. 1936;4:283-91.
- [13] Arruda EM, Boyce MC, Jayachandran R. Effects of strain rate, temperature and thermomechanical coupling on the finite strain deformation of glassy polymers. *Mechanics of Materials*. 1995;19:193-212.
- [14] Bauwens-Crowet C. The compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates. *Journal of Materials Science*. 1973;8:968-79.
- [15] Richeton J, Ahzi S, Vecchio KS, Jiang FC, Adharapurapu RR. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. *International Journal of Solids and Structures*. 2006;43:2318-35.
- [16] Fotheringham D, Cherry B, Bauwens-Crowet C. Comment on "the compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates". *Journal of Materials Science*. 1976;11:1368-71.
- [17] Chivrac F, Gueguen O, Pollet E, Ahzi S, Makradi A, Averous L. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch-based nano-biocomposites. *Acta Biomaterialia*. 2008;4:1707-14.
- [18] Chivrac F, Gueguen O, Pollet E, Averous L, Ahzi S, Belouettar S. Micromechanically-Based Formulation of the Cooperative Model for the Yield Behavior of Starch-Based Nano-Biocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2010;10:2949-55.

- [19] Takayanagi M, Uemura S, Minami S. Application of equivalent model method to dynamic rheo-optical properties of crystalline polymer. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*: Wiley Online Library; 1964. p. 113-22.
- [20] Matadi Boumbimba R, Wang K, Bahlouli N, Ahzi S, Rémond Y, Addiego F. Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclay nanocomposites. *Mechanics of Materials*. 2012;52:58-68.
- [21] Turcsanyi B, Pukanszky B, Tüdös F. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters*. 1988;7:160-2.
- [22] Hocine NA, Médéric P, Aubry T. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polymer Testing*. 2008;27:330-9.
- [23] Naveau E, Dominkovics Z, Detrembleur C, Jérôme C, Hári J, Renner K, et al. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2011;47:5-15.
- [24] Truss RW, Yeow TK. Effect of exfoliation and dispersion on the yield behavior of melt-compounded polyethylene-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006;100:3044-9.
- [25] Lee YH, Kuboki T, Park CB, Sain M, Kontopoulou M. The effects of clay dispersion on the mechanical, physical, and flame-retarding properties of wood fiber/polyethylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010;118:452-61.
- [26] Boumbimba RM, Coulibaly M, Peng Y, N'souglo E, Wang K, Gerard P. Investigation of the impact response of PMMA-based nano-rubbers under various temperatures. *Journal of Polymer Research*. 2018;25:76.
- [27] Mbarek I, Boumbimba RM, Rusinek A, Voyiadjis G, Gerard P, Samadi-Dooki A. The dynamic behavior of poly (methyl methacrylate) based nano-rubbers subjected to impact and perforation: Experimental investigations. *Mechanics of Materials*. 2018;122:9-25.
- [28] Klosak M, Rusinek A, Jankowiak T, El Qoubba Z, Boumbimba RM, Bendarma A. Dynamic perforation and compression tests of PMMA for a wide range of temperatures-experimental and preliminary numerical analysis. *EPJ Web of Conferences: EDP Sciences*; 2018. p. 02055.
- [29] Zhong WZ, Mbarek IA, Rusinek A, Bernier R, Jankowiak T, Sutter G. Development of an experimental set-up for dynamic force measurements during impact and perforation, coupling to numerical simulations. *International Journal of Impact Engineering*. 2016;91:102-15.
- [30] Boumbimba RM, Wang K, Hablot E, Bahlouli N, Ahzi S, Avérous L. Renewable biocomposites based on cellulose fibers and dimer fatty acid polyamide: experiments and modeling of the stress-strain behavior. *Polymer Engineering & Science*. 2017;57:95-104.
- [31] Boumbimba RM, Ahzi S, Bahlouli N, Ruch D, Gracio J. Dynamic mechanical properties of PMMA/organoclay nanocomposite: experiments and modeling. *Journal of Engineering Materials and Technology*. 2011;133:030908.
- [32] Arruda EM, Boyce MC. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining. *International Journal of Plasticity*. 1993;9:697-720.
- [33] Richeton J, Ahzi S, Vecchio KS, Jiang FC, Makradi A. Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates. *International Journal of Solids and Structures*. 2007;44:7938-54.
- [34] Arruda EM, Boyce MC. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 1993;41:389-412.
- [35] Recht R, Ipson T. Ballistic perforation dynamics. *Journal of Applied Mechanics*. 1963;30:384-90.
- [36] Zhong W, Mbarek I, Rusinek A, Bernier R, Jankowiak T, Sutter G. Development of an experimental set-up for dynamic force measurements during impact and perforation, coupling to numerical simulations. *International Journal of Impact Engineering*. 2016;91:102-15.

- [37] Matadi Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Gerard P. Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer. *Composites Part B: Engineering*. 2015;76:332-42.
- [38] Bashar MT, Sundararaj U, Mertiny P. Mode-I interlaminar fracture behaviour of nanoparticle modified epoxy/basalt fibre-reinforced laminates. *Polymer Testing*. 2013;32:402-12.
- [39] Yang X, Yi F, Xin Z, Zheng S. Morphology and mechanical properties of nanostructured blends of epoxy resin with poly (ϵ -caprolactone)-block-poly (butadiene-co-acrylonitrile)-block-poly (ϵ -caprolactone) triblock copolymer. *Polymer*. 2009;50:4089-100.
- [40] Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening. *Polymer*. 1985;26:1855-63.
- [41] Nasraoui M, Forquin P, Siad L, Rusinek A. Influence of strain rate, temperature and adiabatic heating on the mechanical behaviour of poly-methyl-methacrylate: Experimental and modelling analyses. *Materials & Design*. 2012;37:500-9.
- [42] G'sell C, Jonas J. Determination of the plastic behaviour of solid polymers at constant true strain rate. *Journal of Materials Science*. 1979;14:583-91.
- [43] Kpenyigba KM, Jankowiak T, Rusinek A, Pesci R, Wang B. Effect of projectile nose shape on ballistic resistance of interstitial-free steel sheets. *International Journal of Impact Engineering*. 2015;79:83-94.
- [44] Patel M, Bartle I, Bastioli C, Doutlik K, Ehrenberg J, Johansson D, et al. Towards the integration of renewable raw materials in EU climate policy. Part 1. AGRO FOOD INDUSTRY HI-TECH. 2002;13:28-31.
- [45] Hablot E, Zheng D, Bouquey M, Avérous L. Polyurethanes based on castor oil: kinetics, chemical, mechanical and thermal properties. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2008;293:922-9.
- [46] Hablot E, Donnio B, Bouquey M, Avérous L. Dimer acid-based thermoplastic polyamides: reaction kinetics, properties and structure. *Polymer*. 2010;51:5895-902.
- [47] Bueno-Ferrer C, Hablot E, Perrin-Sarazin F, Garrigós MC, Jiménez A, Averous L. Structure and morphology of new bio-based thermoplastic polyurethanes obtained from dimeric fatty acids. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2012;297:777-84.
- [48] Fan XD, Deng Y, Waterhouse J, Pfromm P. Synthesis and characterization of polyamide resins from soy-based dimer acids and different amides. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998;68:305-14.
- [49] Reulier M, Avérous L. Elaboration, morphology and properties of renewable thermoplastics blends, based on polyamide and polyurethane synthesized from dimer fatty acids. *European Polymer Journal*. 2015;67:418-27.
- [50] Mori T, Tanaka K. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica*. 1973;21:571-4.
- [51] Davies W. The theory of elastic composite materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1971;4:1325.
- [52] Moussa M, Ghoneim A, Hakim AA, Turky G. Electrical and thermal properties of nylon 6/calcium carbonate composites. *Advances in Polymer Technology: Journal of the Polymer Processing Institute*. 2009;28:257-66.
- [53] Yousfi M, Livi S, Dumas A, Crépin-Leblond J, Greenhill-Hooper M, Duchet-Rumeau J. Compatibilization of polypropylene/polyamide 6 blends using new synthetic nanosized talc fillers: Morphology, thermal, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 2014;131.
- [54] Alonso M, Gonzalez A, De Saja J, Escalona AM. Quality control of mineral impurities in industrial talcs by thermogravimetric analysis. *Thermochimica acta*. 1991;184:125-30.

- [55] Reulier M, Boumbimba RM, Rasselet D, Avérous L. Renewable thermoplastic multiphase systems from dimer fatty acids, with mineral microfillers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133.
- [56] Boumbimba RM, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou a, Bonfoh N, Gerard P. Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures. *Composite Structures*. 2017;160:939-51.
- [57] Matadi Boumbimba R, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Gerard P. Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures. *Composite Structures*. 2017;160:939-51.
- [58] Boumbimba RM, Froustey C, Viot P, Gerard P. Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer. *Composites Part B: Engineering*. 2015;76:332-42.
- [59] Ramakrishnan KR, Guerard S, Viot P, Shankar K. Effect of block copolymer nano-reinforcements on the low velocity impact response of sandwich structures. *Composite Structures*. 2014;110:174-82.
- [60] Gómez-del Río T, Salazar A, Pearson R, Rodríguez J. Fracture behaviour of epoxy nanocomposites modified with triblock copolymers and carbon nanotubes. *Composites Part B: Engineering*. 2016;87:343-9.
- [61] Yee AF, Pearson RA. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *Journal of Materials Science*. 1986;21:2462-74.
- [62] Forquin P, Nasraoui M, Rusinek A, Siad L. Experimental study of the confined behaviour of PMMA under quasi-static and dynamic loadings. *International Journal of Impact Engineering*. 2012;40:46-57.
- [63] Rittel D, Dorogoy A. Impact of thick PMMA plates by long projectiles at low velocities. Part I: Effect of head's shape. *Mechanics of Materials*. 2014;70:41-52.
- [64] Reis P, Ferreira J, Zhang Z, Benameur T, Richardson M. Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix. *Composites Part B: Engineering*. 2013;46:7-14.
- [65] Aktaş M, Atas C, İçten BM, Karakuzu R. An experimental investigation of the impact response of composite laminates. *Composite Structures*. 2009;87:307-13.
- [66] Turon A, Camanho PP, Soto A, González EV. 8.8 Analysis of Delamination Damage in Composite Structures Using Cohesive Elements. *Comprehensive Composite Materials II*. Oxford: Elsevier; 2018. p. 136-56.
- [67] Sarrado C, Leone FA, Turon A. Finite-thickness cohesive elements for modeling thick adhesives. *Engineering Fracture Mechanics*. 2016;168:105-13.
- [68] Angioni SL, Meo M, Foreman A. A comparison of homogenization methods for 2-D woven composites. *Composites Part B: Engineering*. 2011;42:181-9.
- [69] Liu X, Rouf K, Peng B, Yu W. Two-step homogenization of textile composites using mechanics of structure genome. *Composite Structures*. 2017;171:252-62.
- [70] Jiang W-G. Implementation of domain superposition technique for the nonlinear analysis of composite materials. *Journal of Composite Materials*. 2012;47:243-9.
- [71] Boufaida Z, Boisse J, Andr?? Sp, Farge L. Mesoscopic strain field analysis in a woven composite using a spectral solver and 3D-DIC measurements. *Composite Structures*. 2017;160:604-12.
- [72] Chamis CC. Simplified Composite Micromechanics equations for hygral , thermal and mechanical properties. *Conference of the society of the plastics Industry Reinforced Plastics/Composite Inst. United States*;1983.
- [73] Kinvi-Dossou G, Matadi Boumbimba R, Bonfoh N, Koutsawa Y, Eccli D, Gerard P. A numerical homogenization of E-glass/acrylic woven composite laminates: Application to low velocity impact. *Composite Structures*. 2018;200:540-54.

- [74] Johnson AF. Modelling fabric reinforced composites under impact loads. 2001;32:1197-206.
- [75] Pinho ST, Robinson P, Iannucci L. Fracture toughness of the tensile and compressive fibre failure modes in laminated composites. *Composites Science and Technology*. 2006;66:2069-79.
- [76] Schwab M, Todt M, Pettermann HE, Biomechanics S. Simulation of the Intermediate Velocity Impact Behaviour of Woven Composite Laminates Applying. 2015:19-24.
- [77] Schwab M, Todt M, Wolfahrt M, Pettermann HE. Failure mechanism based modelling of impact on fabric reinforced composite laminates based on shell elements. *Composites Science and Technology*. 2016;128:131-7.
- [78] Zhang J, Zhang X. An efficient approach for predicting low-velocity impact force and damage in composite laminates. *Composite Structures*. 2015;130:85-94.
- [79] Lou X, Cai H, Yu P, Jiao F, Han X. Failure analysis of composite laminate under low-velocity impact based on micromechanics of failure. *Composite Structures*. 2017;163:238-47.
- [80] User AA. VUMAT for Fabric Reinforced Composites. Dassault Systèmes. 2008:1-10.
- [81] Matadi Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Olive JM, Léonardi F, Gerard P, et al. Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri bloc copolymers. *Composite Structures*. 2014;116:414-22.
- [82] Matadi Boumbimba R, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Gerard P. Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures. *Composite Structures*. 2017;160:939-51.
- [83] Nie Z. Advanced Mesomechanical Modeling of Triaxially Braided Composites for Dynamic Impact Analysis With Failure. 2014.
- [84] Hashin Z. Failure Criteria for Unidirectional Fiber Composites. *Journal of Applied Mechanics*. 1980;vol. 74:pp. 329-34.
- [85] A. Puck HS. Failure Analysis of FRP Laminates by means of Physical Based Phenomenological Models. *Composites Science and Technology*. 1998;vol. 58:pp. 1045-67.
- [86] Nasraoui M, Forquin P, Siad L, Rusinek A. Influence of strain rate, temperature and adiabatic heating on the mechanical behaviour of poly-methyl-methacrylate: Experimental and modelling analyses. *Materials and Design*. 2012;37:500-9.

Partie 5 : Projet scientifique

5. Projet scientifique

5.1 Projets à court terme

5.1.1 Prise en compte de l'endommagement dans le comportement mécanique des polymères contenant des nanocharges

Pour ce qui concerne la thématique traitant des polymères contenant des nanocharges, nous souhaitons dans un avenir proche prendre en compte l'effet de l'endommagement sur le comportement mécanique et décrire finement les mécanismes d'endommagement dans ce type de matériau. Pour la prise en compte de l'endommagement, nous envisageons d'introduire un nouveau potentiel d'endommagement :

$$\mathbf{D}^V = \frac{\partial \phi(\sigma, f, \dots)}{\partial \sigma}$$

où \mathbf{D}^V est le tenseur des vitesses de déformation volumique, ϕ est le potentiel d'endommagement et dépend de nombreux paramètres, notamment de la contrainte σ ainsi que de la porosité f . La forme du potentiel d'endommagement devra être déterminée en corrélation avec les observations expérimentales, les paramètres d'essai et les données matériau.

Enfin dans l'objectif de construire des modèles micromécaniques tenant compte de la physique inhérente à ces matériaux, nous projetons de suivre in situ l'évolution locale des champs de déformations dans ces matériaux. Le développement d'outils métrologiques de mesures des déformations triaxiales est envisagé, et permettra d'apporter toutes les informations nécessaires aussi bien à la compréhension des phénomènes qu'à la mise en place d'un protocole d'identification. Nous utiliserons pour cela les techniques optico-numériques de corrélation d'images.

Ces méthodes, basées sur la corrélation d'images numériques, permettent d'obtenir des données quantitatives précises en plusieurs centaines (voire plusieurs milliers) de points à la surface de l'échantillon. L'information ainsi obtenue permet de caractériser les hétérogénéités de déformations du matériau, qui seraient masquées par l'utilisation de méthodes plus classiques. Le principe de ces techniques de corrélation

est d'enregistrer une série d'images du mouchetis déposé à la surface de l'échantillon à différents niveaux de chargement mécanique. Puis, sur les images obtenues, nous choisirons l'ensemble des « points » où nous souhaitons faire une mesure. Cette technique, couplée à la mesure des champs de déformations hors-plan, permet d'envisager le suivi des champs de déformations triaxiales à l'échelle microscopique. Dans le cas spécifique du PMMA contenant des blocs copolymères à l'échelle nanométrique, la présence de ces motifs sous forme de micelles allongés, limite fortement l'utilisation des modèles micromécaniques classiques pour décrire leurs propriétés effectives. Nous prévoyons de recourir aux méthodes statistiques, basées sur les fonctions de probabilité. Des contacts ont déjà été pris avec le Dr Amine MIKDAM de l'ENSAM de Casablanca, précurseur dans l'utilisation de ces méthodes pour la détermination de la conductivité électrique des polymères renforcés par des nanotubes de carbone.

5.1.2 Etude de la tenue à l'impact après sollicitation en fatigue, des composites stratifiés à base d'acrylique

Cette étude est en cours depuis 1 an et demi et est en rapport avec la thèse de Tomasz LIBURA

L'objectif de ce travail est d'étudier :

- Le comportement thermomécanique en fatigue, de comprendre l'apparition et la propagation de l'endommagement associé à ces contraintes d'origine cyclique ;
- Comportement en fatigue après un impact basse vitesse/résistance à l'impact après fatigue ;
- Résistance à la perforation après fatigue ;
- Le comportement en fatigue et à l'impact après réparation.

En effet, les composites stratifiés à base de résines acryliques (Elium), renforcés de fibres de carbone (CFRA) ou de verre (GFRA) ont récemment été mis en évidence grâce à un ensemble de caractéristiques intéressantes par rapport aux matériaux conventionnels tels que les composites à base d'époxy, l'aluminium ou l'acier. En effet,

à l'image des stratifiés à matrices époxy, les composites CFRA et GFRA devraient connaître un essor dans des structures nécessitant une forte résistance et une rigidité spécifique. Les effets couplés de l'amélioration des propriétés physiques et leur caractère recyclable, en font des matériaux de choix pour le secteur automobile, de l'industrie navale, de l'aéronautique et de l'aérospatiale. Cependant, la connaissance de leur comportement mécanique, de leur endommagement et plus encore de leur tenue mécanique, suite à une sollicitation en fatigue puis impact, restent à ce jour marginale. Les coûts de remplacement des composants CFRA et GFRA endommagés mettent en évidence l'importance de la disponibilité de procédures efficaces pour connaître la durée de vie de ces matériaux.

- Nous nous proposons donc dans cette étude de comprendre au travers d'une approche expérimentale et numérique, l'effet du vieillissement (en fatigue) sur la tenue à l'impact des composites à base d'acrylique. Il sera question d'étudier ou de décrire :

- le comportement thermomécanique en fatigue, de comprendre l'apparition et la propagation de l'endommagement associé à ces contraintes d'origine cyclique ;

-la résistance à l'impact de ces plaques ayant au préalable été soumises à de la fatigue, ou à une réparation (des tests à un ou plusieurs impacts sont à prévoir) ;

-d'analyser, les mécanismes d'endommagement et de rupture (initiation, évolution), au moyen d'outils tels que le MEB, la CND, l'analyse d'images et l'émission acoustique.

-les lois cohésives de la couche adhésive, nécessaires pour reproduire numériquement les chemins de défaillance observés expérimentalement, puis de valider ces approches par une comparaison entre les prédictions numériques et les données issues de la caractérisation expérimentale (en fatigue et en impact).

En complément à ce projet, nous envisageons également de construire un canon à gaz, qui nous permettra d'effectuer des essais de type multi-impacts sur des plaques en composites.

5.2 Projet à long terme

5.2.1 Modélisation micromécanique des composites à fibres longues

L'utilisation croissantes des composites à fibres longues dans diverses industries, commande aux chercheurs d'élaborer des modèles de plus en plus sophistiqués pour prendre en compte les différentes spécificités de ces matériaux. Dans le cas particulier des composites unidirectionnels à fibres longues, la prise en compte de l'anisotropie au moyen de modèles micromécaniques, demeure à ce jour un sujet d'un grand intérêt.

Dans ce travail, nous proposerons une nouvelle approche micromécanique pour déterminer les champs de déformations et de contraintes dans chaque phase de l'inclusion composite. Nous nous intéresserons au cas d'une inclusion de forme cylindrique infinie avec prise en compte de l'anisotropie du comportement. Cette nouvelle approche est basée sur la technique des tenseurs de Green et le concept de tenseurs d'Eshelby intérieur et extérieur de l'inclusion composite.

Cette approche a déjà été utilisée pour la modélisation du comportement élastique des matériaux avec un comportement isotrope, mais jamais dans le cas anisotrope. L'objectif de cette étude sera donc d'utiliser cette approche pour modéliser le comportement élastique d'un matériau composite à fibres longues avec la prise en compte de l'anisotropie induite par les fibres (considération 3D). Cette modélisation devrait se faire sans aucune hypothèse simplificatrice. Cette étude est d'un grand intérêt notamment pour obtention des propriétés effectives des torons et pour alimenter nos approches multi-échelles. Cette étude sera menée en collaboration avec mon collègue Napo Bonfoh.

5.2.2 Modélisation du comportement thermomécanique de matériaux composites à matrice acrylique renforcée par des fortes concentrations en silice et soumis à des cycles de températures sévères.

Le développement récent des résines thermoplastiques acryliques liquides ouvre de nombreux horizons dans le remplacement des structures pour lesquelles,

l'usage des résines thermodurcissables était devenu presque familier. Cependant leurs propriétés mécaniques paraissent encore insuffisantes pour certaines applications pour lesquelles une résistance accrue est nécessaire. Pour pallier à ces insuffisances, une des solutions consisterait en l'ajout de fortes fractions volumiques de charges minérales telles que les silices (le but étant de garder le caractère recyclable du matériau résultant).

L'effet couplé du taux de charge élevé et des chargements cycliques d'origines thermiques, peut conduire à l'apparition des fissures au sein du matériau. Développer un outil d'optimisation du taux de charge maximal, garantissant une longue durée de vie de la structure demeure donc d'un grand intérêt scientifique.

Des essais mécaniques seront réalisés pour caractériser le comportement thermomécanique des phases constitutives sur toute la plage de températures de fonctionnement. Ces essais permettront également d'identifier et de quantifier les différents modes d'endommagement de tels matériaux soumis à des cycles thermiques. Les informations ainsi recueillies serviront à développer un modèle micromécanique pour la prédiction du comportement effectif du matériau hétérogène à fortes fractions de charge. Les méthodes variationnelles à forte fraction de renforts seront développées. Ces méthodes variationnelles basées sur le concept des champs de polarisation uniformes par phase, seront reconsidérées en introduisant des champs de polarisation non uniformes par phase, traduisant de manière plus réaliste les interactions entre les phases. L'évaluation des champs locaux (déformation, contraintes, température, etc.) dans les différentes phases servira à la description des modes d'endommagement. Le modèle micromécanique ainsi développé sera ensuite implémenté dans un code de calculs par éléments finis afin de simuler la réponse d'une structure sous diverses sollicitations thermomécaniques

5.2.3 Caractérisation et modélisation du comportement mécanique et thermique des mousses de polyuréthane biosourcés : Effet du vieillissement hydrique et thermique

Avec l'apparition des normes environnementales de plus en plus exigeantes, de nombreux industriels ont fait le choix de s'investir de plus en plus dans le

remplacement des mousses polymères d'origine fossiles par des mousses biosourcées. En effet, en plus de leur capacité à être produites sous différentes formes (souples, semi-rigides et rigides), ces matériaux présentent l'avantage d'être biodégradables. Lorsqu'elles sont exposées à un environnement humide ou lorsqu'elles sont soumises à des cycles de températures, leur microstructure peut évoluer et par voie de conséquence affecter leurs propriétés mécaniques et thermiques. On se propose dans ce travail d'étudier l'effet de la taille et de la forme des cellules sur le comportement mécanique et thermique des mousses polyuréthane par une approche expérimentale et numérique. Des essais de compression quasi statique sur des mousses exposées à un environnement humide ou ayant subi un cycle de températures seront réalisés. Il sera ensuite question de caractériser finement l'évolution de la microstructure, dans le sens de la montée de la mousse et dans le sens transversal. L'idée étant de rechercher le gradient de propriétés (qui dépend fortement de la taille et de la forme des cellules, et de la densité de la mousse) dans le sens de montée et dans le sens transversal. Du point de vue de la modélisation, une approche d'homogénéisation numérique périodique au moyen de la Mécanique du Génome de la Structure sera utilisée pour connaître les propriétés mécaniques de chaque niveau d'organisation de la mousse. Pour finir, l'ensemble de la mousse sera reconstitué numériquement, en l'assimilant à un stratifié (avec présence de contacts cohésifs aux interfaces entre les différentes strates contenant des tailles de cellule différentes)

5.2.4 Etude de la capacité d'absorption des chocs des composites stratifiés obtenus par impression 3D

Ce projet en collaboration avec le Dr Kui Wang de la *Central South University (CSU) de Changsha en chine*, portera sur l'usage des structures obtenues en impression 3D pour l'absorption des chocs. L'objectif visé par cette étude est l'obtention des composites dont on maîtrise parfaitement la microstructure, ce qui pourrait faciliter leur reproduction en simulation numérique. Cette thématique comporte de nombreux verrous scientifiques tels que :

-L'élaboration des composites à fibres continues en impression 3D (maîtrise des paramètres de mise en œuvre) ;

- La caractérisation de la microstructure aux différentes échelles (présence et taille des porosités aux différentes échelles) ;
- Le comportement mécanique, avec prise en compte de la direction d'impression, des porosités aux différentes échelles et des mécanismes d'endommagement ;
- En simulation numérique, détermination des propriétés de la zone cohésive.

Conclusion générale

Du début de ma thèse, en passant successivement par mes différents stages post-doctoraux et mon recrutement en tant que maître de conférences à l'ENIM, mes activités de recherche se sont surtout concentrées sur les problèmes de nanostructuration et de comportement dynamique des polymères et composites. Cette recherche a pour but principale de répondre aux exigences d'allègement, de recyclage, d'utilisation de polymères respectueux de l'environnement et d'amélioration de la tenue à l'impact. Elle aborde aussi bien les aspects expérimentaux que de modélisation et s'est construite à partir des collaborations industrielles et académiques. Ce contact permanent avec le monde industriel a beaucoup contribué au développement de ces thématiques, grâce aux financements de stages de master et d'accompagnement de thèse et projets. Mon arrivée à l'ENIM m'a davantage rapproché du monde industriel. L'encadrement des projets de fin d'études et des stages de 2^{ème} et 4^{ème} année, m'ont permis de maintenir un contact permanent avec le monde industriel.

Le renforcement à l'échelle nanométrique permet une amélioration des propriétés physiques sans augmentation significative de la densité. Le facteur de forme des charges joue un rôle crucial dans cette amélioration de propriétés. Ces améliorations observées sur les matrices renforcées de nanocharges, sont amplifiées quand ces matrices renforcées sont utilisées comme matrices d'imprégnation des tissus de fibres de verre ou de carbone. Il apparaît de manière évidente que la prise en compte du confinement de la matrice dans les modèles développés serait d'une grande utilité pour la prédiction des propriétés à l'impact et en fatigue. Pour ce qui concerne les matériaux composites recyclables et à matrices biosourcés, la compréhension de l'apparition de l'endommagement et de son développement sous l'effet de cycles de températures, nous apparaît aussi être d'un grand intérêt.

Le développement de collaboration avec les collègues du laboratoire et des autres universités à l'échelle nationale et internationale, pourrait permettre de consolider ces approches et d'investiguer des nouveaux champs. Nous envisageons par exemple de

pouvoir visualiser les phénomènes de décohésion fibre/matrice et de coalescence de la fissuration.

Sur un plan purement personnel, en travaillant de manière soutenue, j'ai réussi à développer progressivement les thématiques autour des polymères et composites au sein du laboratoire (LEM3). Ma production scientifique demeure satisfaisante et régulière. Le fait d'enseigner en 3 et 5^{ème} année, devant des publics issus de différentes écoles d'ingénieurs, a beaucoup participé à ma maturité et facilité mon contact avec les étudiants. Mes responsabilités administratives et scientifiques, plus particulièrement ma position d'élus au Collégium Lorraine INP et les responsabilités annexes que cela engage, démontrent en bien des points que je suis outillé et prêt à diriger des activités de recherche.

Copie des 5 publications les plus significatives



Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclay nanocomposites

R. Matadi Boumbimba^a, K. Wang^{a,b}, N. Bahlouli^a, S. Ahzi^{a,*}, Y. Rémond^a, F. Addiego^b

^aIMFS/CNRS, University of Strasbourg, 2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

^bAMS, Public Research Centre Henri Tudor, 66 Rue de Luxembourg, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 November 2011

Received in revised form 26 March 2012

Available online 20 April 2012

Keywords:

Polypropylene

Organoclay

Nanocomposites

High strain rate

Cooperative model

Micromechanics

ABSTRACT

In this work, high strain rate compressive yield stress of polypropylene based organoclay nanocomposites has been studied. For this, a three-phase approach is proposed to model the yield behavior of the polymer nanocomposite. This approach is based on the micromechanical formulation of the cooperative model for the yield behavior of semi-crystalline polymers combined with the effect of nanoparticles and their distribution on yielding. In this, our proposed approach accounts for strain rate and temperature effects as well as for the extent of exfoliation of the organoclay fillers. Split Hopkinson pressure bars apparatus was used to carry out high strain rate tests at various temperatures and different strain rates. The experimental results show that the yield stress is strain rate, temperature, and organoclay concentration sensitive. It is also shown that the yield stress is significantly affected by the extent of exfoliation. Our model predictions are compared to the experimental results and a good agreement is found.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the field of nano-materials, the last decades were marked by the development of nanocomposites. As a member of this family of materials, the polymer based clay nanocomposites have induced considerable research (Jourdainne et al., 2012; Usuki et al., 1993; Vaia et al., 1993). This is mainly because the introduction of a low amount of clay leads to the enhancement of physical and thermal properties, such as higher modulus (Matadi et al., 2009; Mingliang and Demin, 2009; Usuki et al., 1993), high heat distortion temperature (Giannelis, 1998; Gilman et al., 2000), high thermal stability (Giannelis, 1998; Matadi et al., 2009; Nejad et al., 2007), and excellent barrier properties against gas and water (Giannelis, 1998). Most of the works present in the literature on polymer clay or organoclay nanocomposites are generally focused on the investigation of their

processing (Giannelis, 1998; Jourdainne et al., 2010; Lebaron et al., 1999) and the characterization of their physical and thermal properties (Lebaron et al., 1999; Mingliang and Demin, 2009; Vaia et al., 1993; Wang and Pinnavaia, 1994). More recently the modeling of their stiffness has received an increasing investigation (Chivrac et al., 2008; Dai et al., 2008; Dong et al., 2007; Figiel and Buckley, 2009; Figiel et al., 2010; Garofalo et al., 2009; Matadi Boumbimba et al., 2011; Sheng et al., 2004; Wang et al., 2009). However the modeling of the yield stress of these systems is less investigated (Boutaleb et al., 2009; Chivrac et al., 2010; Dai et al., 2008; Mallick and Zhou, 2003; Matadi et al., 2010). Among the studies in the literature are the works of (Bahlouli et al., 2006; Naveau et al., 2011; Rong et al., 2004), where the authors describe the evolution of the yield stress as a function of organoclay content, as well as the the studies of Truss et al. (Chaléat et al., 2008; Truss and Yeow, 2006) on the yield stress of polyethylene-montmorillonite nanocomposites by using the Eyring's model. In our knowledge the prediction of yield stress as a

* Corresponding author.

E-mail address: ahzi@unistra.fr (S. Ahzi).

function of strain rate, temperature and organoclay concentration are only studied in the works of Matadi et al. (2010) and Chivrac et al. (2010).

The strain rate and temperature dependence of the yield behavior can be described by an Eyring's formulation in which the yielding is considered as an activated rate process. Accordingly, the reduced yield stress is given by:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{k}{V} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp(-\frac{\Delta H}{kT})} \right) \quad (1)$$

where σ_y is the compressive yield stress, T refers to the absolute temperature, k is the Boltzmann's constant, V is an activation volume, ΔH is an activation energy, $\dot{\epsilon}$ is the strain rate and $\dot{\epsilon}_0$ is a constant pre-exponential factor. Several authors (Bauwens-Crowet and Bauwens, 1983; Fotheringham et al., 1976) indicated that the yield behavior of both amorphous and semi-crystalline polymers could not be represented by a single molecular process, but by rather at least two activated processes acting in parallel. Recently, Richeton et al. (2005, 2006, 2007) developed a new formulation of the cooperative model of Fotheringham and Cherry (Fotheringham et al., 1976) starting from a strain rate/temperature superposition principle for the yield stress. This model gives good prediction of yield stress for a wide range of strain rates and temperatures, including the high strain rates and glass transition region. However Richeton formulation (Richeton et al., 2005) is only described amorphous polymers. Considering the semi crystalline polymers as a two phase material, Gueguen et al. (2008) developed an extended formulation for semi crystalline polymers:

$$\frac{\sigma_y}{T} = \frac{\sigma_i(0) - m \cdot T}{T} + \frac{2k}{V_M} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp(-\frac{\Delta H_M}{kT})} \right)^{1/n} \quad (2)$$

where ΔH_M and V_M are the effective activation energy and effective activation volume, respectively. These two parameters were obtained from the activation parameters of amorphous phase $\Delta H_{amorphous}$, $V_{amorphous}$, and of the crystalline phase, $\Delta H_{crystalline}$ and $V_{crystalline}$, following the Takayanagi micromechanical model (Takayanagi, 1963):

$$\Delta H_M = \frac{\phi \cdot \Delta H_{crystalline} \cdot \Delta H_{amorphous}}{\Omega \cdot \Delta H_{amorphous} + (1 - \Omega) \cdot \Delta H_{crystalline}} + (1 - \phi) \cdot \Delta H_{amorphous}$$

$$V_M = \frac{\phi \cdot V_{crystalline} \cdot V_{amorphous}}{\Omega \cdot V_{amorphous} + (1 - \Omega) \cdot V_{crystalline}} + (1 - \phi) \cdot V_{amorphous} \quad (3)$$

Here, ϕ and Ω are parameters related to the volume fractions of the two phases. In equation (2), $\sigma_i(0)$ is the internal stress at 0 K; m is a material parameter equal to $\sigma_i(0)/T^*$, T^* being the compensation temperature, n describes the cooperative character of the yield process and the other parameters have been defined previously.

In the work of Matadi et al. (2010), the cooperative model was also extended to polymer matrix based organoclay nanocomposites (PMMA/Cloisite) by introducing an effective activation energy ΔH_{eff} and an effective activation volume V_{eff} . These effective parameters can be computed

using a multiscale theory such as the Takayanagi approach (Takayanagi, 1963) which yields the following relations:

$$\Delta H_{eff} = \frac{\phi \cdot \Delta H_2 \cdot \Delta H_1}{\Omega \cdot \Delta H_1 + (1 - \Omega) \cdot \Delta H_2} + (1 - \phi) \cdot \Delta H_1$$

$$V_{eff} = \frac{\phi \cdot V_2 \cdot V_1}{\Omega \cdot V_1 + (1 - \Omega) \cdot V_2} + (1 - \phi) \cdot V_1 \quad (4)$$

The two parameters ϕ and Ω represent the state of mixing (PP matrix and organoclay filler in parallel-series version of the Takayanagi model (Ward and Sweeney, 2004)), but only one is independent. They are related to the total volume fraction of the fillers:

$$\begin{cases} f_c = \phi \cdot \Omega \\ f_m = 1 - \phi \cdot \Omega \end{cases} \quad (5)$$

The polymer based organoclay nanocomposite was considered as a two-phase material where the yield processes is described by the activation parameters in the matrix, ΔH_1 and V_1 , and in the organoclay phase, ΔH_2 and V_2 . The resulted yield process is then expressed by Matadi et al. (2010):

$$\frac{\sigma_{y,c}}{T} = \frac{\sigma_i(0) - m \cdot T}{T} + \frac{2k}{V_{eff}} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp(-\frac{\Delta H_{eff}}{kT})} \right)^{1/n} \quad (6)$$

This formulation of the cooperative model gives accurate prediction for the yield stress. The authors also mentioned that the activation energy increases slightly with increasing organoclay content, however the activation volume decreases slightly with increasing organoclay concentration. However, this formulation doesn't include the exfoliation degree of organoclay in the matrix. In addition a three phase model, including an interphase between the filler and the matrix, is suited to correctly describe the mechanical properties of polymer based organoclay nanocomposite.

In the present work we have focused our attention to the understanding of the effect of organoclay reinforcement, strain rate and temperature on the compressive yield behavior of polypropylene (PP) based organoclay nanocomposites, using some micromechanical models. First the PP based organoclay nanocomposites were tested in dynamic compressive load by using a split Hopkinson pressure bars (SHPB) at different strain rates and various temperatures. And then, two micromechanical models were used: One combines Eq. (2) and (6) and called GMC model; the second uses a modified equation (2) based on the work of (Turcsányi et al., 1988) and called CBP model. These two approaches were used to describe the temperature and strain rate effects on the yield stress of PP/organoclay nanocomposites. Unlike the two-phase GMC model, the CBP model is a three-phase approach that accounts for the extent of exfoliation effect.

2. Experiments

2.1. Materials and melt mixing

The nanocomposite under investigation is a polypropylene (PP Moplen HP500N) matrix supplied by Basell and a

modified montmorillonite. This modified montmorillonite is a masterbatch (Nanomax from Nanocor) composed of 50 wt.% of organoclay, 25 wt.% of polypropylene and 25 wt.% of polypropylene-graft-maleic anhydride (pp-g-MA). The melt processing technique was used for the synthesis of the nanocomposites. The PP nanocomposites reinforced with 0.5, 1, 3, 6 wt.% of NanoMax, were prepared using a mixer (BUSS Knider) at 50 rpm and a temperature of 200 °C. In the following, the PP filled with Nanomax organoclay nanocomposite is denoted by PP Nanocor.

The dispersion and the layer conformation of the organoclay in PP matrix were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Both TEM and XRD results presented in our previous study (Wang et al., 2012), showed an exfoliated structure for PP Nanocor with 0.5 wt.% of organoclay. However, for concentrations above 0.5 wt.% of organoclay, XRD and TEM results showed a partially exfoliated morphology. In a previous work (Wang et al., 2012), we have observed that the addition of organoclay in the PP matrix did not lead to noticeable change in crystallinity. The rate of crystallinity is about 36% for both PP and PP/organoclay nanocomposites. Detailed informations about the material fabrication, characterization and high strain rate compressive mechanical properties have been reported elsewhere (Wang et al., 2012).

2.2. High strain rate tests

A classical split-Hopkinson-bars apparatus designed in-house (Fig. 1) was used to conduct uniaxial compression tests at strain rates higher than 100 s^{-1} . This apparatus consists of a striker bar, an incident bar, a transmission bar, and a sample placed between the incident and transmission bars. The striker, incident and transmission bars were made of 316 L steel. The incident and transmission bars had lengths of 2903, 2890 mm and diameter of 22 mm. The length of the striker bar is 1000 mm. Tests were carried out at various temperatures, from 20 °C (room temperature) to 80 °C, and various strain rates from 360 s^{-1} to 2400 s^{-1} as: $\dot{\epsilon}_1 = 360 \pm 6.7\%$, $\dot{\epsilon}_2 = 816 \pm 4.5\%$, $\dot{\epsilon}_3 = 1450 \pm 4.8\%$ and $\dot{\epsilon}_4 = 2400 \pm 4.2\%$. In the following, these four strain rates are denoted by Strain rate 1, Strain rate 2, Strain rate 3 and Strain rate 4, respectively. Detailed

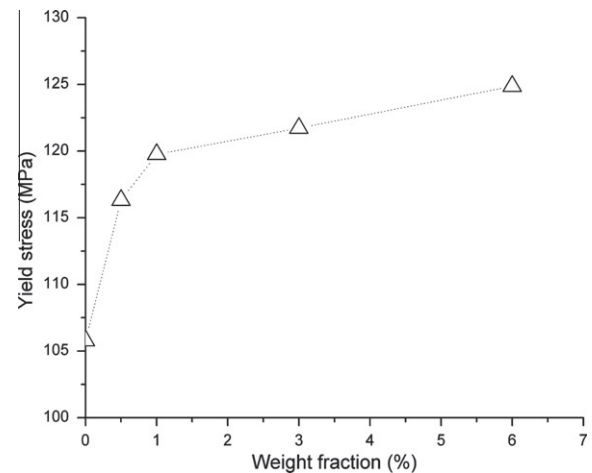


Fig. 2. Variation of the compressive yield stress with the organoclay weight fraction at 20 °C and at $\dot{\epsilon}_1 = 360 \pm 6.7\%$.

information about high strain rate tests has been reported elsewhere (Wang et al., 2012).

3. Experimental results and yield stress modeling

The yield stress of the organoclay nanocomposite is plotted as function of organoclay content in Fig. 2. The results depict a significant increase of yield stress for low organoclay concentration (below 1 wt.%) and a small increase for higher concentrations, above 1 wt.%. This result correlates with the microstructure of the nanocomposite which consists of a mainly exfoliated morphology at low concentration and exfoliated-intercalated at higher concentrations. Fig. 3 shows the stress-strain curves of both pristine PP and its nanocomposites at various temperatures (20 °C and 60 °C) and strain rates. According to these results, both pure and PP based organoclay nanocomposite are very sensitive to the strain rate and temperature. Obviously, the Young's modulus, yield stress and flow stress of pure PP and PP based organoclay nanocomposite significantly increase with increasing strain rate for both test temperatures. The dependence of the compressive yield stress on strain rate is shown in Fig. 4 for four different

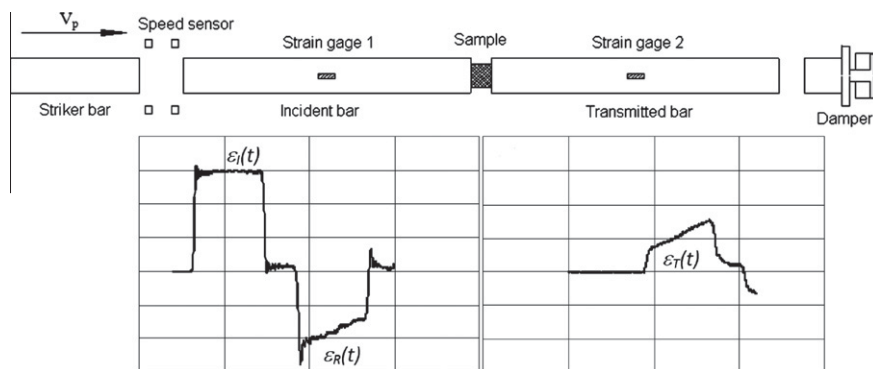


Fig. 1. Schematic of a typical compression split-Hopkinson pressure bar (SHPB).

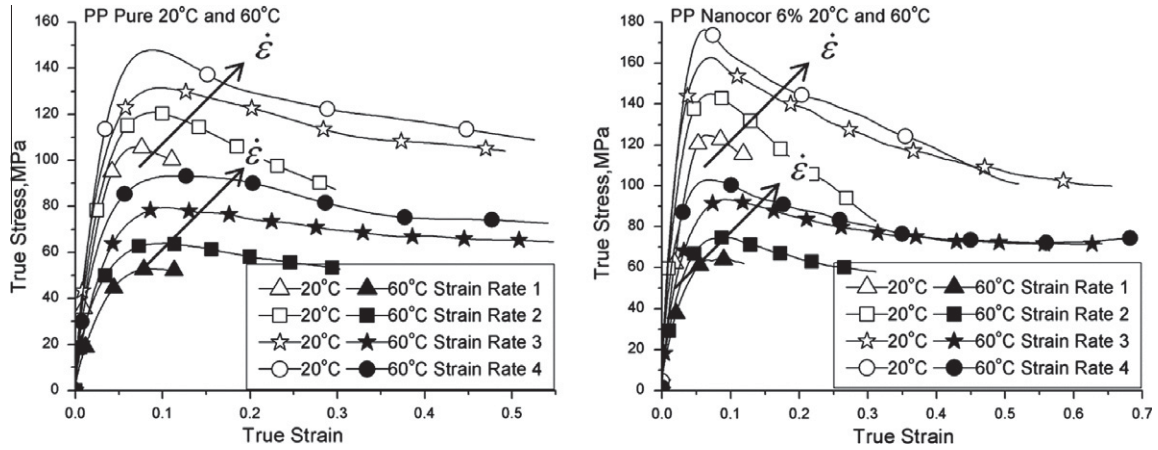


Fig. 3. True stress – true strain curves in compression of pure polypropylene and polypropylene organoclay nanocomposite 6% (PP Nanocor 6%) at 20 °C and 60 °C with four true strain rates.

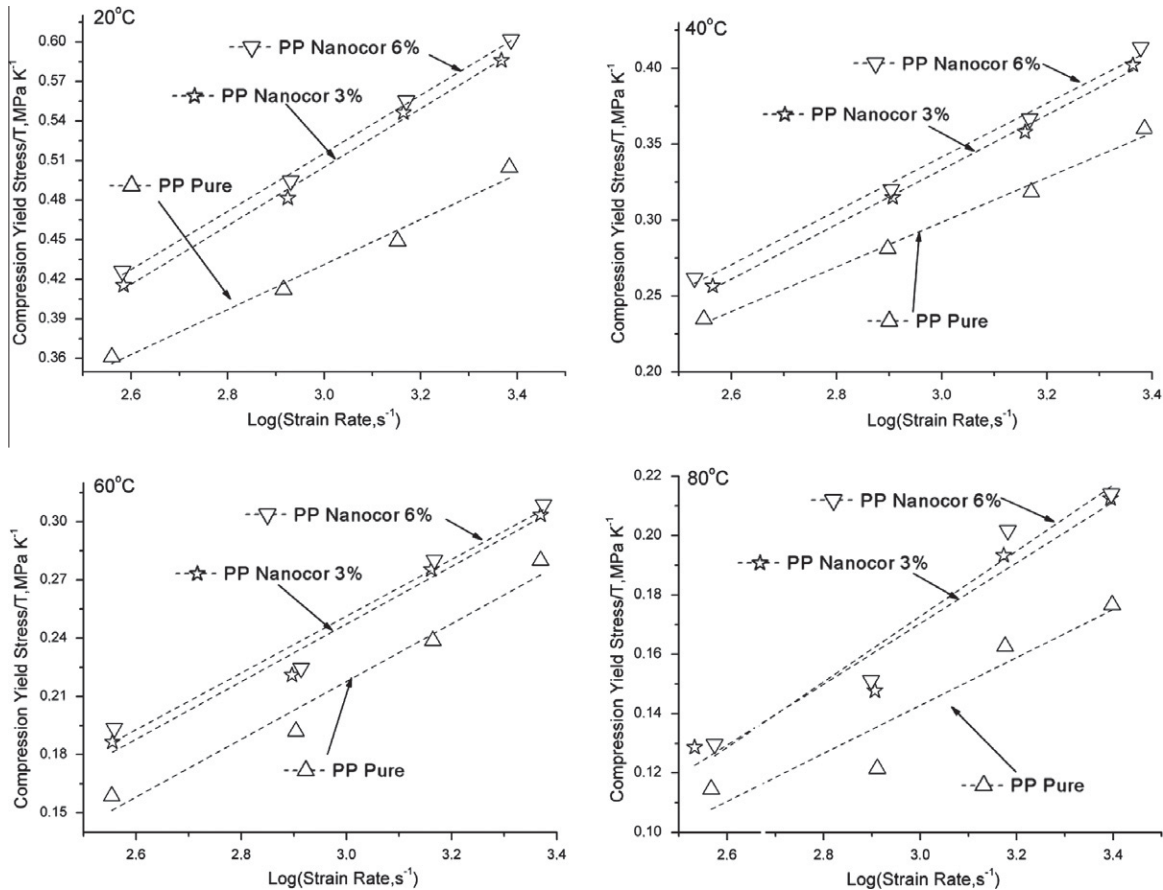


Fig. 4. Variation of the compressive yield stress with strain rate for pure PP, polypropylene organoclay nanocomposite 3% (PP Nanocor 3%) and polypropylene organoclay nanocomposite 6% (PP Nanocor 6%).

temperatures (20, 40, 60 and 80 °C). As depicted in this figure, the yield stress of pure PP and PP based organoclay nanocomposite tend to increase significantly in a fairly linear way (within the studied strain-rate range). The addition of organoclay seems to increase the yield stress

of the composites compared to pure PP. This increase is more significant for the 3 wt.% organoclay content. However, the slopes of the strain rate dependency of the yield stress are not noticeably different except for the test at 80 °C.

Considering that the microstructure of polypropylene based organoclay nanocomposite is composed of three phases: a homogenized semi-crystalline matrix, the nanoclay fillers and the interphase between the matrix and the fillers. The exfoliation degree could be measured by the quantification of the extent of interfacial interaction. This extent of interfacial interaction can be quantitatively characterized by the following relation developed by (Turcsányi et al., 1988):

$$\frac{\sigma_{y,c}}{\sigma_{y,M}} = \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5 \phi_f} \text{Exp}(B\phi_f) \quad (7)$$

where $\sigma_{y,c}$, $\sigma_{y,M}$ are the yield stresses of the nanocomposite and the PP matrix, respectively, ϕ_f the fillers' volume fraction and B a parameter characterizing the interfacial interaction, including the interlayer thickness and interfacial strength (Turcsányi et al., 1988). For poor interfacial bonding, the particles do not carry any load, so that B = 0. Therefore, it is expected that B should be decreasing with increasing organoclay content, since the low content generally leads to an exfoliation microstructure where interfacial adhesion between the clay and the polymer matrix is expected to be high. In contrast, high organoclay concentrations always lead to agglomeration and therefore to a poor interfacial adhesion. By introducing this parameter in the cooperative model for the yield stress, we could therefore take into account the effect of the exfoliation degree.

As mentioned above, the yield behavior of pure PP can be described by the equation (2) (cooperative model for yield stress of the PP matrix, $\sigma_{y,M}$). All the parameters in this relation are defined previously. By introducing the expression of $\sigma_{y,M}$ in equation (7), the yield stress of the nanocomposite as a function of strain rate, temperature, organoclay concentration, and extent of exfoliation can be expressed as:

$$\frac{\sigma_{y,c}}{T} = \left[\frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5 \phi_f} \exp(B\phi_f) \right] \times \left[\frac{\sigma_i(0) - m \cdot T}{T} + \frac{2k}{V_M} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0 \exp(-\frac{\Delta H_M}{RT})} \right)^{1/n} \right] \quad (8)$$

To compute the volume fraction of the organoclay as function of the clay content in wt.% (w), the following relation is used (Matadi Boumbimba et al., 2011):

$$\phi_f = w(w + (1 - w)\rho_c/\rho_m)^{-1} \quad (9)$$

Here ρ_c and ρ_m are the densities of the organoclay filler and the PP matrix, respectively. The volume fraction of the matrix is denoted by ϕ_M and that of the organoclay fillers is denoted by ϕ_f . We propose to apply the developed micro-mechanically-based cooperative approaches (Eqs. (2), (6), (8)) to model the yield behavior of PP and PP organoclay nanocomposite. First, the cooperative model formulation (Eq. (2)) for semi crystalline polymers proposed by Gueguen et al. (2008) was used to predict the yield behavior of pristine PP. Knowing the predicted yield stress of pristine PP (matrix), Eqs. (6) and (8) are used to predict the yield

behavior of PP based organoclay nanocomposite. From Eq. (6) (GMC model), it is assumed that the PP based organoclay nanocomposite is a two phases material, composed by the effective properties of PP matrix and organoclay fillers. However, from Eq. (8) (CBP model) it is assumed that the PP based organoclay nanocomposite is a three phase material, composed of the PP matrix, organoclay fillers, and an interphase with proprieties controlled by the parameter B.

4. Results and discussion

For the model parameters determination, we chose first to calculate the model parameters for pure PP matrix. PP matrix was considered as a two phase material, composed by an amorphous and a crystalline phase. The matrix parameters were then obtained according to Eq. (2). In summary, the experimental data have first to be superposed horizontally and vertically in an Eyring plot ($\frac{\sigma_y}{T}$ versus $\log(\dot{\epsilon})$) at a chosen reference temperature of $T_{ref} = 313$ K.

$$\begin{cases} \Delta(\log(\dot{\epsilon})) = \frac{\Delta H_M}{R \ln 10} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \\ \Delta\left(\frac{\sigma_y}{T}\right) = -\sigma_i(0) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \end{cases} \quad (10)$$

Once the master curve is built, the parameters ΔH_M and $\sigma_i(0)$ could be determined in line with Eq. (10). Knowing ΔH_M , the parameters $\Delta H_{amorphous}$, $\Delta H_{crystalline}$ could be estimated through Eq. (3) for a given crystallinity degree. The other parameters m , n , $\dot{\epsilon}_0$, are obtained after having the best fit of the master curve (Gueguen et al., 2008). The Gueguen model (Gueguen et al., 2008) parameters obtained from the master curves for pure PP are given in Table 1.

Fig. 5 shows the master curve of PP built at a reference temperature of 313 K (Fig. 5a) and the predicted evolution of the reduced yield stress (σ_y/T) versus $\log(\dot{\epsilon})$ for the pure PP at different temperatures (Fig. 5b). In Fig. 5b, the predicted results are compared to our experimental results.

Table 1
Gueguen and GMC models parameters.

Parameters	Value
<i>Pure PP</i>	
n	2.3
ϕ	0.81
$\dot{\epsilon}_0$	1.55E+16
σ_i (MPa)	80
m	0.165
ρ_m (g/cm ³)	0.90
T_{ref} (K)	313
Cristallinity degree (%)	35
$\Delta H_{amorphous}$ (kJ/mol)	69.15
$V_{amorphous}$	1.17E-28
$\Delta H_{crystalline}$ (kJ/mol)	119.55
$V_{crystalline}$	6.57E-28
V_M (m ³)	2.34E-28
ΔH_M (kJ/mol)	85.50
<i>PP Nanocor</i>	
ρ_c (g/cm ³)	2.25
V_c (m ³)	9.52E-28
ΔH_c (kJ/mol)	351.46

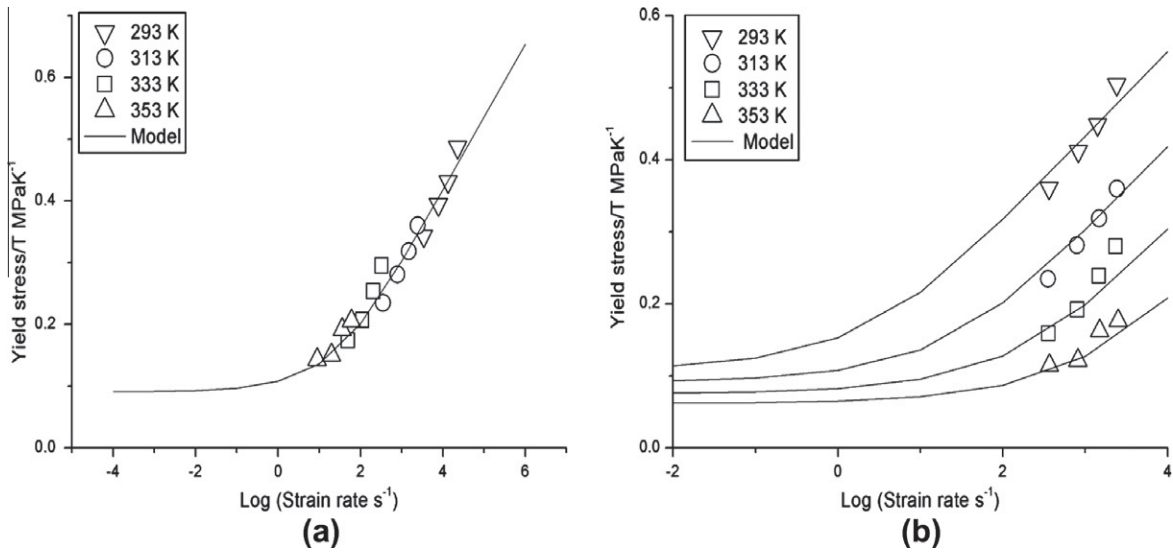


Fig. 5. (a) Master curve of pristine PP build at a reference temperature of 313K, (b): yield stress/temperature versus strain rate of pristine PP.

The cooperative model predictions of the yield stress are in good agreement with the experimental data, showing that the plastic flow is controlled by the cooperative motion of the chain segments, and obey to strain rate and temperature superposition principle.

Knowing the effective activation parameters of PP matrix, Eq. (6) or Eq. (8) can be used to predict the yield stress of PP organoclay nanocomposite. The configuration described by Eq. (6) (GMC model) considered the nanocomposite as a two phase material composed of PP matrix and the organoclay phase. Based on the method we developed in our previous works (Matadi et al., 2010, 2011) (Chivrac et al., 2010) (Hablott et al., 2010), the yield stress of the nanocomposite can be estimated. The second method to predict the yield stress of nanocomposites is to use the Eq. (8) (CBP model). Knowing the parameters for the effective pure PP matrix estimated previously, the yield stress of nanocomposite can be calculated for a given organoclay content, according to Eq. (8), for different values of the parameter B.

4.1. Study of the parameter B

According to the work of Aït Hocine et al. (2008), the parameter B values can be estimated by the following physically-based expression:

$$B = (1 + \tau \rho_f S_f) \ln (\sigma_{y,i} / \sigma_{y,M}) \quad (11)$$

where the quantities τ , ρ_f , S_f and $\sigma_{y,i}$ represent the thickness of the interphase between the matrix and the fillers, the density of the fillers, the surface area of the fillers and the yield stress of interphase, respectively. Since it seems to be impossible to obtain exact values of absolute thickness τ and the interphase yield stress $\sigma_{y,i}$, we chose to determine the parameter B by using the following approximation (Aït Hocine et al., 2008):

$$B = \frac{1}{\varphi} \ln \left(\frac{\sigma_{y,c}}{\sigma_{y,M}} \frac{1 + 2.5\varphi}{1 - \varphi} \right) \quad (12)$$

Here, $\sigma_{y,M}$ and $\sigma_{y,c}$ are the experimentally measured matrix and composite yield stresses, respectively. Using our experimental results for pure PP and PP/organoclay nanocomposites, we can therefore estimate B. Fig. 6 shows the evolution of the parameter B as a function of organoclay concentration for different temperatures and various strain rates. As expected the parameter B decreases with increasing organoclay concentration, showing that the PP/nanocomposite system is probably exfoliated at low organoclay content and intercalated at high organoclay concentration. This observation is correlated with the fact that the low organoclay content must be beneficial to the dispersion in PP matrix, and can provide higher exfoliation degree corresponding to a great specific surface area. This fact explains the decrease of the parameter B at high organoclay content.

Fig. 6 shows the variation of the parameter B, as estimated using Eq. (12), as function of organoclay content and for different strain rates and temperatures. These results show saturation (plateau) for large fillers content where B does not change anymore with increasing content and also with temperature. For low organoclay content, B decreases drastically as function of fillers content and also shows an important dispersion as function of temperature. This dispersion shows first a decrease of B from 20 °C to 40 °C followed by an increase for higher temperatures. The effect of strain rate shows dispersed results for different temperatures (see Table 2). However, the average over all tested temperatures shows the following trend: a slight increase of B from $\dot{\epsilon}_1$ to $\dot{\epsilon}_3$ followed by decrease for $\dot{\epsilon}_4$. The variation of B as function of organoclay content correlates with highly exfoliated microstructure at low content and weakly exfoliated microstructure at high fillers content. Therefore, the determination of the parameter B can allow for the estimation of the extent of exfoliation which

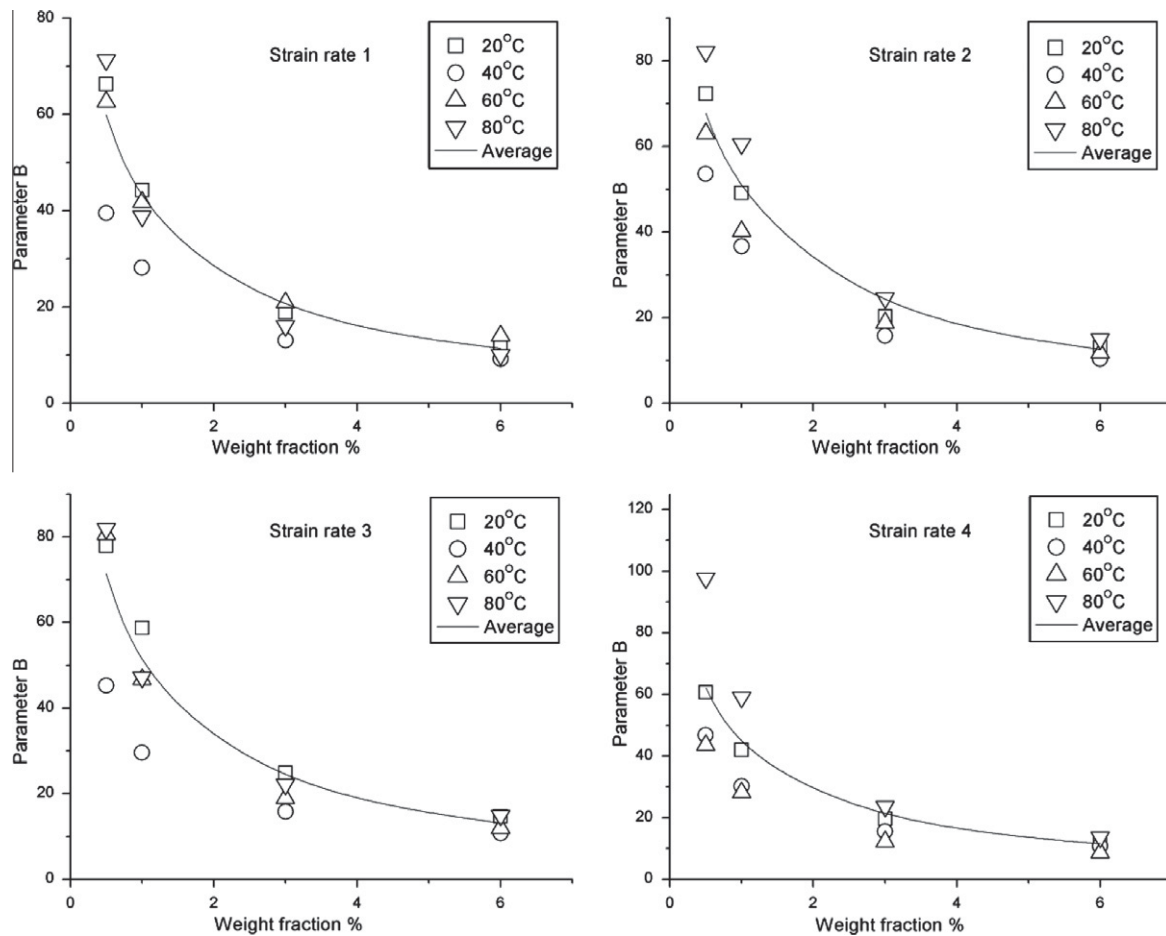


Fig. 6. The evolution of the parameter B versus organoclay weight fraction.

Table 2

The parameter B values for different strain rates, organoclay concentrations, and temperatures.

Strain rate (s^{-1})	Weight fraction %	Parameter B					Extent of exfoliation %
		Temperature $^{\circ}C$					
		20	40	60	80	Average	
$\dot{\epsilon}_1$	0.5	66.2	39.5	62.6	71.3	59.9	83.9
	1	44.3	28.1	41.8	38.8	38.3	53.6
	3	18.8	13	20.9	16.1	17.2	24.1
	6	12.2	9.2	13.9	10	11.4	15.9
$\dot{\epsilon}_2$	0.5	72.3	53.5	63	82.1	67.7	94.9
	1	49.1	36.7	40.1	60.6	46.7	65.3
	3	20.3	15.8	18.8	24.6	19.9	27.8
	6	13.1	10.3	11.8	15.1	12.6	17.6
$\dot{\epsilon}_3$	0.5	77.8	45.2	80.6	81.9	71.4	100
	1	58.7	29.5	46.7	47.1	45.5	63.7
	3	24.8	15.7	18.9	22.2	20.4	28.6
	6	14.7	10.7	11.9	14.9	13.1	18.3
$\dot{\epsilon}_4$	0.5	60.6	46.7	43.5	97.7	62.1	87
	1	41.9	30.2	28	59	39.8	55.7
	3	19.6	15.5	12.2	23.6	17.7	24.8
	6	12.7	10.8	8.6	13.6	11.5	16.1

depends on factors including the type and amount of surfactant used for sample preparation, the polymer matrix, the presence of coupling agents, processing conditions,

etc. . . In Fig. 6, B saturates at about a value between 11 and 13 for all strain rates and temperatures. This value shows that the interfacial strength between the fillers

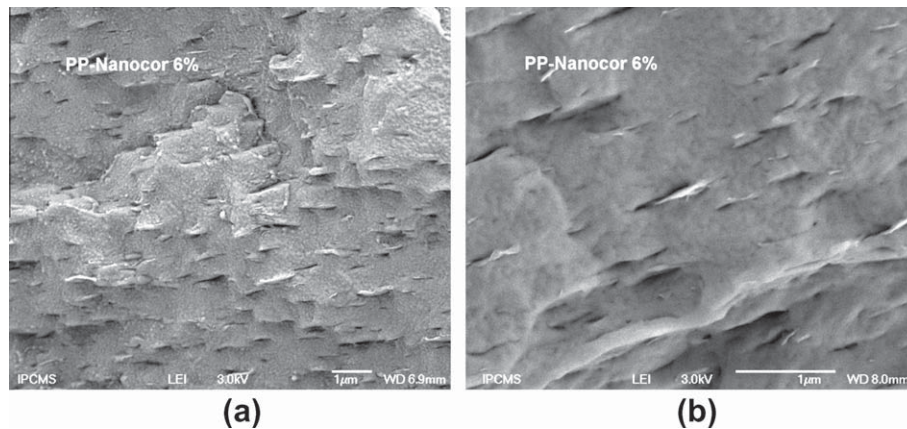


Fig. 7. SEM images of PP Nanocor 6 wt% before (a) and after (b) dynamic compression test.

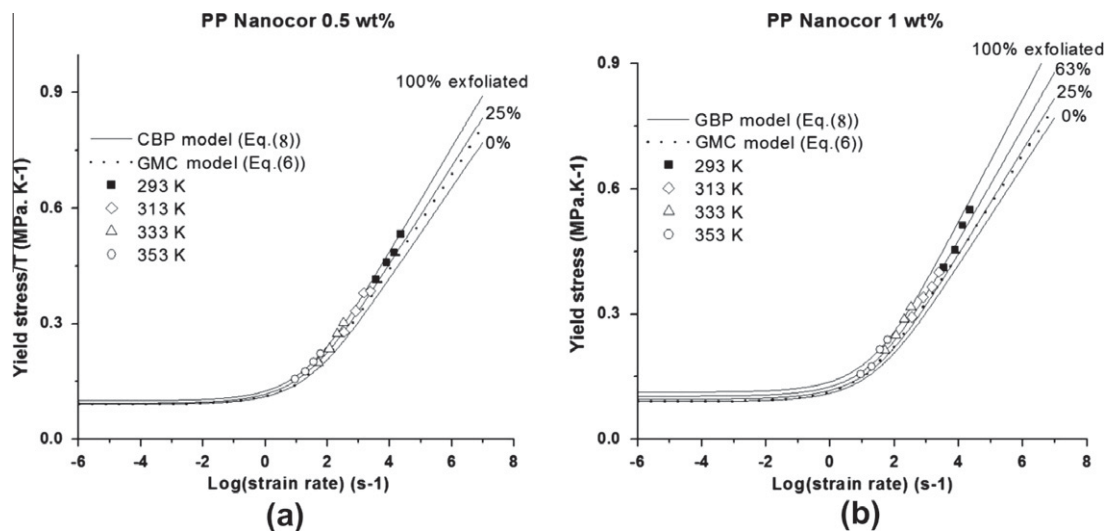


Fig. 8. Master curve of PP organoclay nanocomposites with 0.5 wt% (a) and 1 wt% (b) of organoclay concentration, build at a reference temperature of 313 K. Comparing with the models.

and matrix is not very low. This is confirmed by the SEM micrographs (Fig. 7), where no debonding is observed, between the organoclay and matrix, before and after the dynamic tests.

For these reasons we chose to use the average values of the parameter B (reported in Table 2), for calculating the effective yield stress of the composites. From Table 2, it is clearly appearing that the parameter B values vary between 71.4 for fully exfoliated system and 13.1 for partially exfoliated or intercalated system. Based on the high value of B , the calculated degree of exfoliation is shown in Table 2 where we observe a degree of variability in different samples which due to the variability of the estimation of B (see Fig. 6).

We should note the value of B for 100% exfoliation depends on the nature of both matrix and fillers. For instance, in work of Naveau et al. (2011), the authors attributed a value of 195 to the parameter B for a 100% exfoliated nanoclay

in a nylon matrix. Considering our experimental results for PP/organoclay nanocomposites and the value of $B = 71.4$ for a 100% exfoliated nanocomposite, the master curve of PP based organoclay nanocomposites can be fitted for different percentages of exfoliation.

Figs. 8 and 9 represent the master curves of PP organoclay nanocomposites built at 313 K with GMC and CBP models described by Eq. (6) and (8) respectively. The CBP model predictions are shown for different selected exfoliation degrees (selected B values). The experimental data lies between the two extremes of the extent of exfoliation by CBP model for all concentrations. As illustrated in Figs. 8 and 9 the GMC model is able to fairly predict the experimental data within the investigated range. However the GBP model described by Eq.(8), which takes in account the interphase contribution though the parameter B , predicts results that spans from low to high exfoliation degree. Thus, the CBP model yields good agreement with the

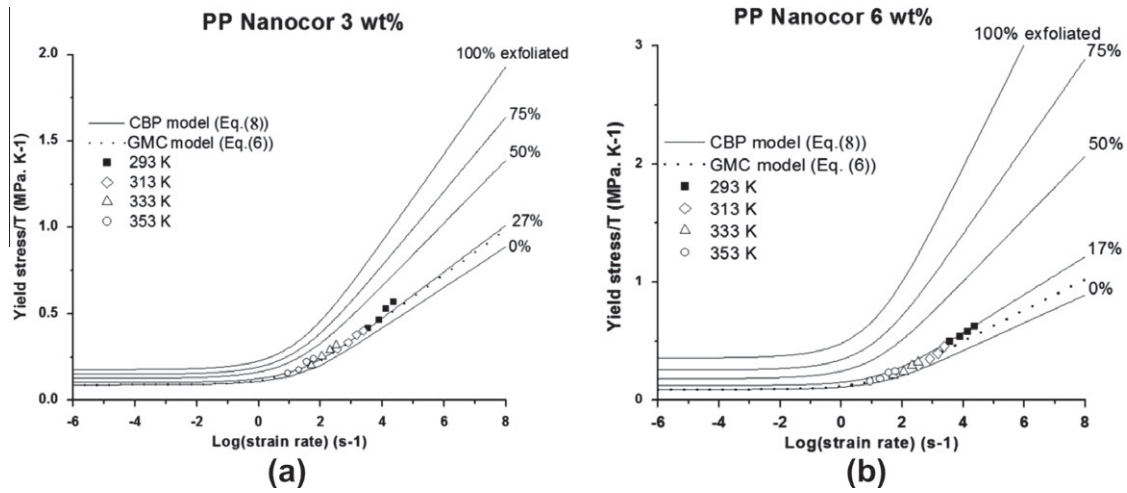


Fig. 9. Master curve of PP organoclay nanocomposites with 3 wt% (a) and 6 wt% (b) of organoclay concentration, build at a reference temperature of 313 K. Comparing with the models.

Table 3
Variation of effective parameters with the organoclay concentration.

Organoclay concentration (wt%)	Volume fraction	ΔH_{eff} (kJ/mol)	V_{eff} (m ³)
0	0	85.50	2.34E-28
0.5	1.50E-2	86.00	2.24E-28
1	3.02E-2	86.70	2.23E-28
3	9.20E-2	87.20	2.19E-28
6	1.88E-2	87.50	2.10E-28

experimental results for 100%, 63%, 27% and 17% exfoliation which correspond to 0.5, 1, 3 and 6 wt.% nanocomposites, respectively.

The GMC model parameters obtained from the master curves are given in Tables 1 and 3. It is shown that the

effective activation volume of the nanocomposite appears to decrease slightly with increasing organoclay concentration which may be due to the confinement of PP chain segments. For this reason, the effective activation energy increases slightly with increasing organoclay concentration. These results are in agreement with those of Truss et al. (Lee et al., 2010; Truss and Yeow, 2006) who observed a slight increase of activation energy, and a slight decrease of activation volume in the melt mixed polyethylene-modified montmorillonite nanocomposites.

The CBP model can be used as an indirect characterization technique of exfoliation/aggregation notion. According to this assumption and results presented in Figs. 8 and 9, it is seen that the PP based organoclay nanocomposite with 0.5, 1, 3 and 6 wt.% of organoclay concentrations are 100%, 63%, 27%, and 17% exfoliated, respectively. From

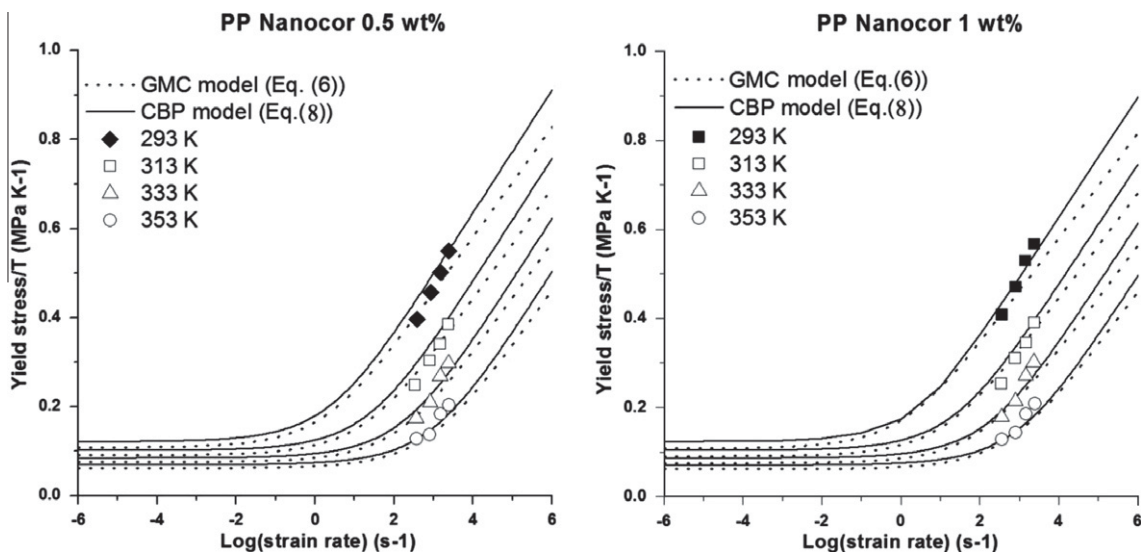


Fig. 10. Strain rate dependence for the compressive yield stress of PP organoclay nanocomposites with 0.5 wt% and 1 wt% of organoclay concentration between GMC and CBP models predictions, and experimental data.

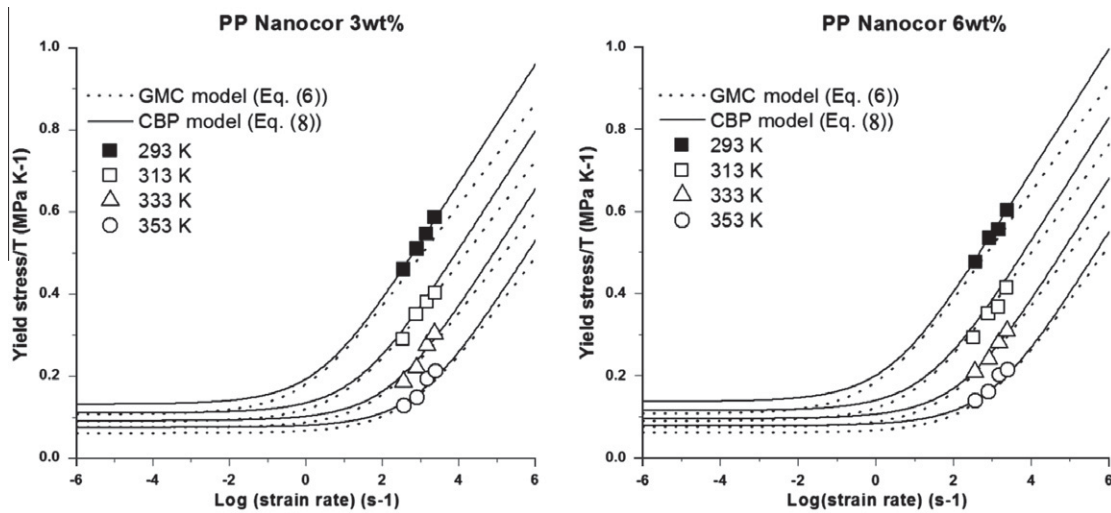


Fig. 11. Strain rate dependence for the compressive yield stress of PP organoclay nanocomposites with 3 wt% and 6 wt% of organoclay concentration between GMC and CBP models predictions, and experimental data.

the results depicted in Figs. 8 and 9, it can also be noticed that the range of the yield stress between the minimum and the maximum degree of exfoliation increases with increasing organoclay concentration. This observation is caused by the fact that increasing both particle concentration and extent of exfoliation, increases the specific surface area and lead to enhancement of the yield stress. Figs. 10 and 11 show a comparison of strain rate dependency for the compressive yield stress between GMC model predictions, CBP model predictions and the experimental data for PP/organoclay nanocomposites. The CBP model provides an excellent agreement with experimental data for different strain rates and temperatures. In the case of GMC model the yield stress dependence on strain rate is also fairly well described for different temperatures. The excellent agreement between the experimental and the modeling, particularly by the CBP model, validates the strain rate/temperature superposition principle for reduced yield stress within the investigated range of temperatures and strain rates. This very good agreement obtained with the CBP model allows us to conclude that the yield behavior of PP organoclay nanocomposite depends heavily on the yield stress of the virgin matrix PP and on the extent of exfoliation. The fact that the CBP model accounts for the degree of exfoliation makes it a more robust model for the prediction of the yield behavior of polymer nanocomposites.

5. Conclusion

Dynamic compressive yield behavior of a melt mixing polypropylene based organoclay nanocomposites has been studied using split Hopkinson pressure bars (SHPB). Experimental results have shown that the yield stress increases with increasing strain rate, organoclay concentration and the extent of exfoliation. However, as expected, the yield stress decreases with increasing temperature. Both modified cooperative models (GMC model and CBP model) were

used to predict the yield stress of PP/organoclay nanocomposites. In the CBP model, a parameter B allows for the effect of the extent of exfoliation. It is shown that parameter B increases with the increase of extent of exfoliation and decreases with the increase of organoclay concentration. From the GMC model, it is shown that the activation energy of the nanocomposite increases while the corresponding activation volume decreases compared to that of the neat polypropylene. Although both models give a fairly good predictions of experimental data within the investigated range, only the CBP model account for the degree of exfoliation. This is an important factor in the determination of the properties of polymer/organoclay nanocomposites. Therefore, we believe that CBP model is more appropriate for the modeling of the yield behavior of polymer nanocomposites.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Alsace Region for their financial support. The authors also acknowledge the Fond National de la Recherche (FNR) of Luxembourg for the PhD financial support for K. Wang.

References

- Ait Hocine, N., Médéric, P., Aubry, T., 2008. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polymer Testing* 27, 330–339.
- Bahlouli, N., Pessey, D., Ahzi, S., Rémond, Y., 2006. Mechanical behavior of composite based polypropylene: recycling and strain rate effects. *Journal de Physique IV*. <http://dx.doi.org/10.1051/jp4:2006134200>.
- Bauwens-Crowet, C., Bauwens, J.C., 1983. Effect of thermal history on the tensile yield stress of polycarbonate in the β transition range. *Polymer* 24, 921–924.
- Boutaleb, S., Zaïri, F., Mesbah, A., Naït-Abdelaziz, M., Gloaguen, J.M., Boukharouba, T., Lefebvre, J.M., 2009. Micromechanics-based modelling of stiffness and yield stress for silica/polymer nanocomposites. *International Journal of Solids and Structures* 46, 1716–1726.
- Chaléat, C.M., Michel-Amadry, G., Halley, P.J., Truss, R.W., 2008. Properties of a plasticised starch blend - Part 2: Influence of strain rate,

- temperature and moisture on the tensile yield behaviour. *Carbohydrate Polymers* 74, 366–371.
- Chivrac, F., Gueguen, O., Pollet, E., Ahzi, S., Makradi, A., Averous, L., 2008. Micromechanical modeling and characterization of the effective properties in starch-based nano-biocomposites. *Acta Biomaterialia* 4, 1707–1714.
- Chivrac, F., Gueguen, O., Pollet, E., Averous, L., Ahzi, S., Belouettar, S., 2010. Micromechanically-based formulation of the cooperative model for the yield behavior of starch-based nano-biocomposites. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 2949–2955.
- Dai, Y., Mai, Y.W., Ji, X., 2008. Predictions of stiffness and strength of nylon 6/MMT nanocomposites with an improved staggered model. *Composites Part B: Engineering* 39, 1062–1068.
- Dong, Y., Bhattacharyya, D., Hunter, P.J., 2007. Characterisation and object-oriented finite element modelling of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Key Engineering Materials* 334–335, 841–844.
- Figiel, L., Buckley, C.P., 2009. 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, 1332–1343.
- Figiel, L., Dunne, F.P.E., Buckley, C.P., 2010. Computational modelling of large deformations in layered-silicate/PET nanocomposites near the glass transition. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 18, 1726.
- Fotheringham, D., Cherry, B.W., Bauwens-Crowet, C., 1976. Comment on the compression yield behaviour of polymethyl methacrylate over a wide range of temperatures and strain-rates. *Journal of Materials Science* 11, 1368–1371.
- Garofalo, E., Russo, G.M., Maio, L.D., Incarnato, L., 2009. Modelling of mechanical behaviour of polyamide nanocomposite fibres using a three-phase Halpin-Tsai model. *E-Polymers*. Article number 055.
- Giannelis, E.P., 1998. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Applied Organometallic Chemistry* 12, 675–680.
- Gilman, J.W., Jackson, C.L., Morgan, A.B., Harris Jr, R., Manias, E., Giannelis, E.P., Wuthenow, M., Hilton, D., Phillips, S.H., 2000. Flammability properties of polymer - Layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites. *Chemistry of Materials* 12, 1866–1873.
- Gueguen, O., Richeton, J., Ahzi, S., Makradi, A., 2008. Micromechanically based formulation of the cooperative model for the yield behavior of semi-crystalline polymers. *Acta Materialia* 56, 1650–1655.
- Hablott, E., Matadi, R., Ahzi, S., Vaudemont, R., Ruch, D., Avérous, L., 2010. Yield behaviour of renewable biocomposites of dimer fatty acid-based polyamides with cellulose fibres. *Composites Science and Technology* 70, 525–529.
- Jourdainne, L., Matadi Boumbimba, R., Triki, B., Bouquey, M., Muller, R., Hébraud, P., Pfeiffer, P., 2012. Compact and flexible optical sensor designed for on-line monitoring. *International Journal of Material Forming* 5, 1–9.
- Lebaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* 15, 11–29.
- Lee, Y.H., Kuboki, T., Park, C.B., Sain, M., Kontopoulou, M., 2010. The effects of clay dispersion on the mechanical, physical, and flame-retarding properties of wood fiber/polyethylene/clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 452–461.
- Mallick, P.K., Zhou, Y., 2003. Yield and fatigue behavior of polypropylene and polyamide-6 nanocomposites. *Journal of Materials Science* 38, 3183–3190.
- Matadi, R., Makradi, A., Ahzi, S., Sieffert, J.G., Etienne, S., Rush, D., Vaudemont, R., Muller, R., Bouquey, M., 2009. Preparation, structural characterization, and thermomechanical properties of poly(methyl methacrylate)/organoclay nanocomposites by melt intercalation. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9, 2923–2930.
- Matadi, R., Gueguen, O., Ahzi, S., Gracio, J., Muller, R., Ruch, D., 2010. Investigation of the stiffness and yield behaviour of melt-intercalated poly(methyl methacrylate)/organoclay nanocomposites: characterisation and modelling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 10, 2956–2961.
- Matadi Boumbimba, R., Ahzi, S., Bahlouli, N., Ruch, D., Gracio, J., 2011. Dynamic mechanical properties of PMMA/organoclay nanocomposite: Experiments and modeling. *Journal of Engineering Materials and Technology* 133, 030908–1–030908-6.
- Matadi, R., Hablot, E., Wang, K., Bahlouli, N., Ahzi, S., Avérous, L., 2011. High strain rate behaviour of renewable biocomposites based on dimer fatty acid polyamides and cellulose fibres. *Composites Science and Technology* 71, 674–682.
- Mingliang, G., Demin, J., 2009. Preparation and properties of polypropylene/clay nanocomposites using an organoclay modified through solid state method. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 28, 5–16.
- Naveau, E., Dominkovics, Z., Detrembleur, C., Jérôme, C., Hári, J., Renner, K., Alexandre, M., Pukánszky, B., 2011. Effect of clay modification on the structure and mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *European Polymer Journal* 47, 5–15.
- Nejad, S.J., Ahmadi, S.J., Abolghasemi, H., Mohaddespour, A., 2007. Thermal stability, mechanical properties and solvent resistance of PP/clay nanocomposites prepared by melt blending. *Journal of Applied Sciences* 7, 2480–2484.
- Richeton, J., Ahzi, S., Daridon, L., Remond, Y., 2005. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. *Polymer* 46, 6035–6043.
- Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K.S., Jiang, F.C., Adharapurapu, R.R., 2006. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: characterization and modeling of the compressive yield stress. *International Journal of Solids and Structures* 43, 2318–2335.
- Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K.S., Jiang, F.C., Makradi, A., 2007. Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates. *International Journal of Solids and Structures* 44, 7938–7954.
- Rong, M.Z., Zhang, M.Q., Pan, S.L., Lehmann, B., Friedrich, K., 2004. Analysis of the interfacial interactions in polypropylene/silica nanocomposites. *Polymer International* 53, 176–183.
- Sheng, N., Boyce, M.C., Parks, D.M., Rutledge, G.C., Abes, J.I., Cohen, R.E., 2004. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle. *Polymer* 45, 487–506.
- Takayanagi, M., 1963. *Mem Fac Eng. Kyushu Univ* 23, 1.
- Truss, R.W., Yeow, T.K., 2006. Effect of exfoliation and dispersion on the yield behavior of melt-compounded polyethylene-montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 100, 3044–3049.
- Turcsányi, B., Pukánszky, B., Tüdös, F., 1988. Composition dependence of tensile yield stress in filled polymers. *Journal of Materials Science Letters* 7, 160–162.
- Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 8, 1179–1184.
- Vaia, R.A., Ishii, H., Giannelis, E.P., 1993. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates. *Chemistry of Materials* 5, 1694–1696.
- Wang, G.T., Liu, H.Y., Yu, Z.Z., Mai, Y.W., 2009. Evaluation of methods for stiffness predictions of polymer/clay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 28, 1625–1649.
- Wang, K., Matadi Boumbimba, R., Bahlouli, N., Ahzi, S., Muller, R., Bouquey, M., 2012. Dynamic behaviour of a melt mixing polypropylene organoclay nanocomposites. *Journal of Engineering Materials and Technology* 134, 010905-1–010905-11.
- Wang, M.S., Pinnavaia, T.J., 1994. Clay-polymer nanocomposites formed from acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin. *Chemistry of Materials* 6, 468–474.
- Ward, I.M., Sweeney, J., 2004. *An introduction to the mechanical properties of solid polymers*. Wiley.



Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: Low velocity impact response at various temperatures



R. Matadi Boumbimba^{a,*}, M. Coulibaly^a, A. Khabouchi^a, G. Kinvi-Dossou^a, N. Bonfoh^a, P. Gerard^b

^a *Laboratory of Mechanics, Biomechanics, Polymers and Structures, University of Lorraine, National Engineering School of Metz, 1 route d'Arts Laquenexy cs6582, 57078 Metz Cedex 3, France*

^b *ARKEMA, Groupement de Recherche de Lacq, F-64170 Lacq, France*

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 May 2016

Revised 20 September 2016

Accepted 31 October 2016

Available online 1 November 2016

Keywords:

Glass fibres

Acrylic thermoplastic resin

All-acrylic block copolymers

Temperature

Low velocity impact

ABSTRACT

A laminate composite based on the new Elium[®] acrylic matrix and glass fibres has been prepared by an infusion process at ambient temperature in order to replace thermoset-based laminate composites with an equivalent recyclable thermoplastic based composites. In order to enhance the impact resistance of the composite, the acrylic resin has been toughened by adding different amounts of acrylic tri-block copolymers (Nanostrength[®]). The composite plates were subjected to low velocity impact tests, performed at different impact energies and temperatures. Tomographic observations have been performed on impacted samples, in order to show the effect of all-acrylic block copolymers concentrations, temperatures and incident energy on the damage extension in the composites. The impact resistance was measured in terms of load peak, absorbed energy, penetration threshold and damage extension. The low velocity impact results indicate that the addition of Nanostrength leads to an improved impact resistance, especially at high impact energy levels. When the test temperature decreases both unfilled laminates and those filled with Nanostrength exhibit a large impact resistance characterised by the return of impactor for all the impact energies. Tomographic observations reveal that the damage area increased with the increase of both impact energy and temperature.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nowadays, composite materials are attracting growing interest from many industry sectors, and their use is becoming more widespread. The aeronautical and aerospace industries, certainly provide one of the most striking examples of composite use. Other industries, including the automotive industry, have also long understood the importance of these materials, especially in terms of safety. The most widely used composite laminates remain those based on thermosetting organic resins, which in addition to contributing to the improvement of mechanical properties, exhibit very good thermal properties. However, despite their highly improved mechanical properties, thermoset-based laminate composites have the major disadvantage of poor out-of-plane properties, especially with regards to their impact response [1]. During an impact test, the energy absorbed by the composite plate is used

primarily to generate damage in the composite plate [2]. This damage is mainly composed of matrix cracking, delamination at the interface between layers and fibre breakage [3–6]. Thus, properties that contribute to preventing one of these phenomena lead to the improvement of the impact resistance of the composite. Various approaches have been exploited to improve the damage resistance of composite laminates. These approaches include fibres/filler hybrid systems [7,8], toughening of the thermoset matrix [6,9], the introduction of a fine thermoplastic film at the interface between plies, or the use of z-fibre pinning for the prevention of delamination [10,11]. More recently some authors reported a new method that consisted of adding nanoparticles [12,13] or tri block-copolymers into the thermoset matrix. In order to avoid delamination, it is desirable to use a polymer matrix with a good toughness. In fact, since delamination is initiated by the extension and the bridging of matrix cracks, the use of a tough matrix thus leads to prevent this type of damage. Previous studies conducted by Matadi Boumbimba, et al. [14,15] on glass fibres/epoxy nanostructured composites have shown that the impact resistance of the composites was improved when nano-fillers in

* Corresponding author.

E-mail address: matadi.boumbimba-rodrique@univ-lorraine.fr (R. Matadi Boumbimba).

the form of a tri-block copolymer was added to the epoxy matrix. These fillers contribute to the improvement of adhesion at the fibre-matrix interface and to the increase of the epoxy matrix toughness, with minimal weight gain. Another study from Reis, et al. [6] on damage tolerance of Kevlar/epoxy-based nanoclay found that adding nanoclays contributed to the increase of the maximum load and damage area by about 29%.

Encouraged by the material recyclability requirements, the use of thermoplastic based laminate composites constitutes a real challenge. This challenge arises particularly in the manufacturing processes of this new class of materials. Indeed, in addition to requiring liquid thermoplastic resins, the development of these materials must be through the use of conventional methods, already applied for thermosetting matrix-based laminates. This requirement has led the engineers from ARKEMA to develop a new acrylic liquid resin, which has the characteristic of polymerising at room temperature. Like thermoplastic polymers, this new acrylic resin, when fully polymerized, is recyclable and exhibits rigid elastic behaviour. To make them more tough we chose, in this study, to add all-acrylic tri-block copolymers (Nanostrength). These copolymers, have the ability to be “solubilised” and provide nanostructures at the nanoscale in the acrylic resin [16]. This modified acrylic resin was used for the preparation of the composite plates used in this study. The plates are made from the modified resin and glass fibres. The purpose of this study is to evaluate the impact resistance of the glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymer composites. The effects of temperature, impact energy and all-acrylic block copolymers concentration are alternately studied. The characterisation of damage by means of micro-tomography was conducted in order to connect the impact resistance to the type and extent of the damage.

2. Experimental

2.1. Materials

The accelerated resin used in this work is a low viscosity (150 cPs) thermoplastic liquid acrylic resin (ELIUM 150) recently developed by ARKEMA. In addition to the acrylic monomer, the resin also contains an accelerating agent aimed at activating the peroxide catalyst to initiate the polymerisation. The fabric, a plain

bi-directional woven glass fibres fabric was provided by Chomarat. The length of the fabric repeating unit is $T = 7.8$ mm and the surface density 600 g/m². The acrylic tri-block copolymer M53, named Nanostrength (Fig. 1a) and supplied by ARKEMA (GRL, France), is a symmetric MAM copolymer. MAM copolymers have a poly(butyl acrylate) central block and two poly(methyl methacrylate) side blocks designed for epoxy formulations such as Diglycidyl Ether of Bisphenol A (DGEBA).

2.2. Composite processing

The laminate composite panels were prepared by the means of an infusion process (Fig. 1b). This process involves the vacuum injection of a low viscosity resin into a laminate (woven). The layers of reinforcements are placed on a dry glass plate. The set is covered by a vacuum bag, which must be properly sealed. The assembly is then placed under vacuum. The vacuum allows the compaction of the laminate, while ensuring that there are no air leaks. The accelerated resin in which the peroxide catalyst was added, pre-mixed by blending, is introduced by means of a pot (reservoir) and a pipe (resin flow channel). The vacuum established by a vacuum pump allows the resin to migrate through the laminate until the upper woven is completely impregnated.

Prior to composite panel preparation, the acrylic resin was stirred and degassed in order to avoid the formation of voids during the infusion process. For a laminate composite containing Nanostrength, the acrylic resin was first mixed with Nanostrength for 2 h at ambient temperature before beginning the infusion process. During the mixing, the Nanostrength powder was solubilised in the acrylic resin to ensure effective dispersion. Three Nanostrength weight concentrations (5, 10 and 15 wt.%) have been used, respectively, for the acrylic resin/Nanostrength blends. The resulting blend resin was also degassed. These choices of concentrations were motivated by the fact that, above a concentration of 15 wt.%, the resulting mixtures become very viscous, making the infusion process very hard to accomplish due to the matrix polymerisation occurrence in the upstream supply pot. Once the resin was prepared, the peroxide catalyst is added and the infusion of the glass fibre fabrics can begin. Our composite panel is composed of four plies of woven glass fabrics. The ratio of glass fibres to resin was kept constant and equals 65% by weight. In the following laminate

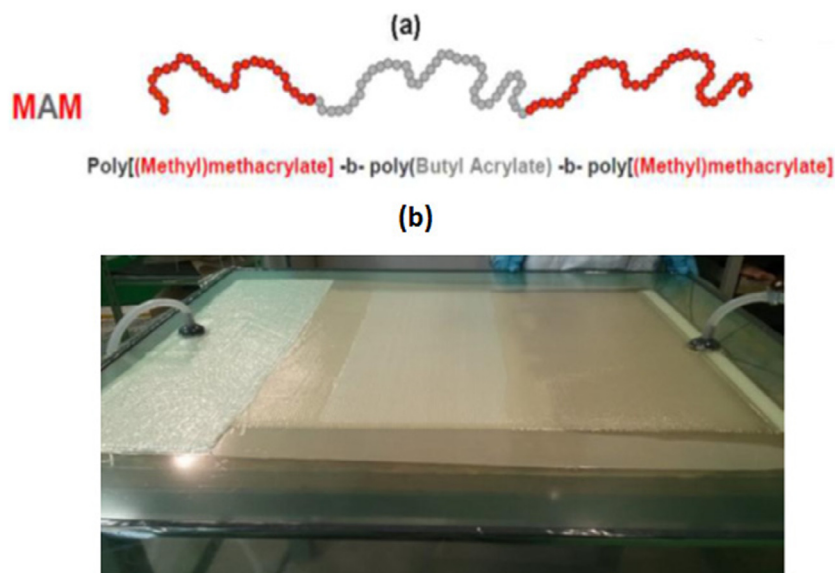


Fig. 1. (a) acrylic triblock copolymer (Nanostrength) structure, (b) infusion process of the acrylic-based laminate composite.

composites with Nanostrength concentration of 0, 5, 10 and 15 wt. % will be named as Pure_Acry/GF, Acry_Nano5/GF, Acry_Nano10/GF, Acry_Nano10/GF, respectively

2.3. Measurement and characterisation

2.3.1. Low velocity impact tests

The impact tests were performed with an Instron CEAST 9350 drop weight tower. The setup, equipped with a thermally controllable enclosure, allows the performance of tests at various temperatures. For tests conducted at low temperature, liquid nitrogen was used to cool the enclosure. The impactor used for the impact tests is hemispherical in shape with a diameter of 50 mm. The total mass, including carriage and impactor, is approximately equal to 5020 g. The samples, of rectangular shape and dimensions of 100 mm × 150 mm × 2 mm, are fixed inside the enclosure with the clamping system shown in Fig. 2. The clamping system consists essentially of four cuffs used to properly secure each specimen. Two metal blades placed on the length of the fixing system, and on which the four fastening cuffs lean, help to prevent any plate movement during the test. The instrument is equipped with an infrared sensor, whose position is adjustable by means of a measuring system. This sensor measures the displacement. Before starting the test the sensor must be set, depending on the position of the impactor. The setup is also equipped with an anti-rebound system (Fig. 2) which serves to prevent the rebound of the impactor on the plate just after the first impact. Two arms allow the impactor to retain and keep retying the plate. The impact tests were carried out at impact energies of 30, 40 and 50 J, which corresponds to an impact velocity of 3.5, 4 and 4.5 ms⁻¹ respectively, and at three different temperatures of 20 °C, 80 °C and –80 °C. The composite plates of Pure_Acry/GF, Acry_Nano5/GF, Acry_Nano10/GF and Acry_Nano15/GF have been subjected to impact tests. The tests were repeated three times for validation, to ensure test repeatability. For tests conducted at 80 °C, first the enclosure is regulated at the test temperature of 80 °C. During this step, all the specimens at this temperature were introduced in the enclosure during 2 h. Then one sample was taken and clamped for the

impact test. After clamping the enclosure was immediately closed and impact test was performed after waiting at least 30 min to be sure that the sample reach 80 °C. For tests conducted at low temperature (–80 °C), liquid nitrogen was used to cool the enclosure. The nitrogen flow is controlled by a solenoid valve (see Fig. 2). The same procedure as previous one was achieved in order to ensure that the sample is at the target temperature before the beginning of the test.

For engineering applications such as vehicle crash-worthiness, having a high peak load is not safe for the vehicle occupants. However, as the low velocity impact tests simulate events occurring during composite structures manufacturing and maintenance, in most cases the aim is thus to avoid perforation. Furthermore, since our study is devoted to the improvement of low velocity impact resistance by addition of nano-rubber in the acrylic resin, increasing the dissipated energy leads to more damage. Therefore, the goal of this work is to minimize dissipated energy. In the present study, the improvement of the impact property will be quantified in terms of the maximum load peak and the displacement corresponding to the maximum load increase. It will be also evaluated in terms of absorbed energy and penetration threshold.

2.3.2. Tomographic analyses

Tomographic analyzes were performed on the impacted plates in order to visualize the type and extent of damage in the laminate composites. Pictures were obtained by X-ray microtomography (EasyTom Nano, Rx SOLUTIONS) acquisitions with a maximum X-ray beam power of 160 kW which allows to give a spatial resolution of 0.5 μm. The X-ray generator is a tungsten filament open target. Prismatic sample with dimensions of 25 mm × 25 mm × 2 mm were inspected under 80 kV. The analysis takes more than 5 h. The tomograms were reconstructed using commercial softwares (AVIZO and X-Act 2.0).

3. Results and discussion

Typical load *versus* displacement and energy *versus* time curves, obtained during impact testing, are shown in Fig. 3. Concerning the

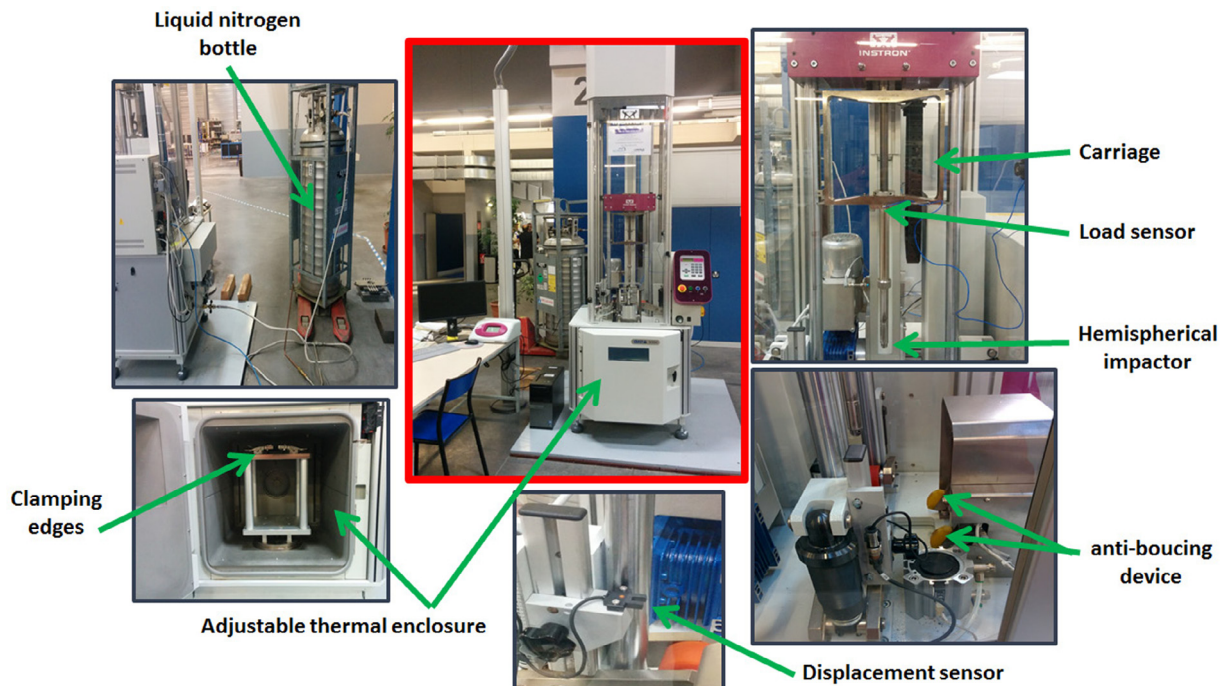


Fig. 2. Experimental setup used for low velocity impact tests, (Instron CEAST 9350 drop tower device).

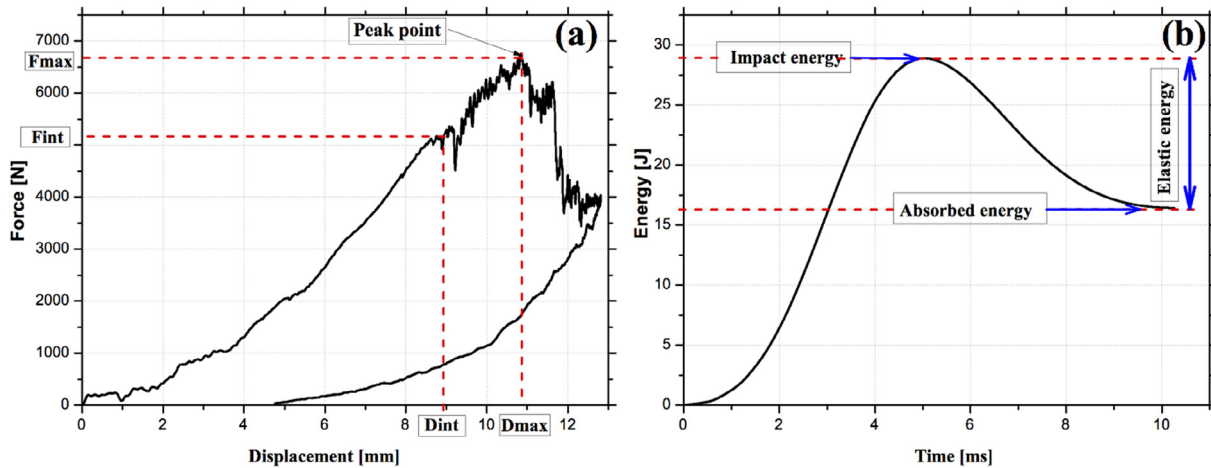


Fig. 3. Typical load vs. displacement (a) and energy vs. time (b) curves of glass fibre/acrylic-based laminate composites.

load versus displacement result (Fig. 3a), the curve begins with a pseudo-linear phase marked by a monotonic increase of the load. This phase corresponds to the elastic bending of the laminate plate. Up to a certain load value (depending on impact energy, concentration and temperature), some small oscillations appear, revealing the first decrease of the laminate plate stiffness due to damage initiation. The damage consists mainly of matrix cracking [5]. The maximum load is then reached. Up to maximum load, the significant drop in load is due to damage propagation in the composite laminate plate. The failure of fibres occurs at this stage. The last part corresponds to the residual strength of the composite plate and to dry friction during impactor penetration. The energy versus time plot (Fig. 3b) allows the determination of the impact energy, which corresponds to the energy peak. The absorbed energy is given by the value of the horizontal part of the energy curve up

to the energy peak. The elastic energy is then defined by the difference between the impact energy and absorbed energy. The load at which damage initiation occurs is designated as F_{init} , the maximum load by F_{max} , the displacement corresponding to the maximum load by D_{max} . Change in F_{init} , F_{max} and D_{max} is the first method used to characterise the impact resistance of the composite plates. The F_{max} , D_{max} and absorbed energy (E_a) values obtained at 20, 80 and -80 °C respectively, are reported in Tables 1–3.

Fig. 4 presents the evolution of both load versus displacement and energy versus time curves for all the studied materials. All the curves have been obtained at a test temperature of 20 °C and an impact energy of 30 J (Fig. 4a and b). The beginning of the load versus displacement curves are similar, indicating that the Nanos-trength addition does not lead to change in the elastic bending behaviour of the laminate plates. However, the addition of Nanos-

Table 1
Parameters obtained from low velocity impact tests for all laminate composite systems at 20 °C.

Sample	30 J			40 J			50 J		
	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)
Pure_Acry/GF	19.5 ± 2.7	5728.7 ± 409.9	10.9 ± 0.2	33 ± 1.6	6741.9 ± 340.4	10.8 ± 0.3	42.6 ± 0.9	6534.3 ± 1107.6	11.4 ± 0.9
Acry_Nano5/GF	21.3 ± 0.9	6177.8 ± 443.7	10.6 ± 0.3	38.6 ± 1.5	6528.3 ± 166.1	10.8 ± 0.2	44.1 ± 1.5	6467.3 ± 326.1	11.7 ± 0.5
Acry_Nano10/GF	13.4 ± 1.5	6099 ± 236.7	11.2 ± 0.1	31.5 ± 1.1	6574.6 ± 200.7	11.1 ± 0.1	45.4 ± 0.9	6802.4 ± 858.8	11.4 ± 0.4
Acry_Nano15/GF	21.4 ± 0.8	6139.6 ± 281.2	11.2 ± 0.2	35.8 ± 3	6681.3 ± 517.9	11.7 ± 0.5	38 ± 0.5	6751.5 ± 731.8	11.2 ± 0.3

Table 2
Parameters obtained from low velocity impact tests for all laminate composite systems at 80 °C.

Sample	30 J			40 J			50 J		
	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)
Pure_Acry/GF	18.5 ± 0.8	5743.9 ± 111.2	12.1 ± 1.1	33.8 ± 1.1	5698.7 ± 77.8	14.9 ± 0.1	48.5 ± 1	6131.1 ± 15.3	14.6 ± 0.8
Acry_Nano5/GF	16.1 ± 0.6	5502.1 ± 80.6	12.8 ± 1.1	30 ± 1.7	6074.1 ± 273.8	13.4 ± 0.7	47.4 ± 0.8	6548.7 ± 116	14 ± 0.4
Acry_Nano10/GF	17.3 ± 1.1	5132.3 ± 34.6	13.3 ± 1.1	28 ± 1.5	6101.7 ± 515.7	14.2 ± 0.6	43.8 ± 3.2	5967.8 ± 567	15.4 ± 1.5
Acry_Nano15/GF	17 ± 4.6	5021.1 ± 64.2	14 ± 1.3	32.5 ± 1.4	5659.4 ± 172.4	15 ± 0.2	48.5 ± 1.5	6173.4 ± 283.6	14.7 ± 0.3

Table 3
Parameters obtained from low velocity impact tests for all laminate composite systems at -80 °C.

Sample	30 J			40 J			50 J		
	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)	Ea (J)	F (N)	d (mm)
Pure_Acry/GF	0.73 ± 0.5	8138.2 ± 482.5	10.9 ± 0.1	20 ± 1.6	8624 ± 121.1	11.9 ± 0.2	47.4 ± 1.8	9021 ± 407	12.3 ± 0.3
Acry_Nano5/GF	0.73 ± 0.7	7632.7 ± 166.8	10.7 ± 0.1	21 ± 3.7	8011.6 ± 260.1	12.9 ± 0.3	47 ± 2.3	8511.6 ± 43.7	12.4 ± 0.9
Acry_Nano10/GF	0.7 ± 0.4	7853 ± 73.5	10.3 ± 0.1	13 ± 3.1	9003.1 ± 317.7	11.3 ± 0.6	41.4 ± 1.5	9104.2 ± 82.7	11.5 ± 0.7
Acry_Nano15/GF	2 ± 0.8	7798.4 ± 57.6	10.6 ± 0.1	15 ± 1.8	9064.9 ± 1070.3	11.7 ± 0.8	33 ± 1.2	9115.7 ± 93.9	12.1 ± 0.1

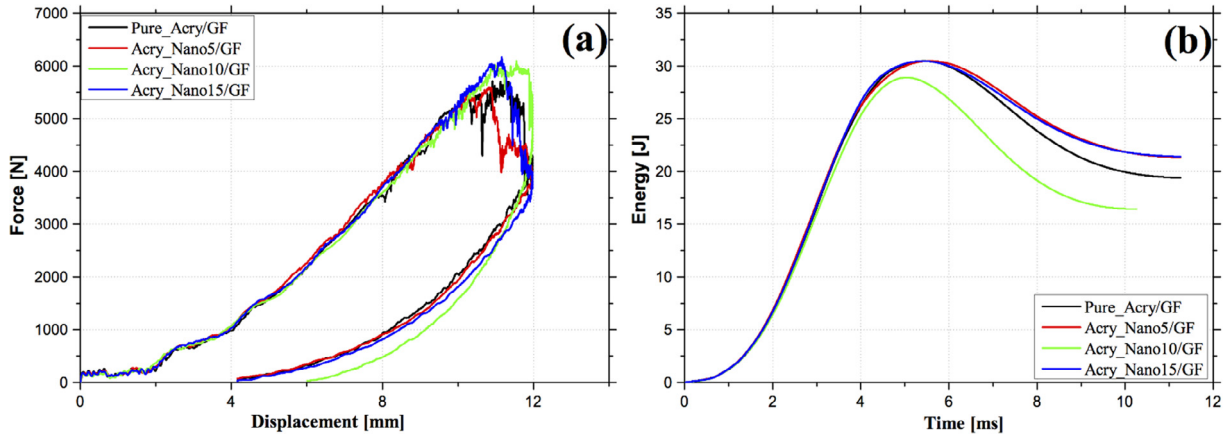


Fig. 4. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at 20 °C. Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 30 J.

trength contributes to an increase in the maximum load (F_{max}) (especially for composites with 10 and 15 wt.% of Nanostrength) as well as the displacement at the maximum load (D_{max}). The absorbed energy decreases for composites with 10 wt.% of Nanostrength, indicating that a part of the impact energy is used for the impactor rebound. Up to this critical concentration, the slight decrease of the F_{max} value may be due to the presence of Nanostrength aggregates, which lead to stress concentration areas [17]. Results at 40 J show no particular effect of Nanostrength on F_{max} and D_{max} . However the absorbed energy increases in presence of Nanostrength. When the impact energy goes from 40 to 50 J

(Fig. 5c and d), the increase of both F_{max} and D_{max} is much greater for composites containing Nanostrength. As mentioned previously, the Acry_Nano10/GF displayed the most significant improvement of all the tested composite systems. Results at 20 °C and for an impact energy of 50 J also put forward a particular behaviour, characterised by an increase of load before a significant reduction and, at least, another relative increase. The significant drop of load could correspond to the contact loss between the impactor and the plate. In other words, when the projectile impacts the front face of the plate, some rear layers might be suddenly subjected to a large delamination, leading to the contact loss between the

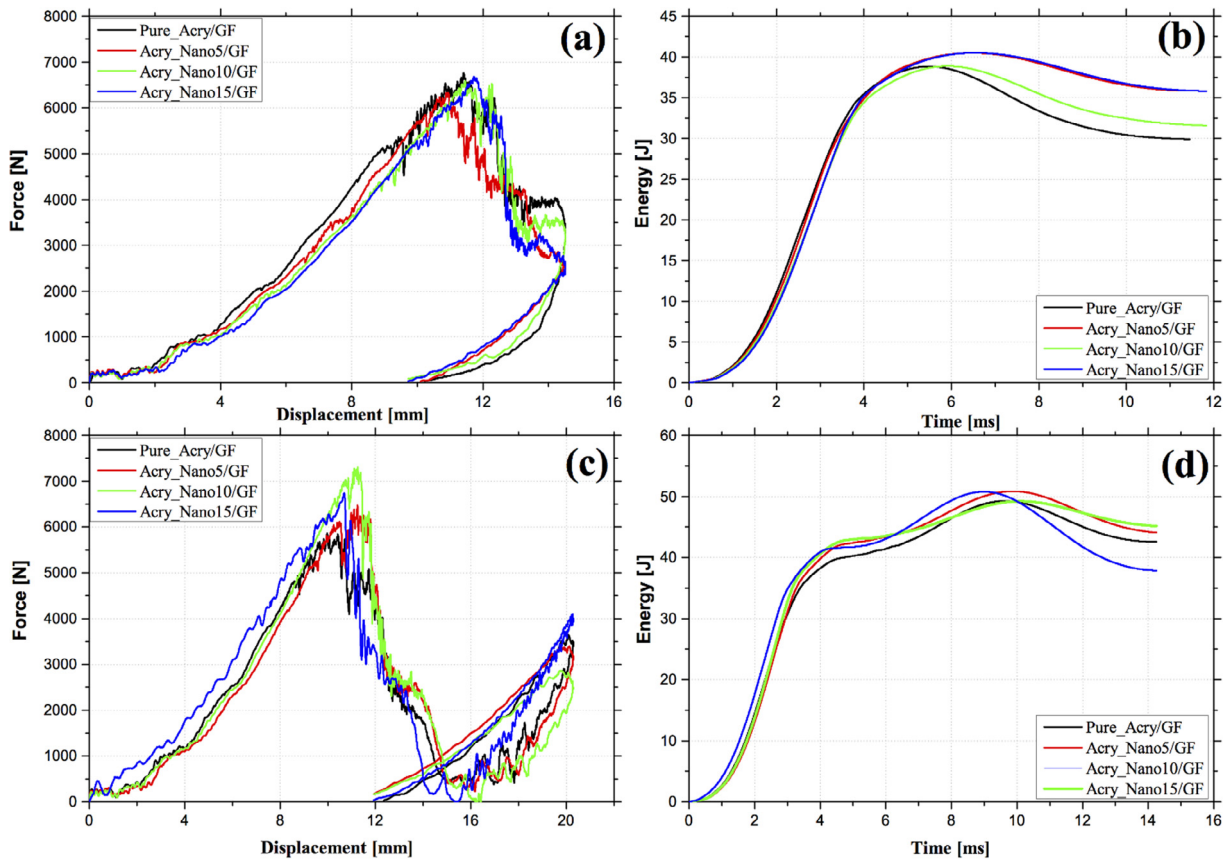


Fig. 5. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at 20 °C. Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 40 J; Force-displacement (c) and energy-time (d) curves for an impact energy of 50 J.

plate and the impactor. Once the impactor crosses the space left by layers dissociation, it impacts the remaining layers causing the load rise. This behaviour is particularly noticeable in sandwich structures subjected to impact loading [18,19]. Indeed, for these latter structures, the drastic load drop is caused by the loss of bonding area between the sheet and the core, but also by the core low stiffness.

At 80 °C, the results show that the Nanostrength contributes to promoting a decrease in the elastic bending behaviour of the composite plates, likely due to the increase of chain mobility in the acrylic resulting from the presence of nano-elastomeric nodules.

At 30 J and a test temperature of 80 °C (Fig. 6a and b), the F_{max} decreases in the presence of Nanostrength (in contrast to what is observed at 20 °C), while the D_{max} increases slightly as the Nanostrength concentration increases. The energy versus time curves agree with this trend. In fact, the absorbed energy decreases with the addition of Nanostrength, showing that under these conditions the addition of Nanostrength leads to an increased dissipation of energy.

In Fig. 7, tests performed at the same temperature (80 °C) and at high energies (40 J and 50 J), reveal an increase of F_{init} , F_{max} and D_{max} with the addition of Nanostrength. At 40 J (Fig. 7a), for

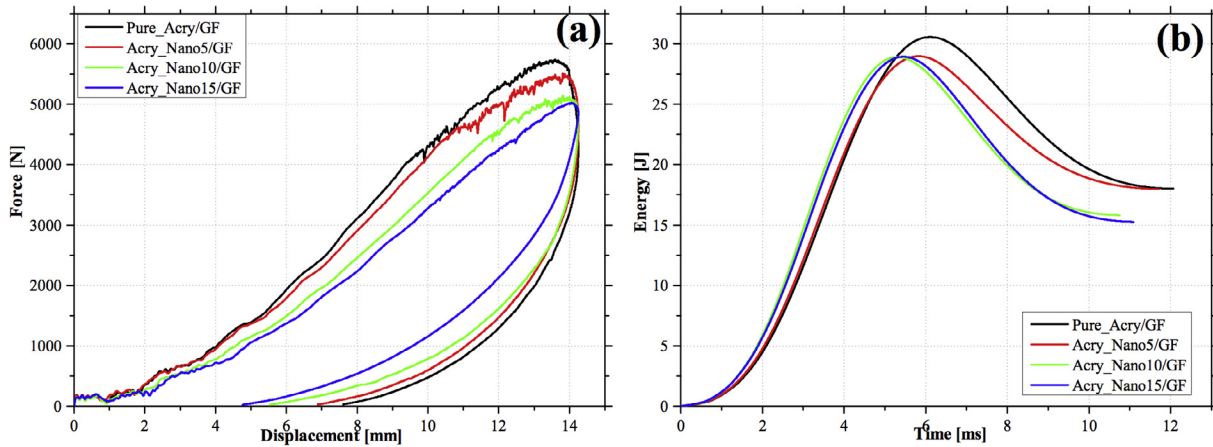


Fig. 6. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at 80 °C. Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 30 J.

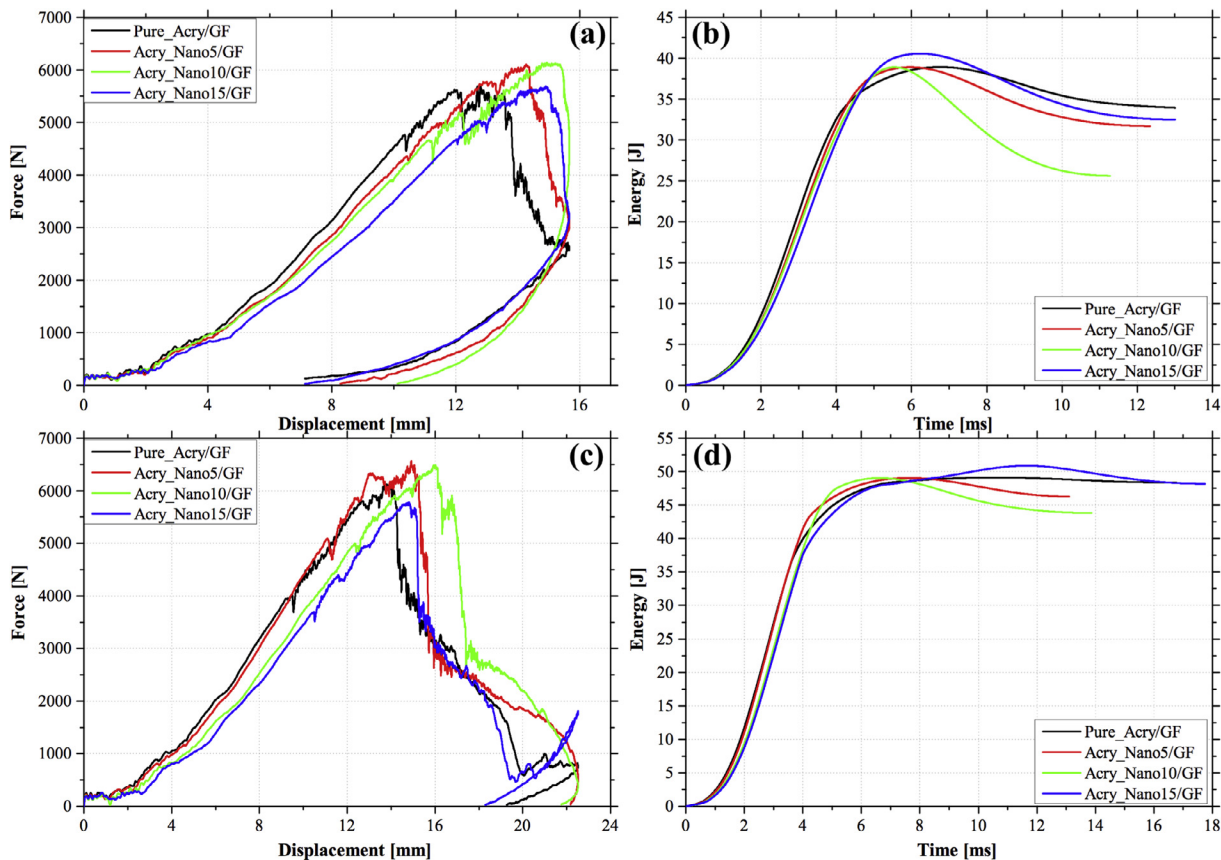


Fig. 7. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at 80 °C: Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 40 J; Force-displacement (c) and energy-time (d) curves for an impact energy of 50 J.

example, F_{max} increases from 5698.7 N for Pure_Acry/GF to 6101.7 N for Acry_Nano10/GF, representing an increase of about 7%. At the same energy, the improvement in terms of D_{max} is approximately equal to 18.1%. The laminate Acry_Nano10/GF exhibits the greatest improvement. Additionally, the Acry_Nano10/GF presents the lowest absorbed energy (Fig. 7b). The same trends in terms of F_{max} , D_{max} and absorbed energy, with slight amplifications are obtained at 50 J (Fig. 7c and d). These results confirm the idea

that the improvement in impact resistance becomes more significant when the impact energy increases. The improvement observed in the presence of Nanostrength is consistent with mechanisms lead to enhanced toughness of the acrylic matrix. One of the factors that could result in an improvement in toughness is the solubilisation and nanostructuring of the Nanostrength in the acrylic matrix [14,19]. This solubilisation allows the elastomeric phase (PBA, poly(butyl acrylate)) of the Nanostrength to

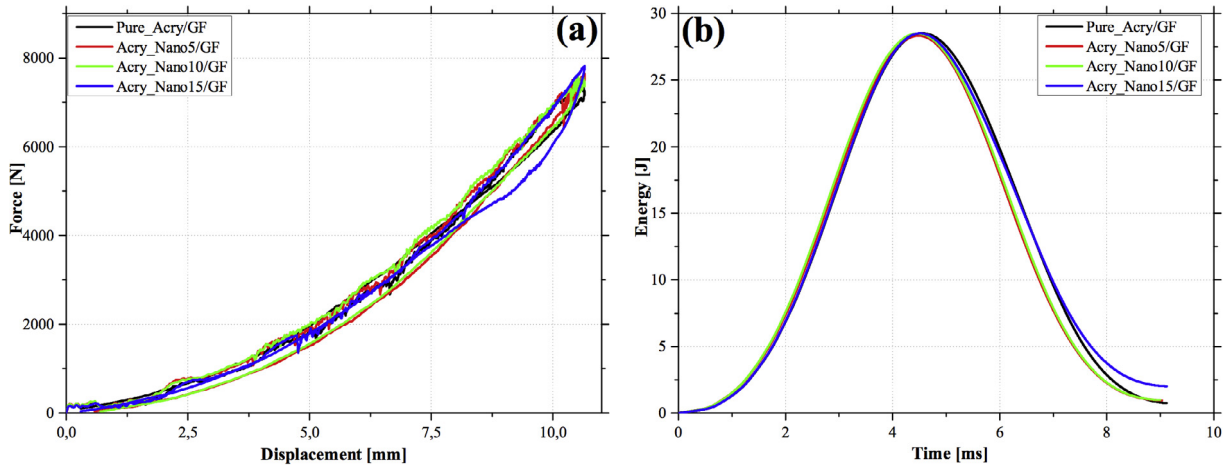


Fig. 8. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at -80°C : Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 30 J.

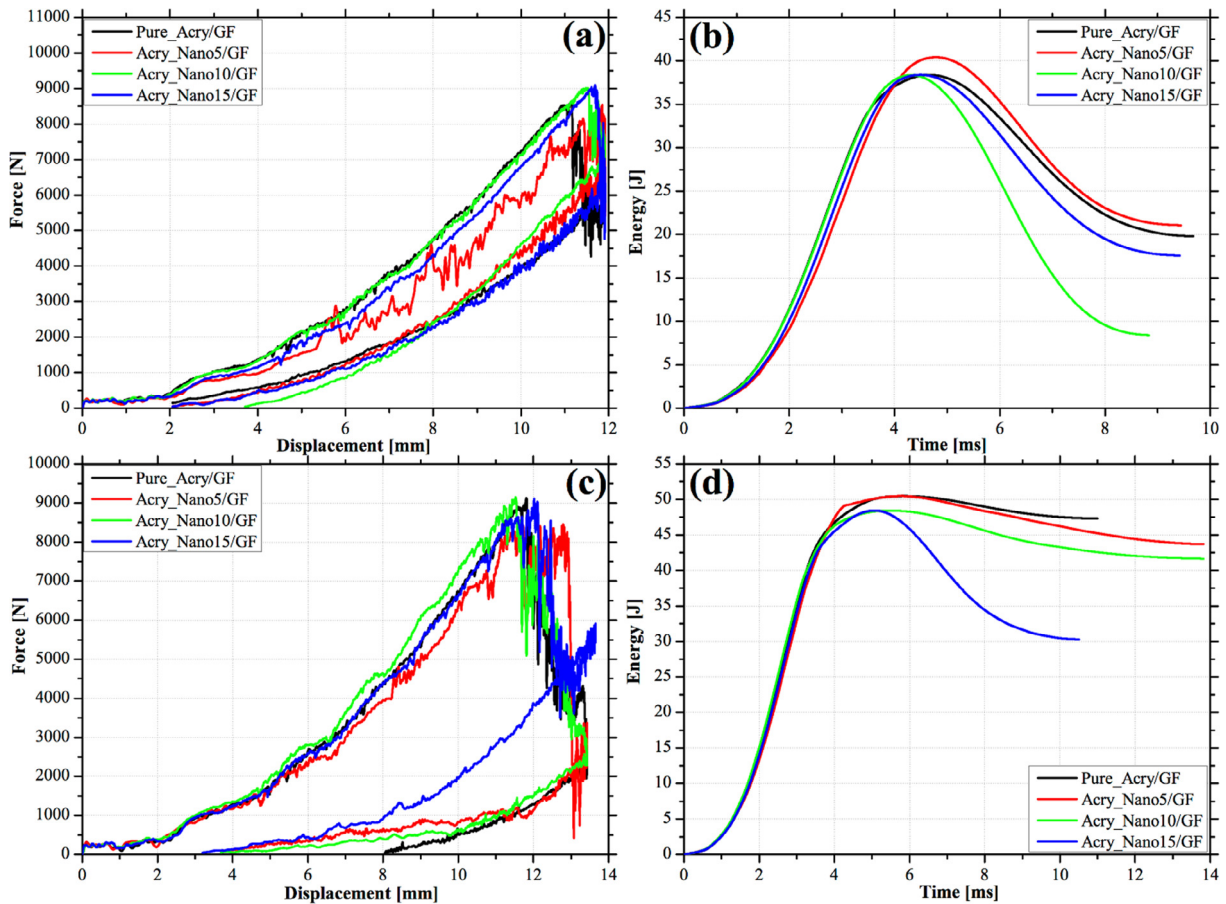


Fig. 9. Effect of Nanostrength mass fraction on the impact properties of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at -80°C : Force-displacement (a) and energy-time (b) curves for an impact energy of 40 J; Force-displacement (c) and energy-time (d) curves for an impact energy of 50 J.

be homogeneously dispersed at the nanometer scale and to contribute to enhancing the interaction between the acrylic matrix and the Nanostrength. Nanostrength could also improve toughness by facilitating a shear localisation process, or alternatively dissipating the bulk strain energy [20,21]. Since the acrylic matrix is strain rate sensitive [22,23], at a sufficient strain rate the rubber phase could expand more than the neat acrylic (due to rubber phase cavitation). Voids created due to cavitation of the rubber phase interrupt the crack propagation. The Nanostrength could, thus, facilitate the sample thermal expansion. This last argument explains why the impact resistance improvement is more significant at high impact energies.

Figs. 8 and 9 show the evolution of the load as a function of displacement and energy versus time of the studied materials at a testing temperature of $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and impact energies of 30, 40 and 50 J, respectively. The load versus displacement curves for all laminate composites are coincident for tests performed at 30 J (Fig. 8a), (Fig. 9a and c: slight variation at 40 J and 50 J). The energy versus time curves (Fig. 8b) show that the impact energy is mostly converted to elastic energy and serves as the impactor rebound. The Nanostrength seems, thus, to play no role at this temperature and this impact energy. In Fig. 9b, when the test impact energy increases to 40 J at the same temperature ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), only a small

portion of the impact energy is absorbed by the composites. However, according to the energy versus time curves, this small portion of absorbed energy increases with the addition of Nanostrength. Contrary to the observation made at 40 J, the energy-time curves at 50 J (Fig. 9d) show that the absorbed energy decreases when the Nanostrength are added. It would seem that the effect of the addition of Nanostrength on the impact resistance clearly appears at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ for an impact energy of 50 J. These results could be explained by the structure of the tri-block copolymer (Nanostrength). The glass transition temperature of the central PBU block, which is elastomeric, is around $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16,24]. At $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ the PBU blocks are completely glassy. It is, therefore, evident that at this temperature the addition of the Nanostrength does not have an effect on F_{max} and D_{max} . In addition, at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ the acrylate matrix surrounding the glass fibres is highly compressed, due to the difference of coefficient of thermal expansion between the reinforced acrylic matrix and the glass fibres. This strong compression of the matrix can have the effect of significantly improve the interface between the matrix and the glass fibres and as a result a better stress transfer from the matrix to the fibres. Under impact loading, a large portion of the load is transmitted to the glass fibres, which exhibit better mechanical strength. This fact explains why at 30 J, the rebound of impactor occurs. On the other hand at 50 J, the

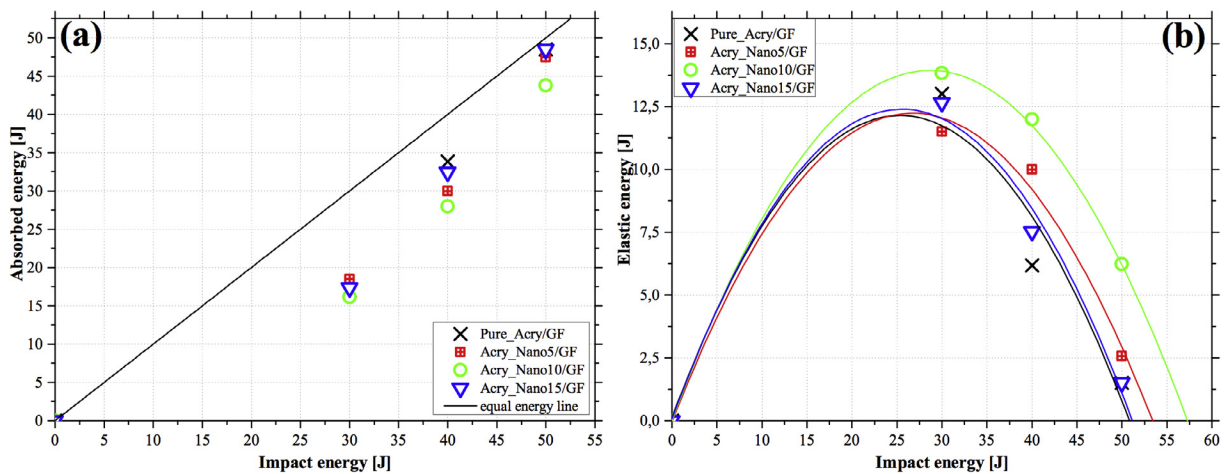


Fig. 10. Effect of Nanostrength mass fraction on the penetration threshold of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at $80\text{ }^{\circ}\text{C}$: Curves of absorbed (a) and elastic (b) energies vs. impact energy.

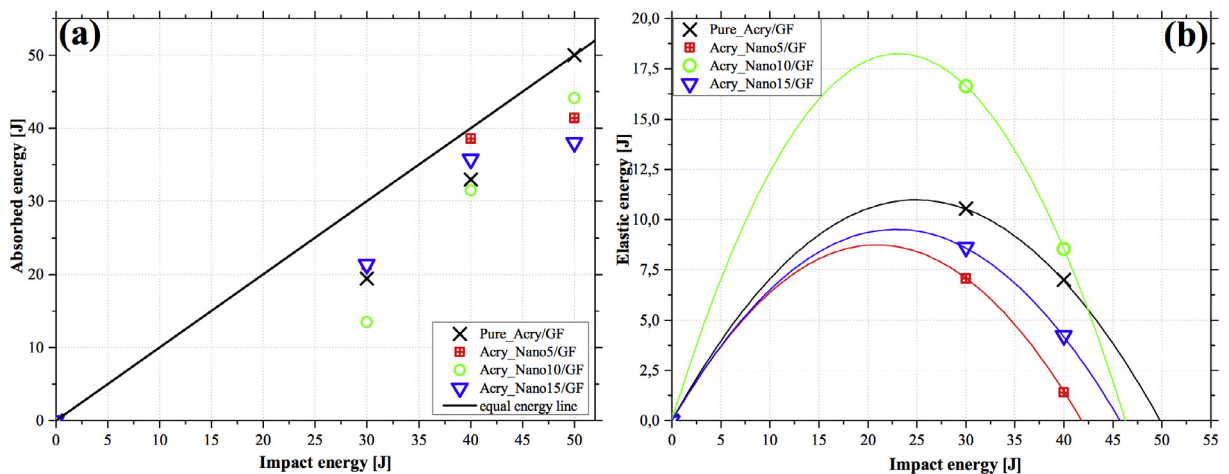


Fig. 11. Effect of Nanostrength mass fraction on the penetration threshold of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: Curves of absorbed (a) and elastic (b) energies vs. impact energy.

improvement of the impact resistance with the addition of Nanostrength seems to come from the self-heating phenomenon. Self-heating at this impact energy could come from the friction that takes place at either the interface between the PMMA and PBU blocks, or at the interface between the acrylic-based Nanostrength matrix and the glass fibres. This self-heating can locally enable the PBU blocks to be at a temperature close to their glass transition temperature. Such a phenomenon allows the elastomeric patches to deform elastically during impact loading.

The penetration threshold is one of the most useful criteria to evaluate the impact resistance of laminate composites. This parameter can be used to determine the energy required to perforate the laminate composite plates. Different criteria have been defined in the literature. The criteria used in the present study are those defined by Reis et al. [6] and Aktas et al. [25]. These authors defined an energy profile diagram (EPD), used to compare the incident energy (E_i) or impact energy and the absorbed energy (E_a), as well as to identify the penetration and perforation thresholds. The penetration threshold is defined as the point where the absorbed energy (E_a) is equal to the incident energy (E_i). Another method used by these authors to determine the penetration threshold was to assess the evolution of the elastic energy (E_e) as a function of incident energy (E_i) in the form of a second-order polynomial. The non-zero roots of this polynomial gives the value of the penetration threshold [6,25].

Figs. 10–12 show the energy profile diagram (EPD) of Pure_Acry/GF and Acry_Nano/GF at 80 °C, 20 °C and –80 °C, respectively. At 80 °C (Fig. 10a), the diagram shows that when the impact energy is between 30 and 40 J, the data points of both Pure_Acry/GF and Acry_Nano/GF are found to be below the equal energy line, meaning that the penetration threshold was not reached in this region and, therefore, excessive energy is consumed to rebound the impactor. By increasing the level of impact energy (50 J), only the data points of both Acry_Nano5/GF and Acry_Nano10/GF laminates lie below the equal energy line, showing that the penetration did not occur for these laminate compositions. This observation allows us to conclude that the penetration threshold of Pure_Acry/GF and Acry_Nano15/GF is situated between 40 J and 50 J, and that of Acry_Nano5/GF and Acry_Nano10/GF is located above 50 J. At 20 °C (Fig. 11a) the same trend (data points below equal energy line) is observed for incident energies between 30 J and 40 J. However, at 50 J the absorbed energy seems to be equal to or greater than the incident energy showing that, for all composites, the penetration is located under 50 J. When the temperature decreases (–80 °C) (Fig. 12a), all composite laminates present data points

located below the equal energy line, indicating that for this temperature and for the studied range of energies, the penetration threshold is not reached.

The values of the penetration thresholds calculated by a second order polynomial fit of the evolution of the elastic energy as a function

Table 4
Taguchi table values (orthogonal arrays).

Test number	Factors		
	Temperature (°C) T-80, T20, T80	Energy (J) E30, E40, E50	Concentration (%) C5, C10, C15
1	–80	30	5
2	–80	40	10
3	–80	50	15
4	20	30	10
5	20	40	15
6	20	50	5
7	80	30	15
8	80	40	5
9	80	50	10

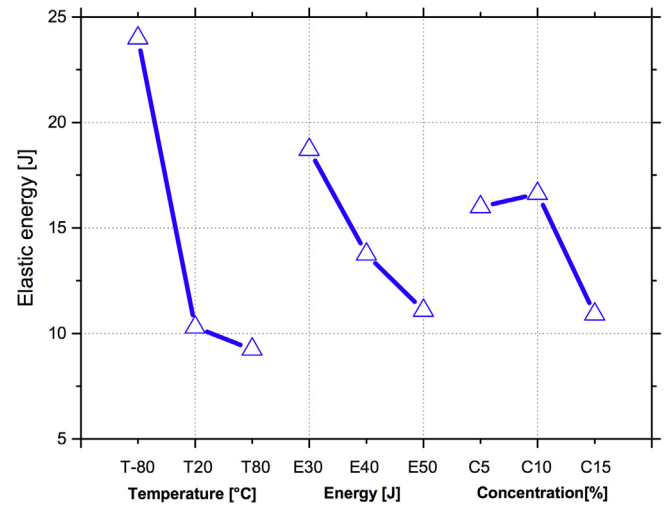


Fig. 13. Temperature, impact energy and mass concentration effect plots on elastic energy.

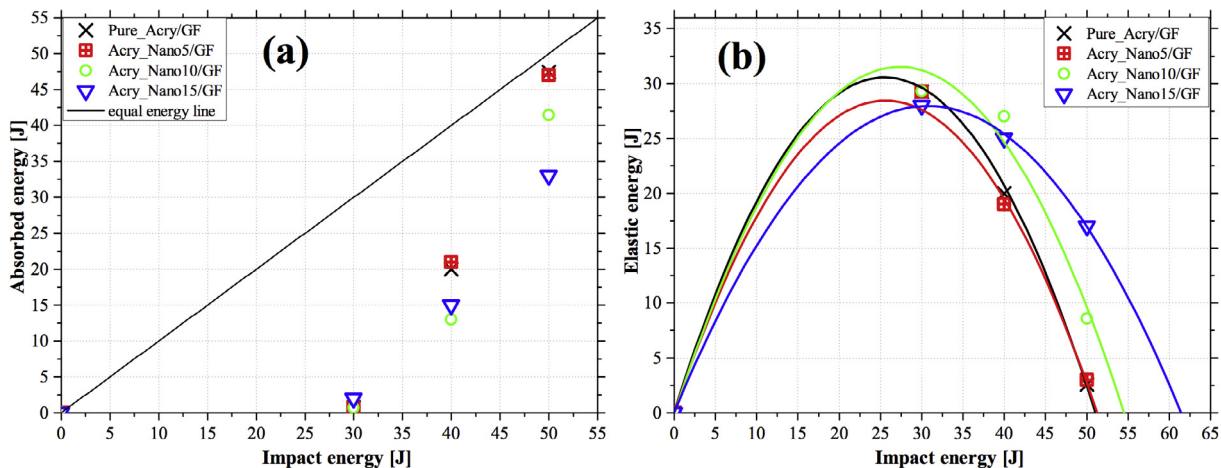


Fig. 12. Effect of Nanostrength mass fraction on the penetration threshold of glass fibre-reinforced acrylic thermoplastic composites at –80 °C: Curves of absorbed (a) and elastic (b) energies vs. impact energy.

tion of incident energy depend on the test temperature. At 80 °C (Fig. 10b), they are 46.8 J, 49.6 J, 52.5 J and 57.9 J for Pure_Acry/GF, Acry_Nano15/GF, Acry_Nano5/GF and Acry_Nano10/GF, respectively. Clearly, adding Nanostrength to the acrylic matrix results in an increase of the penetration thresholds. The same trend is observed at –80 °C (Fig. 12b). In fact the penetration threshold goes from 51.2 J for Pure_Acry/GF to 51.3 J, 54.9 J and 61.9 J for Acry_Nano5/GF, Acry_Nano10/GF and Acry_Nano15/GF, respectively. Contrary to what was observed at 80 °C and –80 °C, the penetration thresholds calculated at 20 °C seem to decrease with the addition of Nanostrength (Fig. 11b).

3.1. Results analysis via the Taguchi experimental method

To have a global view of the effect of the various factors, i.e., Nanostrength concentration, temperature and impact energy, on the impact response of laminate composites, a Taguchi experimental method was conducted. This method has shown reliable results

in robust design and has the capability to integrate processing parameters to optimise material performance [26]. It uses orthogonal arrays to determine the minimum number of experiments needed to provide enough information to determine factor effects and optimal values, offering advantages in terms of experimental cost and time [27]. The results can be explained with maximum precision, more quickly than with traditional methods. In this study, we selected three levels for each factor: temperature (–80 °C, 20 °C, 80 °C), energy (30 J, 40 J, 50 J), concentration (5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.%). A standard orthogonal array $L_9(3^3)$ is used to set up the conditions under which composite laminates were tested as shown in Table 4 below.

In order to analyse the effect of each factor on the impact response of the laminates, we calculated the average of the response criteria (elastic energy) for each factor level using the values shown in Table 4. The results are plotted (Fig. 13) and the slopes prove that each parameter has an effect on the response of the composite. Looking, for example, at the effect of the impact

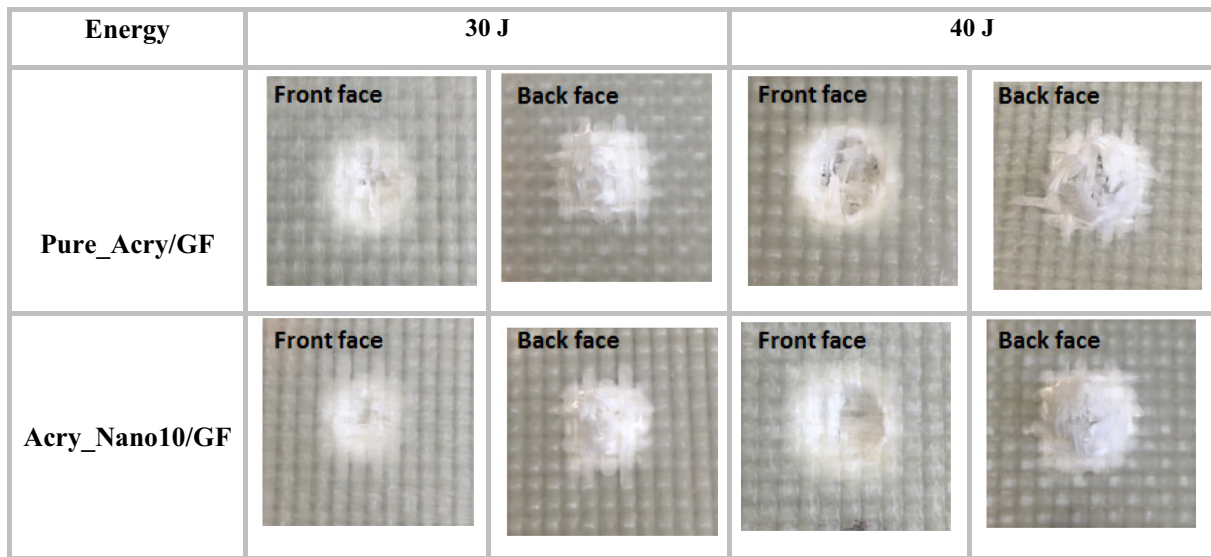


Fig. 14. Damage front and back face view of both Pure_Acry/GF and Acry_Nano10/GF woven laminates tested at 80 °C and at impact energies of 30 and 40 J.

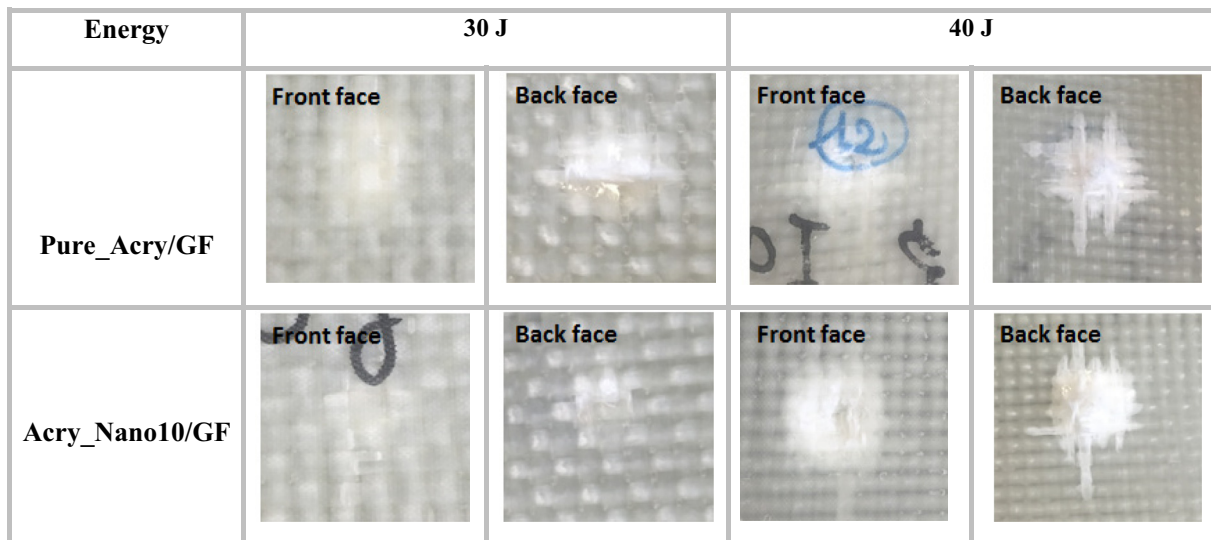


Fig. 15. Damage front and back face view of both Pure_Acry/GF and Acry_Nano10/GF woven laminates tested at –80 °C and at impact energies of 30 and 40 J.

energy on elastic energy, one can observe that the elastic energy rapidly decreases when the composite plate is impacted at an energy value under the penetration threshold. The evolution of this response is not the same as shown by the slope of the curves. As regards the response evolution as a function of temperature, the graph shows a decrease in elastic energy when the temperature rises from -80 to 80 °C. This variation, which appears significant for negative temperatures, becomes lower when the temperature rises up to the room temperature. For Nanostrength concentrations between 10 wt.% and 15 wt.%, the result depicts a drop in elastic energy. Consequently, the absorbed energy is risen and the damage

is important. This can be explained by the particle aggregates formation, which creates areas of stress concentration when the Nanostrength concentration becomes significant.

3.2. Damage analyses

Damage views of both Pure_Acry/GF and Acry_Nano10/GF at 80 and -80 °C and for impact energies of 30 and 40 J (Figs. 14 and 15) show that the indentation depth is reduced in the presence of Nanostrength. In addition, at -80 °C the damage area appears to be relatively minuscule in comparison to the ones observed at

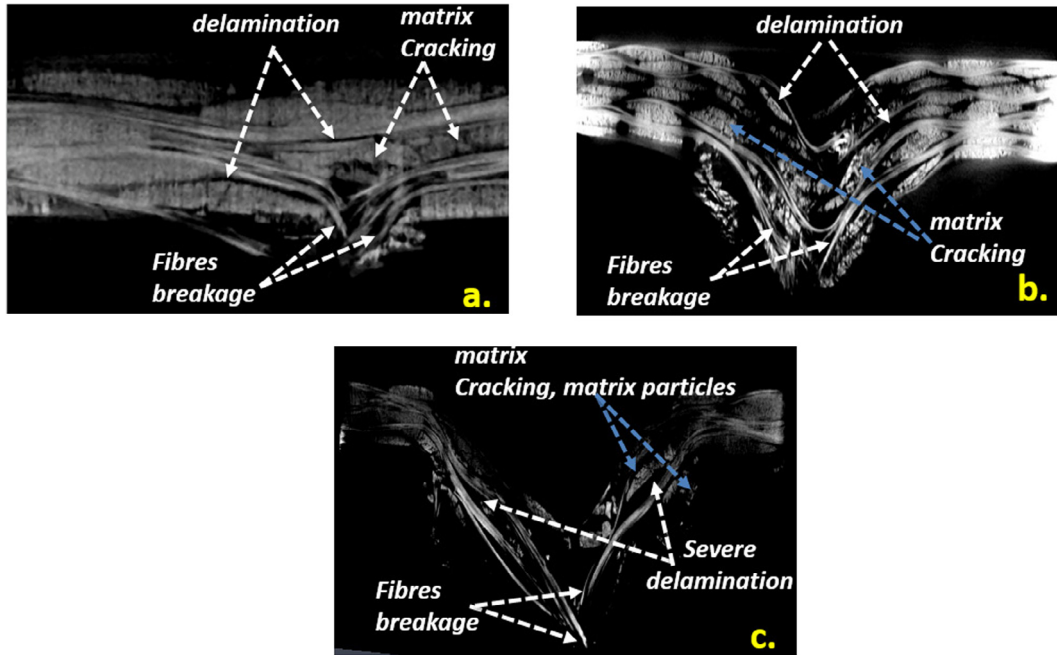


Fig. 16. Microtomographic analysis of plate specimens of Pure_Acry/GF impacted at 40 J: images a., b. and c. taken at -80 , 20 and 80 °C, respectively.

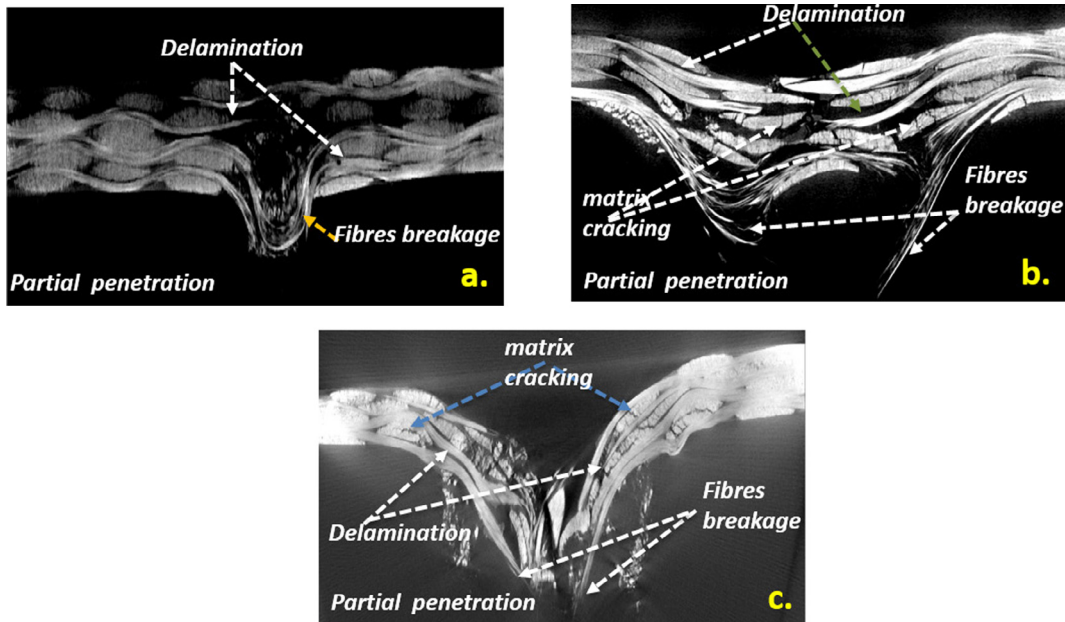


Fig. 17. Microtomographic analysis of plate specimens of Acry_Nano10/GF impacted at 40 J: images a, b. and c. taken at -80 , 20 and 80 °C, respectively.

80 °C. The microtomographic observations performed on impacted samples of Pure_Acry/GF and Acry_Nano10/GF are presented in Figs. 16 and 17. It is clear from this analysis that both modified and unmodified composite systems exhibit an extended damage zone (with the appearance of severe delamination areas and fibre breakage) when the test temperature increases. The main characteristic damage occurring in both composites systems is; delamination (mainly developed at 0/90° interfaces due to the stiffness difference of adjacent layers [28]), matrix cracking in the form of shear failure (see Figs. 16 and 17), and fibre breakage (due to locally high stresses and indentation effects [28,29]). Compared to Pure_Acry/GF, the Acry_Nano10/GF presents a less extended damage zone, except for plates impacted at –80 °C (Figs. 16a and 17a). The presence of Nanostrength seems, thus, to reduce damage development in laminate composites by decreasing the energy dissipation. These results are consistent with those presented in the previous sections. The increase of the test temperature leads to the decohesion of the fibre-matrix interface and promotes the generation of severe delamination when both composite laminates are impacted. In a previous study on the low velocity impact behaviour of epoxy-based nano-rubbers/glass fibre laminates, it has been shown that the addition of Nanostrength tends to make the epoxy ductile [5,14]. The Nanostrength seems to play the same role in the case of the acrylic thermoplastic matrix. By making the acrylic matrix more ductile, the Nanostrength could act to bridge cracks, by shielding the matrix from damage. Ahead of the crack front, Nanostrength seems to be able to act within the plastic zone by suppressing coalescence of micro-cracks and voids. Additionally, it is well known that in ductile materials damage takes place mainly by cavitation. The improved impact resistance of laminate composites with Nanostrength can be explained by the Nanostrength micelle cavitation, which enhances the toughness of acrylic matrix [30,31]. Under impact loading, micelle cavitation can induce matrix shear banding [32] and prevent delamination [33].

4. Conclusions

The low velocity impact response of glass fibres/acrylic thermoplastic resin composites modified by all-acrylic block copolymers has been studied. The effect of the Nanostrength concentration, impact energy and test temperature has been studied. It was found that the addition of Nanostrength leads to an increase in impact resistance for test temperatures of 20 °C and 80 °C. This improvement is about 24% in term of penetration threshold at 80 °C. The laminate Acry_nano/GF presented the best impact resistance characterised by less damage area. At a test temperature of –80 °C there is no change in the maximum load peak as well as in the corresponding displacement of unfilled and Nanostrength filled laminates at 30 J. However, at –80 °C, when the impact energy increases, the presence of Nanostrength results in a decrease in the absorbed energy, explaining why the penetration threshold at –80 °C is better for Nanostrength-based laminates. The corresponding improvement in term of penetration threshold is about 20%. For all materials, at all temperatures and Nanostrength concentrations, the increase in impact energy leads to an improvement in the maximum load, absorbed energy and damage area extension.

The damage is less important for tests performed at a negative temperature (–80 °C), and more visible for plates impacted at test temperatures of 20 °C and 80 °C. These results open many paths of enquiry relating to phenomena that can explain some particular low velocity impact behaviour for the studied materials. A multi-scale numerical modeling of the impact tolerance of these new materials is underway, and will provide answers to these questions.

Acknowledgement

This study was carried out in collaboration with ARKEMA research teams at Saint-Avold and Lacq (France). We, thus, thank Gilles Francois and Phillippe Fuch for infusion process equipment's availability. We also thank Dr Zarah Walsh-Korb for his help and his availability.

References

- [1] Sorrentino L, Simeoli G, Iannace S, Russo P. Mechanical performance optimization through interface strength gradation in PP/glass fibre reinforced composites. *Composites Part B* 2015;76:201–8.
- [2] Evcı C. Thickness-dependent energy dissipation characteristics of laminated composites subjected to low velocity impact. *Compos Struct* 2015;133:508–21.
- [3] Nash NH, Young TM, McGrail PT, Stanley WF. Inclusion of a thermoplastic phase to improve impact and post-impact performances of carbon fibre reinforced thermosetting composites – a review. *Mater Des* 2015;85:582–97.
- [4] Atas C, Sayman O. An overall view on impact response of woven fabric composite plates. *Compos Struct* 2008;82:336–45.
- [5] Denneulin S, Viot P, Leonardi F, Lataillade J-L. The influence of acrylate triblock copolymer embedded in matrix on composite structures' responses to low-velocity impacts. *Compos Struct* 2012;94:1471–81.
- [6] Reis PNB, Ferreira JAM, Zhang ZY, Benamer T, Richardson MOW. Impact response of Kevlar composites with nanoclay enhanced epoxy matrix. *Composites Part B* 2013;46:7–14.
- [7] Sarasini F, Tirillò J, D'Altilia S, Valente T, Santulli C, Touchard F, et al. Damage tolerance of carbon/flux hybrid composites subjected to low velocity impact. *Composites Part B* 2016;91:144–53.
- [8] Selver E, Potluri P, Hogg P, Soutis C. Impact damage tolerance of thermoset composites reinforced with hybrid commingled yarns. *Composites Part B* 2016;91:522–38.
- [9] Bagheri R, Pearson RA. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: 1. Microvoid toughening. *Polymer* 1996;37:4529–38.
- [10] Hourston DJ, Lane JM. The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends. *Polymer* 1992;33:1379–83.
- [11] Zhang X, Hounslow L, Grassi M. Improvement of low-velocity impact and compression-after-impact performance by z-fibre pinning. *Compos Sci Technol* 2006;66:2785–94.
- [12] Goyat MS, Ray S, Ghosh PK. Innovative application of ultrasonic mixing to produce homogeneously mixed nanoparticulate-epoxy composite of improved physical properties. *Composites Part A* 2011;42:1421–31.
- [13] Muthu J, Dendere C. Functionalized multiwall carbon nanotubes strengthened GRP hybrid composites: improved properties with optimum fiber content. *Composites Part B* 2014;67:84–94.
- [14] Matai Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Gerard P. Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer. *Composites Part B* 2015;76:332–42.
- [15] Matai Boumbimba R, Froustey C, Viot P, Olive JM, Léonardi F, Gerard P, et al. Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri bloc copolymers. *Compos Struct* 2014;116:414–22.
- [16] Arkema launches Nanostrength for advanced composite materials. *Addit Polym* 2005;2005:3.
- [17] Reulier M, Boumbimba RM, Rasselet D, Avérous L. Renewable thermoplastic multiphase systems from dimer fatty acids, with mineral microfillers. *J Appl Polym Sci* 2016;133:43055.
- [18] Gustin J, Mahinfalah M, Jazar GN, Aagaah MR. Low-velocity impact of sandwich composite plates. *Exp Mech* 2004;44:574–83.
- [19] Ramakrishnan KR, Guérard S, Viot P, Shankar K. Effect of block copolymer nano-reinforcements on the low velocity impact response of sandwich structures. *Compos Struct* 2014;110:174–82.
- [20] Gómez-del Río T, Salazar A, Pearson RA, Rodríguez J. Fracture behaviour of epoxy nanocomposites modified with triblock copolymers and carbon nanotubes. *Composites Part B* 2016;87:343–9.
- [21] Pearson RA, Yee AF. Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies. *J Mater Sci* 1989;24:2571–80.
- [22] Forquin P, Nasraoui M, Rusinek A, Siad L. Experimental study of the confined behaviour of PMMA under quasi-static and dynamic loadings. *Int J Impact Eng* 2012;40–41:46–57.
- [23] Rittel D, Dorogoy A. Impact of thick PMMA plates by long projectiles at low velocities. Part 1: effect of head's shape. *Mech Mater* 2014;70:41–52.
- [24] Arkema introduces new nano-structured block copolymer compatibilizers. *Plast Addit Compd* 2005;7:12.
- [25] Aktaş M, Atas C, İçten BM, Karakuzu R. An experimental investigation of the impact response of composite laminates. *Compos Struct* 2009;87:307–13.
- [26] Rosenau Jr MD. Engineering methods for robust product design: using Taguchi methods in technology and product development: by William Y. Fowlkes and Clyde M. Creveling. Reading, MA: Addison-Wesley, 1995. 403 + xxiv pages. \$58.05. *J Prod Innovation Manage* 1996;13:279.

- [27] Porras A, Maranon A, Ashcroft IA. Optimal tensile properties of a Manicaria-based biocomposite by the Taguchi method. *Compos Struct* 2016;140:692–701.
- [28] Shyr T-W, Pan Y-H. Impact resistance and damage characteristics of composite laminates. *Compos Struct* 2003;62:193–203.
- [29] Cantwell WJ, Morton J. Comparison of the low and high velocity impact response of cfrp. *Composites* 1989;20:545–51.
- [30] Yang X, Yi F, Xin Z, Zheng S. Morphology and mechanical properties of nanostructured blends of epoxy resin with poly(ϵ -caprolactone)-block-poly (butadiene-co-acrylonitrile)-block-poly(ϵ -caprolactone) triblock copolymer. *Polymer* 2009;50:4089–100.
- [31] Wu J, Thio YS, Bates FS. Structure and properties of PBO-PEO diblock copolymer modified epoxy. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2005;43:1950–65.
- [32] Bashar MT, Sundararaj U, Mertiny P. Mode-I interlaminar fracture behaviour of nanoparticle modified epoxy/basalt fibre-reinforced laminates. *Polym Testing* 2013;32:402–12.
- [33] Van Velthem P, Ballout W, Daoust D, Sclavons M, Cordenier F, Henry E, et al. Influence of thermoplastic diffusion on morphology gradient and on delamination toughness of RTM-manufactured composites. *Composites Part A* 2015;72:175–83.



A numerical homogenization of E-glass/acrylic woven composite laminates: Application to low velocity impact

G. Kinvi-Dossou^a, R. Matadi Boumbimba^{a,*}, N. Bonfoh^a, Y. Koutsawa^b, D. Eccli^a, P. Gerard^c

^a Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), UMR-CNRS 7239 – Université de Lorraine, 7 rue Félix Savart, Metz, France

^b Materials Research and Technology Department, Luxembourg Institute of Science and Technology, 5, rue Bommel, Z.A.E. Robert Steichen, L-4940 Hautcharage, Luxembourg

^c ARKEMA, Groupement de Recherche de Lacq, F-64170 Lacq, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Woven composite
Glass fiber
Acrylic thermoplastic resin
Homogenization
Low velocity impact

ABSTRACT

For recyclability purposes, an acrylic resin (Elium 150) has been recently developed for the elaboration of laminated composites at room temperature. This new resin is endowed with some interesting mechanical properties that allow it to replace some epoxies in some industrial applications where a high strength is required. In this paper, the Mechanics of Structure Genome (MSG) and a finite element based micromechanics approaches were conducted to evaluate the effective thermomechanical properties of a plane woven glass fiber/acrylic resin composite laminate. Through a two-step and the asymptotic homogenization approach, the present investigation aims to predict the elastic properties of the glass fiber/Acrylic resin laminated composites. Prior to numerical simulations, some experimental observations have been performed on the laminate samples in order to accurately represent the geometry of a periodic representative volume element (RVE). The obtained numerical results were compared with those issued from some previous experimental investigations on laminated composites. A satisfactory agreement was observed between the numerical predictions and experimental data. In order to test the relevance of the proposed numerical procedure, the effects of the strain rate and the temperature on the predicted results were then discussed. Finally, a finite element model has been implemented for the simulation of low velocity impacts on the studied laminated composite.

1. Introduction

The use of composite materials has become more widespread and has attracted interest from many industry sectors such as aeronautics and aerospace. Automobile industries have also well understood the importance of composites, especially in terms of safety and low weight. Currently, the most widely used composite laminates are made of thermosetting organic resins, which demonstrate both some great mechanical and good thermal properties.

Recently, material recyclability requirements have sparked interest in the development of thermoplastic-based laminates. The use of such resins provides a challenge particularly in the manufacturing processes of this new class of materials. In fact, in addition to requiring liquid thermoplastic resins, the development of these materials must be through conventional methods applied to manufacture thermosetting based laminated composites [1]. These requirements led ARKEMA to develop a new acrylic resin that polymerizes at ambient temperature, to replace commonly used epoxy resins in some applications where a high strength is required. Like Poly(Methyl Methacrylate), this new acrylic

exhibits a rigid elastic behavior and the advantage to be recyclable.

The woven composites based polymeric resin are assumed to improve the impact energy absorption capabilities [1,2] and to display good in-plane properties [3], compared to unidirectional laminated composites [4]. Some authors such as Enfedaque et al. [5] have investigated the effect of glass fiber hybridization on the fracture micromechanisms and on the overall laminate response when subjected to low-velocity impact. They have observed an improved impact resistance of the hybridized laminates in terms of the dissipated energy and the maximum load. This enhancement of the impact resistance can be related to the high strain-to-fracture of the plies located near the surfaces of the laminates. Different architectures of fabrics, described in the literature, highly affect the mechanical properties of the corresponding composite [6–8]. As far as the elastic behavior of textile composites is concerned, many analytical, semi-analytical and numerical models have been proposed [9,10] and references cited therein [11,12]. The unit cell method is commonly used to analyze the mechanical properties of a woven composite because of its ability to account for the complex architecture of fibers [6,13]. Recently Liu et al.

* Corresponding author.

E-mail address: rodrigue.matadi-boumbimba@univ-lorraine.fr (R. Matadi Boumbimba).

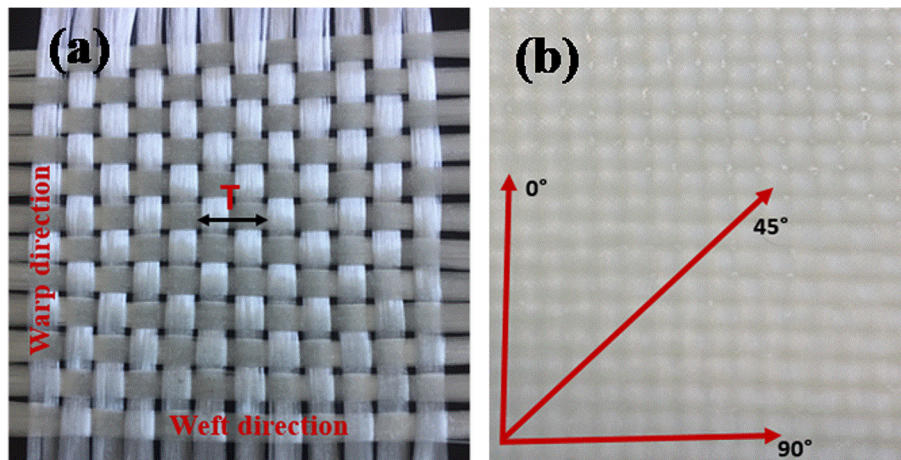


Fig. 1. (a) woven glass fibers fabric, (b) cutting directions.

[6] extended the Mechanics of Structure Genome (MSG) [13–16] to provide a two-step homogenization approach for the prediction of the effective properties of textile composites. The effective properties of tows (yarns) were computed in the first homogenization step (micro-homogenization) from the fiber and the matrix properties. In the second step (macro-homogenization), the effective properties of textile composites were estimated using the yarn and the matrix properties. The MSG is a unified approach for multiscale constitutive modeling of heterogeneous structures and materials [16]. The MSG deals with the pointwise anisotropy that is due to woven microstructures. The finite thickness effects and inter-ply shift effects of textile composites were also accurately predicted by Liu et al. [6], since the MSG is able to treat aperiodic conditions in the thickness direction. The finite element (FE) based micromechanics approaches such as the representative volume element (RVE) [17,18] analysis and the mathematical homogenization theories (MHT) [19] provide exactly the same results (effective properties and local fields) as the MSG for a heterogeneous material featuring a 3D RVE with periodic boundary conditions. As far as the efficiency is concerned, the computing of the complete stiffness matrix through the RVE analysis requires solving the six static problems related to the periodic boundary conditions. Theoretically speaking, MHT and MSG could be more efficient than RVE analysis. However, such equivalence does not exist for situations when periodic boundary conditions cannot be applied. MHT is not applicable for general aperiodic materials. RVE analysis and MSG still appropriate for aperiodic boundary conditions but the results could differ from each other. For materials featuring lower-dimensional heterogeneities such as binary composites or unidirectional continuous fiber reinforced composites, RVE analysis and MHT can only provide properties and local fields with the same dimensionality as that of the RVE. MSG can still obtain the complete set of 3D properties and local fields out of a 1D or 2D analysis. The main reason is that numerical implementations of MHT and RVE are based on a weak form converted from the strong form of a boundary value problem while MSG directly solve a variational statement based on energetic considerations. Last but not least, MSG has the capability to directly construct models for beams/plates/shells based on the same principle of minimum information loss. This principle is different from the RVE analysis and MHT although it is possible to modify RVE analysis and MHT to construct models for beams/plates/shells. For example, MSG can be used to construct beam models with accuracy comparable to 3D FEA for slender structures [20] and can provide a general-purpose solution for the free-edge stress problem of composite laminates [21]. Due to its versatility, the MSG approach is used in the present study for the prediction of the effective properties of an acrylic resin based plain-woven glass fibers laminated composite.

The manuscript is organized as follows: the Section 2 presents a

morphological description of the considered material. An experimental study was then conducted to carry out the elastic properties of the laminated composite. The third section is dedicated to the MSG approach and its application for a multiscale analysis of textile composites [22]. In Section 4, results from the multiscale homogenization procedure were discussed and compared with the experimental data. In addition, a parametric study was conducted in order to analyze the effect of temperature and the strain rate, on the effective properties. In the last part of the paper, a numerical impact analysis of the laminated composite is proposed. The main goal of the impact test simulation is to highlight the performance of the proposed procedure for dynamic applications.

2. Experimental procedure

The present section aims at describing the microstructure and the mechanical characterization of the considered material. The microstructure analysis provides, among others, the topology, the morphology and the volume fraction of constituents revealed at the different scales of the composite. Some quasi-static tests were then performed to determine the mechanical properties of the composite.

2.1. Materials and process

The composite involved in the present study consists of a plain bi-directional woven glass fiber fabric provided by Chomarat, embedded in a thermoplastic acrylic resin (Elium 150) provided by ARKEMA research center of Lacq. At ambient temperature, this acrylic resin is a liquid phase with a low viscosity (150 cP) and contains a peroxide catalyst able to initiate the polymerization. As shown in Fig. 1, the periodicity of the fabric-repeating unit is $T = 7.8$ mm and its surface density is about 600 g/m².

The considered laminated composite plates were prepared through a resin infusion process. As described in our previous work [1], this process involves the vacuum injection of a low viscosity resin into a laminate (woven). First, the layers of reinforcements were placed on a dry glass plate. Then, the set was covered by a tarpaulin, which must be properly sealed. The resulting assembly was then placed under vacuum, which allowed for the compaction of the laminate while ensuring that there were no air leaks. Prior to composite plate preparation, the acrylic resin was agitated and degassed in order to avoid the formation of voids during the infusion process. Once the resin was prepared, the acrylic precursor and hardener were added and the infusion of the glass fiber fabrics can begin. The resin was introduced by means of a pot and a pipe. The vacuum established by a vacuum pump allowed the resin to migrate through the laminate until the upper woven was completely impregnated. The laminated composite processing details are reported

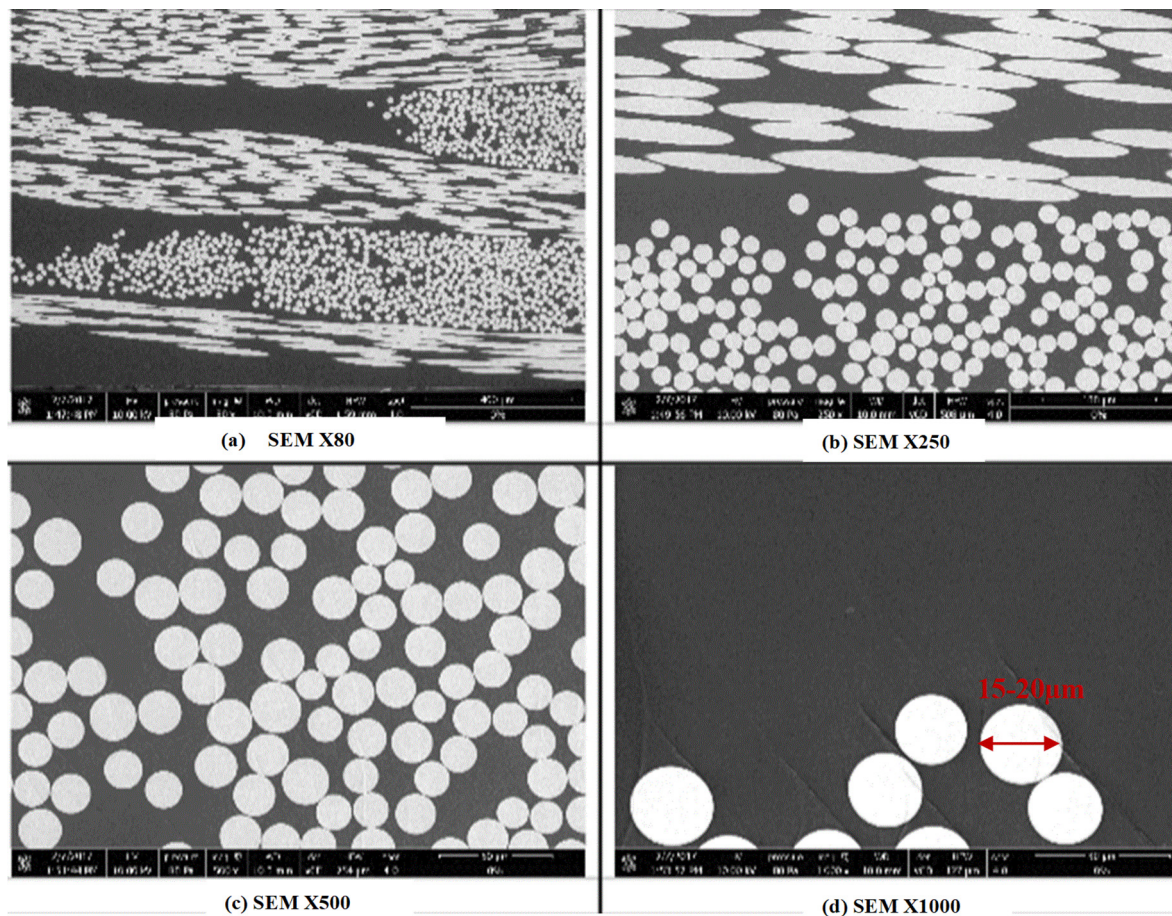


Fig. 2. Through-thickness SEM observations showing (a)–(b) yarn's undulations, (c) fibers repartition and (d) fiber-matrix impregnation quality.

in our previous study [1].

2.2. Microstructure characterization

As mentioned previously, the fibers are woven to form a taffeta pattern [0/90] (Fig. 1a). The obtained composite is a two-dimensional orthogonal plain-woven fabric (Fig. 1b). Across this manuscript, the fabric composites are denoted $[\theta]_n$, where θ is the angle (in degree) between the warp direction and the plate side edge (Fig. 1b) and n , the number of woven plies all arranged in the same orientation. According to the glass fiber fabric supplier, the material mechanical properties are the same in the warp and weft direction. In order to determine these mechanical properties, some quasi-static tests were performed on a 4-ply and an 8-ply laminate samples. The ratio between glass fibers and the Acrylic resin, was determined by measuring the fibers weight before the infusion process and that of the resulting composite. Their values are respectively 990 g and 1350 g. The ratio of glass fibers to resin equals to 73 wt%.

Some observations with the scanning electron microscope (SEM) were made on samples previously subjected to an ionic polishing at 5.5 Kev. As shown in Fig. 2, there is a quasi-absence of porosity and a very good consolidation of the glass fiber/Elium composite. This fact confirms the assumption of a good compatibility between glass fibers and the acrylic thermoplastic resin. The diameter of fibers in the tow randomly varies between 15 and 20 μm .

The cross section of the laminate, as illustrated in Fig. 3 shows the tows in warp and weft directions and the resin-rich zone in the inter-ply between two consecutive plies. From measurements, the section shape of fibers tow can be considered as elliptic with a major diameter and minor diameter of 3.5 mm and 0.22 mm respectively.

2.3. Mechanical properties

There are several methods for accessing the elastic properties of laminate composite. Among these are quasi-static tests based on mechanical testing on samples [23] and dynamic tests based on the propagation of high-frequency sound waves [24]. In the present study, we performed quasi-static tensile and in-plane shear tests to estimate the failure limit of the material. To determine the elastic properties in the plan of the laminate, a tensile and an in-plane shear tests were conducted. The tensile test was performed on a $[0]_4$ while the in-plane shear test was carried out on a $[45]_4$ and the interlaminar shear test on a $[0]_8$ samples. A zwick 1476 machine (Fig. 4) was used for tensile and in-plane shear tests according to standard NF EN 527-1.

The machine was equipped with a 100 kN cell load for the charge recording and pneumatic self-clamping jaws for sample fixation. The test consists in prescribing a mechanical load on the sample and recording the stress-strain evolution until the failure. Two extensometers are used to record the displacements in longitudinal and transversal directions accurately. Rectangular samples measuring 250 mm \times 25 mm were cut in 0° and 45° directions (Fig. 5) respectively for tensile and in-plane shear tests. The sample's thickness varies between 1.8 and 1.9 mm. Each specimen was tested at a jaw speed of 1 mm.s⁻¹, 10 mm.s⁻¹ and 90 mm.s⁻¹ corresponding to strain rates of 10⁻⁴ s⁻¹, 10⁻³ s⁻¹ and 10⁻² s⁻¹ respectively.

The interlaminar shear modulus and strength were determined through a short beam shear test EN ISO 14130. The specimen is a short beam plate laminate with a length-thickness ratio of 5.0 as preconized by Krawczak [25], loaded in three-point bending. The main difficulty was the required device according to test such small specimens. The load was applied by the means of a central pan. The specimen was

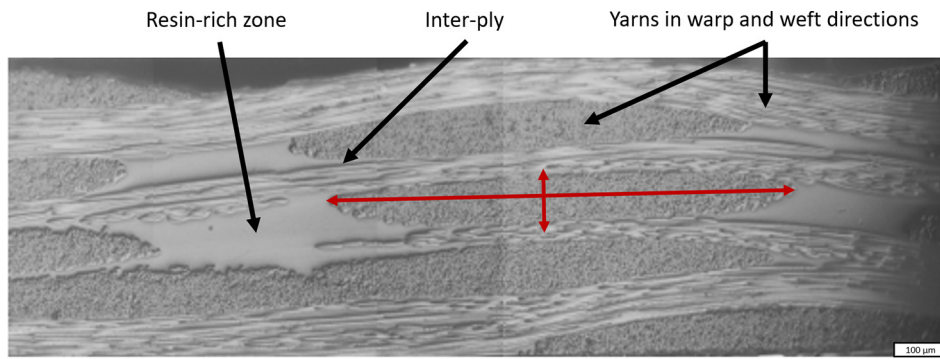


Fig. 3. Tomographic view for yarns identification and measurements.

supported by two cylindrical surfaces as shown in Fig. 6 to generate a failure by interlaminar shear.

The described experimental procedure provided some material information required for the subsequent multiscale homogenization of the laminated composite. This homogenization was performed by the means of the Mechanics of Structure Genome (MSG) methodology, presented in the next section.

3. Numerical homogenization

A multiscale approach seems appropriate for the simulation of complexes structures such as composite materials. Indeed, this approach allows to couple different representations at different scales in order to capture complex phenomena and to model structures with large dimensions. Fig. 7 depicts the different scales of the laminated composite from the glass fiber level to the macrostructure laminated composite.

3.1. Micromechanical modeling of textile composites

The theoretical aspects for modeling textile composites with MSG are described by Liu et al. [6]. In the jargon of MSG, the Structure genome (SG) can be defined as the smallest mathematical building block of a structure and serves as the analysis domain within MSG. The

SG can be a one-dimensional (1D), 2D or 3D domain depending on the heterogeneity of the composite structure. According to MSG, a homogenized model can be formulated by minimizing the information loss between the original heterogeneous body and the homogenized one. The information can be the strain energy density in the case of a linear elastic material. Hence, the general MSG theory can be specified for the micromechanical analysis of a 3D model (e.g. Cauchy continuum model) as the minimization of the following functional:

$$\Pi = \frac{1}{2} \langle C_{ijkl} (\bar{\epsilon}_{ij} + \chi_{i,j}) (\bar{\epsilon}_{kl} + \chi_{k,l}) \rangle, \tag{1}$$

subjected to the following constraints:

$$\chi_i \left(x; y_1 = -\frac{d_1}{2}, y_2, y_3 \right) = \chi_i \left(x; y_1 = +\frac{d_1}{2}, y_2, y_3 \right), \tag{2}$$

$$\chi_i \left(x; y_1, y_2 = -\frac{d_2}{2}, y_3 \right) = \chi_i \left(x; y_1, y_2 = +\frac{d_2}{2}, y_3 \right), \tag{3}$$

$$\chi_i \left(x; y_1, y_2, y_3 = -\frac{d_3}{2} \right) = \chi_i \left(x; y_1, y_2, y_3 = +\frac{d_3}{2} \right), \tag{4}$$

$$\langle \chi_i \rangle = 0. \tag{5}$$

Π is minimized with respect to χ_i . Here the angle brackets denote averaging over the SG, C_{ijkl} the positionally dependent fourth-order elasticity tensor, $\bar{\epsilon}_{ij}$ the 3D macroscopic strain field, χ_i the fluctuating

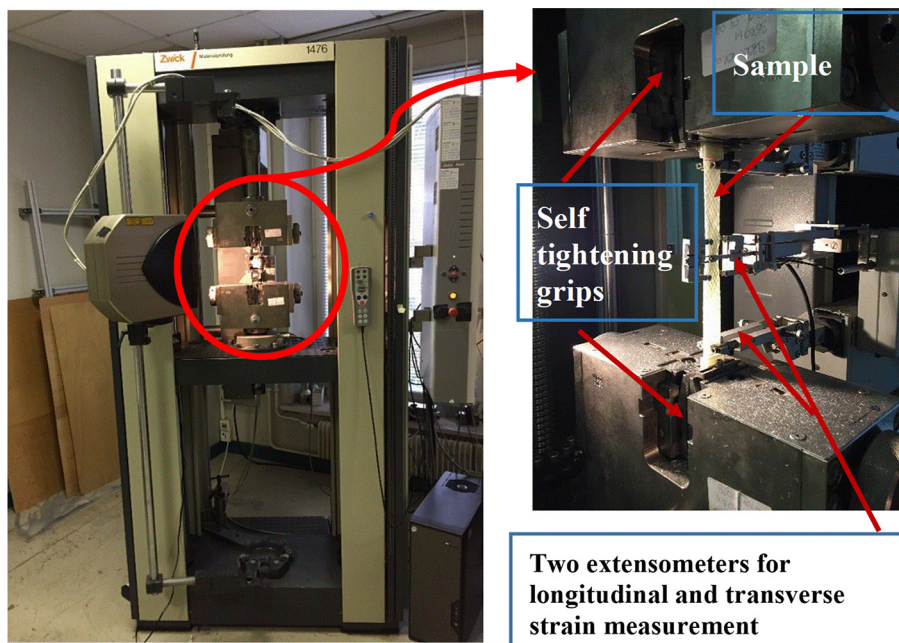


Fig. 4. Experimental setup used for tensile tests (Zwick 1476).

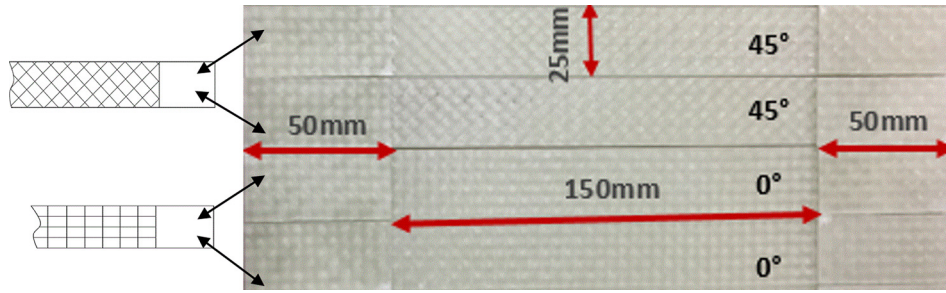


Fig. 5. Samples dimensions for tensile and in-plane shear tests.

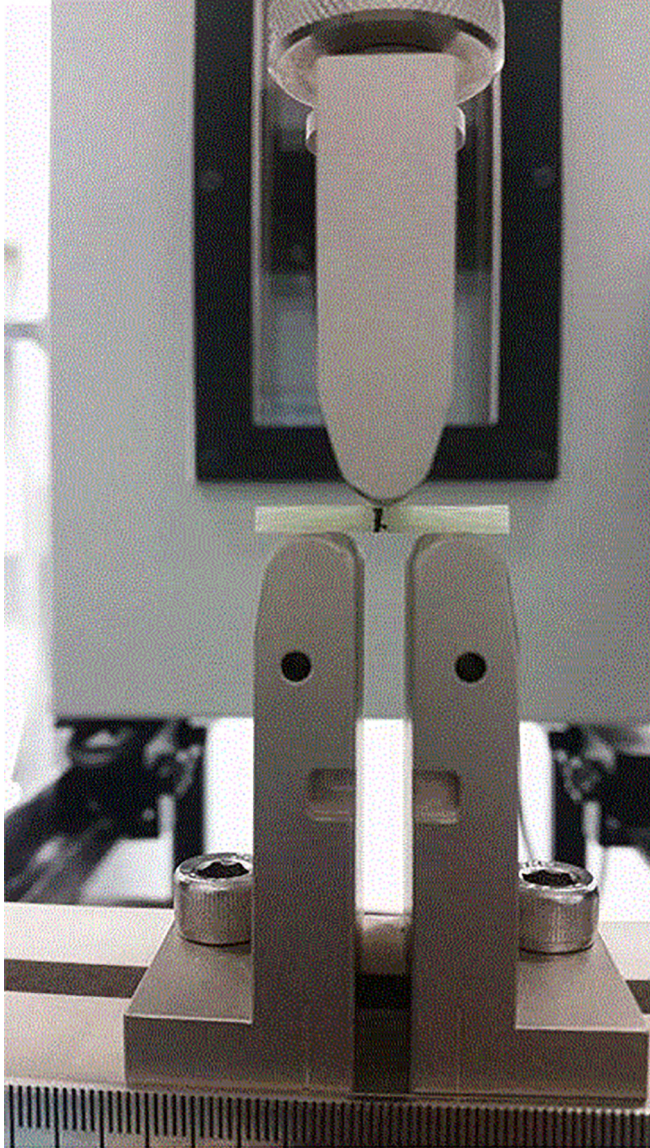


Fig. 6. Short beam shear test rig.

functions, $\chi_{i,j} = \partial\chi_i/\partial y_j$, y_i the Cartesian coordinates describing the SG with y_1, y_2 and y_3 originated from the middle of the SG, and d_1, d_2, d_3 the SG lengths in y_1, y_2 and y_3 directions respectively. The present MSG formulation uses three coordinates systems: two Cartesian coordinates $\mathbf{x} = (x_1, x_2, x_3)$ and an integer-valued coordinate $\mathbf{n} = (n_1, n_2, n_3)$. x_i were used as the global coordinates to describe the macroscopic 3D structure y_i and parallel to x_i as the local coordinates to describe the SG. To uniquely locate a SG in the heterogeneous material, the integer

coordinates n_i was introduced. The integer coordinates were related to the global coordinates in such a way that $n_i = x_i/d_i$. Let us denote by $v_i(\mathbf{x})$ the macroscopic displacements. If we denote by $u_i(\mathbf{x}; \mathbf{y})$ the displacement field within the SG, then the fluctuation functions, $\chi_i(\mathbf{x}; \mathbf{y})$, were defined as follows:

$$u_i(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = v_i(\mathbf{x}) + y_j \frac{\partial v_i(\mathbf{x})}{\partial x_j} + \chi_i(\mathbf{x}; \mathbf{y}), \quad (6)$$

Eqs. (2)–(4) express the traditional periodic boundary conditions ($y_1 = -d_1/2, y_1 = +d_1/2$), ($y_2 = -d_2/2, y_2 = +d_2/2$) and ($y_3 = -d_3/2, y_3 = +d_3/2$) respectively. Eq. (5) does not affect the minimum value of the functional in Eq. (1) but helps uniquely to determine the fluctuating functions, χ_i . It is important to precise that $\bar{\epsilon}_{ij}(\mathbf{x}) = (v_{i,j} + v_{j,i})/2$. The functional (1) can be restate in a matrix form as minimizing the following functional

$$\Pi = \frac{1}{2\Omega} \int_{\Omega} \{ \bar{\epsilon}(\mathbf{x}) + \epsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y}) \}^T [\mathbf{D}] \{ \bar{\epsilon}(\mathbf{x}) + \epsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y}) \} d\Omega, \quad (7)$$

where

$$\epsilon(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = \begin{bmatrix} \frac{\partial}{\partial y_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial y_3} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y_3} & \frac{\partial}{\partial y_2} \\ \frac{\partial}{\partial y_3} & 0 & \frac{\partial}{\partial y_1} \\ \frac{\partial}{\partial y_2} & \frac{\partial}{\partial y_1} & 0 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \chi_1 \\ \chi_2 \\ \chi_3 \end{Bmatrix} = \mathcal{H}\chi(\mathbf{x}; \mathbf{y}), \quad (8)$$

$[\mathbf{D}]$ is the 6×6 material matrix condensed from the positionally dependent fourth-order electro-elasticity tensor, C_{ijkl} . Ω is the domain of the SG. If one discretizes χ using the finite element as:

$$\chi(\mathbf{x}; \mathbf{y}) = \mathbf{S}(y_2, y_3)\Gamma(\mathbf{x}), \quad (9)$$

where $\mathbf{S}(y_2, y_3)$ represent the shape functions (in the assembled sense) and $\Gamma(\mathbf{x})$ a column matrix of the nodal field variables of the fluctuation functions (considering the constraints 2–4), one obtains a discretized version of the functional as:

$$\Pi = \frac{1}{2\Omega} (\Gamma^T \mathbf{D}_{\chi\chi} \Gamma + 2\Gamma^T \mathbf{D}_{\chi\epsilon} \bar{\epsilon} + \bar{\epsilon}^T \mathbf{D}_{\epsilon\epsilon} \bar{\epsilon}), \quad (10)$$

where

$$\mathbf{D}_{\chi\chi} = \int_{\Omega} [\mathcal{H}\mathbf{S}]^T [\mathbf{D}] [\mathcal{H}\mathbf{S}] d\Omega, \quad (11)$$

$$\mathbf{D}_{\chi\epsilon} = \int_{\Omega} [\mathcal{H}\mathbf{S}]^T [\mathbf{D}] d\Omega, \quad (12)$$

$$\mathbf{D}_{\epsilon\epsilon} = \int_{\Omega} [\mathbf{D}] d\Omega. \quad (13)$$

For simplicity, $\Gamma(\mathbf{x})$ is replaced by Γ . The minimization of Eq. (10) with respect to Γ gives the following linear system:

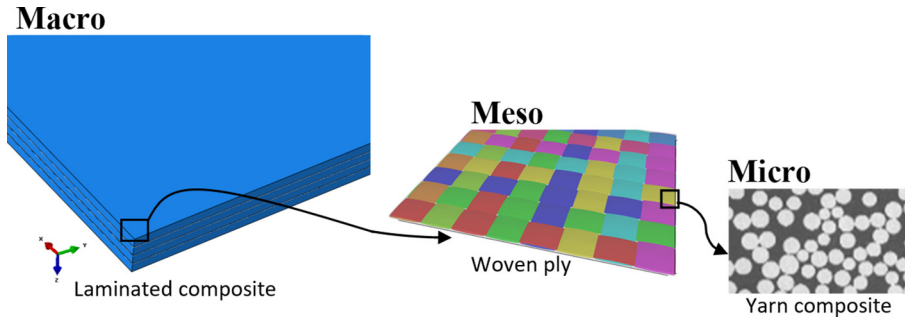


Fig. 7. Different scales of a laminated composite structure.

$$D_{\chi\chi}\Gamma = -D_{\chi\epsilon}\bar{\epsilon}. \quad (14)$$

The solution of Eq. (14) can be written as

$$\Gamma(\mathbf{x}) = \Gamma_0\bar{\epsilon}(\mathbf{x}), \quad (15)$$

where Γ_0 is the solution of the linear system

$$D_{\chi\chi}\Gamma_0 = -D_{\chi\epsilon}. \quad (16)$$

By substituting Eq. (16) into Eq. (10), one can calculate the strain energy of the SG as

$$\Pi = \frac{1}{2\Omega}\bar{\epsilon}^T(\Gamma_0^T D_{\chi\epsilon} + D_{\epsilon\epsilon})\bar{\epsilon} \equiv \frac{1}{2}\bar{\epsilon}^T\bar{D}\bar{\epsilon}, \quad (17)$$

where \bar{D} is the effective (or homogenized) elastic properties tensor which can be expressed using a 6×6 matrix. Then, one can use these obtained effective elastic properties to carry out the macroscopic analysis of the complete structure and predict the global elastic behavior of the engineering system integrating the composite. If one needs the point-wise distribution of the elastic fields (displacements, strains, stresses, etc.) within the SG, one has to uniquely determine the fluctuation functions, χ_i , using the constraints in Eq. (5).

In the next paragraph, the MSG method is applied for the estimation of the effective properties of our woven composite.

3.2. Multiscale analysis of woven fabric composite laminates

The procedure adopted for the numerical simulation is summarized in the flowchart (Fig. 8).

First, a periodic unit cell (UC) is identified at each scale. The two steps of the homogenization procedure are separately considered: the yarn properties obtained from the first step were used in the second step for the textile properties computation. Note that the developed MSG code enables to activate or not the periodicity in any direction (x, y or z).

The elastic behavior of both the glass fiber and the acrylic were assumed isotropic. Moreover, the elastic behavior of the glass fiber is assumed isothermal while the acrylic matrix one depends on temperature and strain rate. Indeed, as established by Richeton et al. [26], the elastic properties of polymers strongly depend on the temperature and the strain rate. These authors have developed a statistical model for temperature and strain rate dependence of the Young's modulus. Their idea was to use Weibull statistical to represent the failure of secondary bonds during the relaxation processes that leads to the stiffness change. By failure the authors mean, for example the end of attractive interaction between atoms groups involved in those transitions. The resulted equation was given as follows:

$$E(\theta, \dot{\epsilon}) = [E_1(\dot{\epsilon}) - E_2(\dot{\epsilon})] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\theta}{T_\beta(\dot{\epsilon})}\right)^{m_1}\right] + [E_2(\dot{\epsilon}) - E_3(\dot{\epsilon})] \cdot \exp\left[-\left(\frac{\theta}{T_g(\dot{\epsilon})}\right)^{m_2}\right] + E_3(\dot{\epsilon}) \cdot \exp\left[-\left(\frac{\theta}{T_f(\dot{\epsilon})}\right)^{m_3}\right], \quad (18)$$

where T_β is the transition temperature, T_g the glass transition temperature and T_f the temperature marking the beginning of the flow region. The moduli E_i are the instantaneous Young's moduli of the material at the beginning of each region. The parameters m_i are the Weibull moduli, corresponding to the statistics of the bond breakage. The expressions of E_i , T_β , T_g , and T_f are given in the following equations respectively:

$$\begin{cases} E_i = E_i^{ref} [1 + s \cdot \log\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}^{ref}}\right)] \\ \frac{1}{T_\beta} = \frac{1}{T_\beta^{ref}} + \frac{k}{\Delta H_\beta} \ln\left(\frac{\dot{\epsilon}^{ref}}{\dot{\epsilon}}\right) \\ T_g = T_g^{ref} + \frac{-c_2^g \cdot \log\left(\frac{\dot{\epsilon}^{ref}}{\dot{\epsilon}}\right)}{c_1^g + \log\left(\frac{\dot{\epsilon}^{ref}}{\dot{\epsilon}}\right)} \\ T_f = T_f^{ref} [1 + 0.01 \cdot \log\left(\frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}^{ref}}\right)] \end{cases} \quad (19)$$

The parameter $\dot{\epsilon}^{ref}$ stands for the reference strain rate, c_1^g and c_2^g are the WLF parameters relative to the transition temperature T_g . T_β^{ref} , T_g^{ref} and T_f^{ref} are β transition, glass transition and flow temperatures at the reference strain rate $\dot{\epsilon}^{ref}$, respectively. ΔH_β is the activation energy, E_i^{ref} the instantaneous storage moduli at the reference strain rate and s is the sensitivity of the Young's modulus to strain rate.

4. Results and discussions

4.1. Homogenized effective properties

The first step deals with the estimation of the effective elastic properties of the yarns.

4.1.1. Micro-homogenization

At the microscopic level, the yarns are considered as an unidirectional composite that consists of a volume fraction of glass fibers about 70%, embedded in an acrylic resin. Within the MSG, 2D UCs are sufficient to compute the effective properties of these transverse isotropic yarns. Two types of microstructures are then considered as represented in Fig. 9b and c. The hexagonal packing 2-fiber (Fig. 9c) is commonly adopted [6,27].

The Young's modulus and the Poisson's ratio of glass fibers are respectively $E_f = 73.0$ GPa and $\nu_f = 0.22$. As suggested by Boufaïda et al. [28], we adopted a Young's modulus $E_m = 3.60$ GPa and a Poisson's ratio $\nu_m = 0.37$ for the acrylic resin. The Table 1 gathered the effective elastic properties of the composite yarn, as computed using the MSG code and their comparison with some values suggested by Reddy [29] and Chamis [30]. The latter have provided a unified set of micro-mechanical equations for the estimation of the effective elastic properties of a geometrically unidirectional composite. The results due to Reddy [29] are based on mixture law and assume a uniform repartition of the stress in longitudinal, transversal and shear directions of the unidirectional RVE. Chamis's approach introduced the last assumption

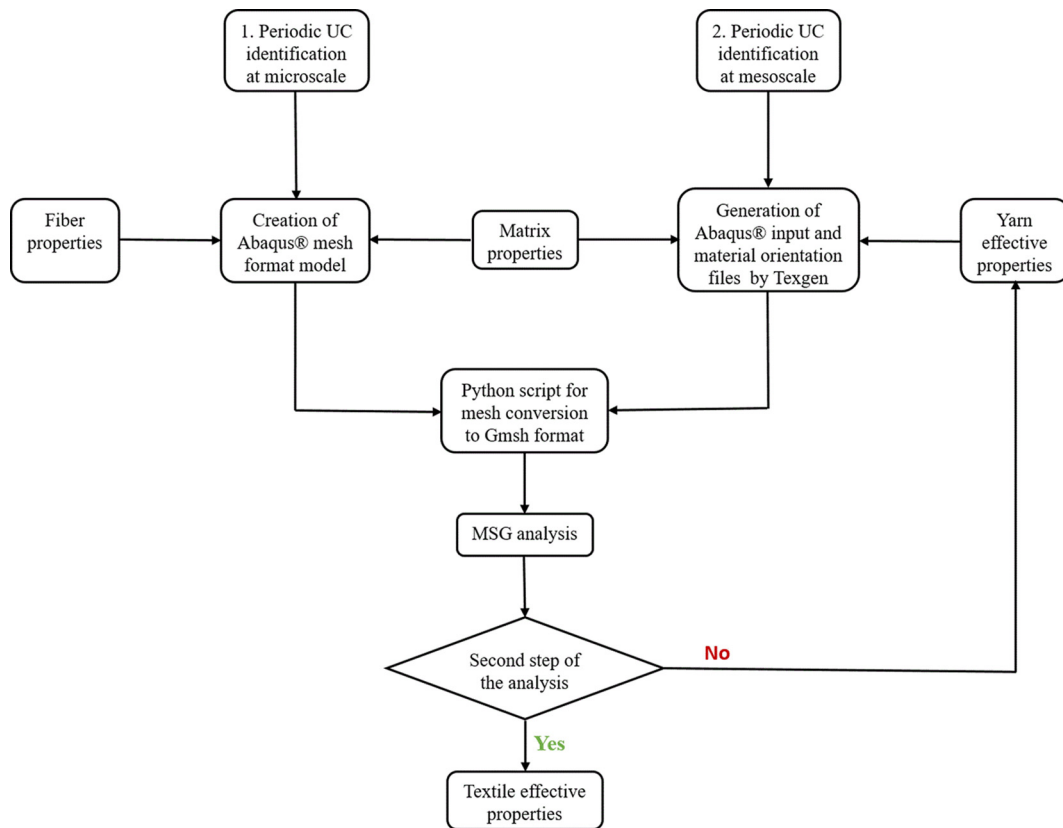


Fig. 8. Numerical procedure flowchart.

only in the fibers direction.

Unlike as expected, the effective properties obtained with quadrilateral quadratic elements (SC8) on the 2-fiber RVE are not exactly transverse isotropic. The solution was to increase the fiber number up to 8 as illustrated by Fig. 9c. The predicted behavior in this case appears transverse isotropic as expected. Chamis [30] suggested some micro-mechanical formulas for the effective properties. The same formulas has been used by Boufaïda [28] to discuss results of homogenization using a CraFT [31] spectral solver.

The main advantage of our MSG-based model is its ability to simultaneously estimate the five independent components of the elastic properties tensor through only one computation, with a relatively low CPU time (CPU time: 1.249 s). The predicted Young’s modulus are slightly higher than those provided by Chamis [21] with a deviation less than 0.3%. The shear modulus and the Poisson’s ratio are also higher than the analytical prediction with deviation less than 7%. Compared to the MSG solutions, the classical solutions provided by

Reddy [29] underestimated the values of E_2 and G_{12} . The deviation between the estimated values of E_2 by the means of mixture law and experimental data can reach 40% with fibers volume fraction of about 50% [32]. The results issued from the 8-fiber 2D RVE are then used for second step of homogenization.

4.1.2. Macro-homogenization

At the mesoscopic scale, the realistic topological and morphological textures of the composite were accounted through Texgen software. This open source software is developed at University of Nottingham. They used a number of discrete positions to describe the yarn undulation [6]. Fig. 10 depicts a tomographic view (Fig. 10a) obtained by X-ray microtomography (EasyTom Nano. Rx SOLUTIONS) acquisition with a maximum X-ray beam power of 160 kW and the corresponding geometrical model obtained from Texgen software (Fig. 10b). The spatial resolution with the maximum X-ray power beam is 0.5 μm. The specimen that we used consisted of three yarns and was inspected under

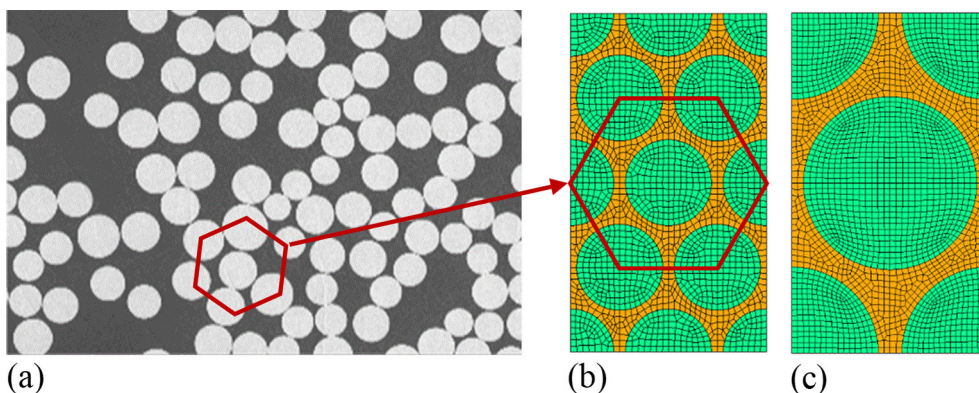


Fig. 9. Hexagonal packing (a) microstructure, (b) 8-fiber 2D mesh RVE.

Table 1
Effective properties of the composite yarn.

	Micro homogenization			
	2-fiber 2D	8-fiber 2D	Reddy [29]	Chamis [30]
Elements number	2397	2186		
Total CPU time (s)	1.381	1.249		
Young's modulus along fiber direction E_1 (GPa)	52.362	52.362	52.200	52.200
Transverse Young's modulus E_2 (GPa)	17.702	17.695	10.760	17.600
Transverse Young's modulus E_3 (GPa)	17.768	17.695	10.760	17.600
In-plane shear modulus G_{23} (GPa)	6.452	6.377	-	-
Out of plane shear modulus G_{13} (GPa)	6.179	6.155	3.970	6.570
Out of plane shear modulus G_{12} (GPa)	6.205	6.155	3.970	6.570
Poisson's ratio ν_{23}	0.388	0.387	-	-
Poisson's ratio ν_{13}	0.258	0.258	0.265	0.265
Poisson's ratio ν_{12}	0.258	0.258	0.265	0.265

90 kV. As the material orientation varies along the yarn path [6], an accurate description was performed thanks to the Texgen software. The details of material orientation using elements coordinates can be found in [6].

At this step, the UC considered for the simulation is a 2×2 yarns embedded in an isotropic Elium acrylic matrix (Fig. 11). Texgen software was then used to generate a voxel mesh file with a local material orientation for each element in Abaqus format. $50 \times 50 \times 20$ hexahedral quadratic elements (C3D8) have been generated. This input was converted using a developed python script to obtain a Gmsh file with a set for each element.

Liu et al.[6] showed that removing the periodic boundary conditions along the thickness direction significantly affects all of the elastic constants, except in-plane shear modulus. The results obtained using aperiodic BCs in z-direction are smaller than the corresponding results using periodicity in the three principal directions, except G_{12} and ν_{12} . Then, we assumed the plate as periodic in the z-direction for suitable results. The computed effective elastic properties were gathered in Table 2. These elastic properties are then compared with some experimental values obtained through tests conducted, as presented in Section 2.3. The experimental data were deduced from curves of tensile (Fig. 12a), in-plane (Fig. 12b) and interlaminar shear (Fig. 13) tests. The Young's modulus and the shear modulus calculated according to the standard ISO for 527-5, increase with the strain rate. The load versus deflexion curves was plotted for two different jaw speed (1 mm.s^{-1} and 10 mm.s^{-1}). Fig. 13 shows a superposition of the curves in the displacement range less than 0.4 mm. The evaluation of the shear modulus is based on a beam theory using the corrected formulas proposed in [33], which accounted for load, bending and dimensions of the

sample.

The macro-homogenization procedure provided six independent constants. The effective elastic behavior of the composite plate appears quasi-transverse isotropic. This anisotropy should be related to the microstructure as revealed by Fig. 11. The computed Young's modulus $E_1 = E_2 = 2.73 \text{ GPa}$ agrees with the experimental data ($E_1 = E_2 = 2.9 \text{ GPa}$). Along the same lines, the MSG method provided the Poisson ratio ν_{12} and shear modulus G_{12} respectively about 0.15, and 3.894 GPa. These computed in-plane elastic constants and the corresponding experimental data (0.20 and 3.8 GPa) are both alike. The findings are different for the interlaminar shear modulus G_{13} . The numerical prediction ($G_{13} = 2.921 \text{ GPa}$) and the experimental value ($G_{13} = 3.6 \text{ GPa}$) are somewhat different. The experimental interlaminar shear modulus was estimated through a beam theory on an eight-ply laminate. The effect of plies number on this predicted value has not been investigated. Moreover, within the MSG, the periodicity condition was activated in the thickness direction but has not been experimentally tested on the samples, see Fig. 3.

Despite these small deviations, the effective properties evaluated using MSG can be assumed relevant. The engineering constants agree with experimental results in the plane of the plate. In following, the effect of the temperature and the strain rate on this effective elastic behavior of the composite plate are investigated.

4.1.3. Effect of temperature and strain rate

The present section aims to analyze the temperature and strain rate effects on the mechanical behavior of the composite plate. By combining both approaches, it was then possible to evaluate the evolution of the laminate Young's modulus and Poisson's ratio as function of

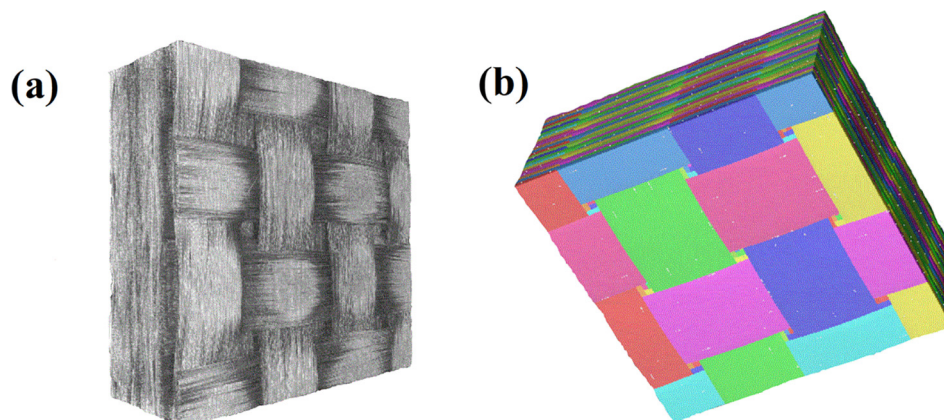


Fig. 10. (a) Tomographic view of a 12 plies 3×3 sample, (b) corresponding Texgen geometrical model.

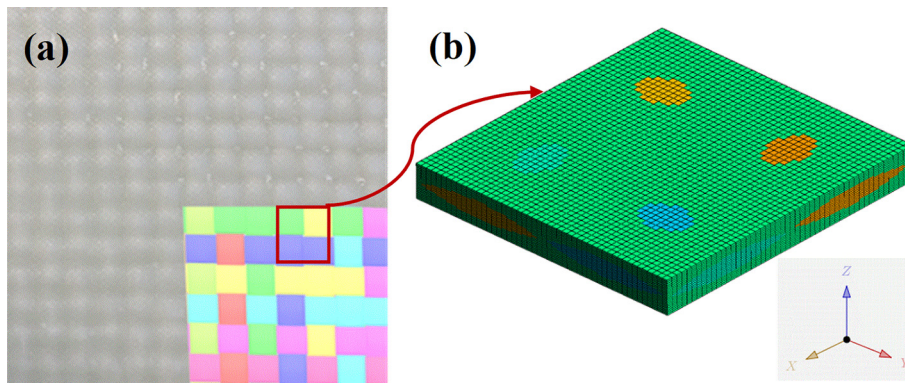


Fig. 11. (a) Macroscopic plate, (b) 2×2 plain weave RVE.

Table 2

Macro homogenization results and experimental data.

	Numerical	Experimental
Elements number	50,000	–
Total CPU time (s)	457.3	–
$E_1 = E_2$ (GPa)	22.730	22.9
E_3 (GPa)	10.70	–
$G_{23} = G_{13}$ (GPa)	2.921	3.6
G_{12} (GPa)	3.894	3.8
$\nu_{23} = \nu_{13}$	0.377	–
ν_{12}	0.150	0.2

temperature for different strain rates.

As mentioned in Section 3, we assumed the Elium Acrylic to behave like polymethyl methacrylate (PMMA) [34,35]. All the parameters were taken in the study of Richeton et al. [26]. As suggested by the latter [26], the Poisson’s ratio of the resin is not affected by the temperature variation below the glass transition temperature. In the parametric study, five temperatures (-80°C , -20°C , 0°C , 20°C , 80°C) and four strain rates (0.0001 s^{-1} , 0.001 s^{-1} , 0.01 s^{-1} , 1 s^{-1}) were investigated. Using the parameters provided by [26] for PMMA, the Young’s modulus values are given in the Table 3. From these materials data, we have estimated the effective properties of the composite plate through the MSG method, described above.

Although the study was conducted for discrete values of temperature and strain rate, we can highlight a quasi-linear evolution of the properties with the temperature, especially within the range of -80 to 20°C (Figs. 14 and 15). As expected, the effective moduli increase with the strain rate and decrease with the temperature. According to Richeton et al. [26], the increase of strain rate weakens the molecular mobility of the polymer chains by preventing their relaxation. Unlike,

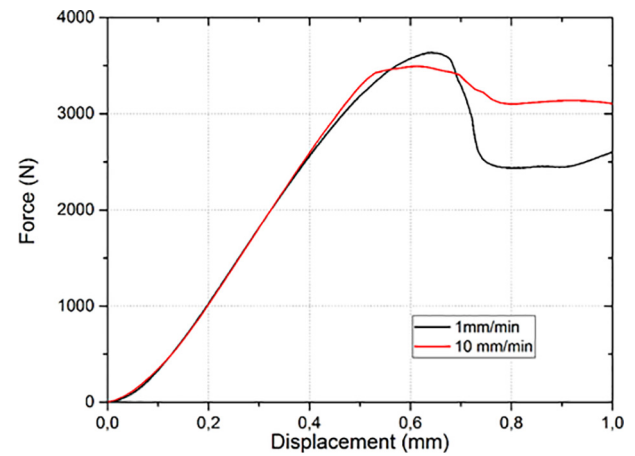


Fig. 13. Load versus displacement curves from interlaminar shear tests.

the Poisson’s ratio ν_{13} , does not undergo significant variation. For example, ν_{13} varied from 0.383 to 0.396 when the temperature increases from -80 to 80°C . Within the same range of temperature, ν_{12} varies from 0.134 to 0.108.

The predicted effective mechanical behavior of the composite allows then to simulate the mechanical response of the woven composite when subjected to low velocity impacts. Results of these numerical simulations are then compared with experimental data provided by impacts tests conducted on the same woven composite.

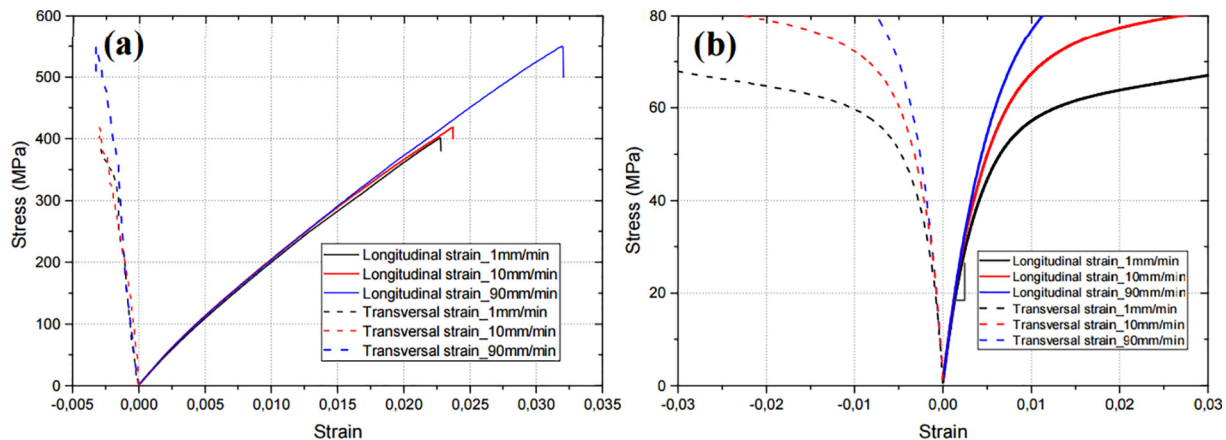


Fig. 12. Longitudinal stress versus longitudinal and transverse strain of (a) $[0]_4$ samples (b) $[45]_4$ samples.

Table 3
Young's modulus of the resin at different temperatures and strain rates.

Temperature (°C)	Strain rate (s ⁻¹)	Young modulus (GPa)
-80	0.0001	2.815
	0.001	3.300
	0.01	3.800
	1	4.805
-20	0.0001	2.100
	0.001	2.540
	0.01	3.030
	1	4.145
0	0.0001	1.928
	0.001	2.308
	0.01	2.756
	1	3.843
20	0.0001	1.825
	0.001	2.145
	0.01	2.530
	1	3.535
80	0.0001	1.690
	0.001	1.927
	0.01	2.175
	1	2.796

4.2. Numerical simulations of low velocity impact test of woven composite

To test the relevance of the predictions of the proposed homogenization approach, some numerical simulations of a laminated composite structure subjected to a low velocity impact, were performed. A damage model is then introduced to simulate the intralaminar failure mechanism (matrix cracking, fiber breakage) and interlaminar debonding (delamination).

4.2.1. Material properties

- Elastic behavior

The elastic properties of the woven composite are deduced from the multiscale homogenization presented above. Simulations were conducted for an intermediate strain rate of 1 s⁻¹ according to our impact tests velocities (3.26–4.2 m.s⁻¹) and at the ambient temperature.

- Intra-laminar damage model

The intra-laminar damage is assumed to initiate when the local stress reaches a critical value. These damage initiation values in tensile strength ($X_{1+} = X_{2+}$) and the in-plane shear strength (S) are obtained by experimental tests described in Section 2.3.

The damage propagation results from critical energy criteria. These critical values are determined along the fiber direction in traction and compression ($G^{1+} = G^{2+}$, $G^{1-} = G^{2-}$). The damage growth is also described by the parameter in the equation of shear damage (α_{12}) and the maximum shear damage (d_{12}^{max}) as described by Johnson et al. [36] and in [37]. The fracture energies can be calculated referring to the experimental investigations of Pinho et al. [38] but due to the complexity of the procedure, these values were estimated as suggested by Schwab et al. [39].

The non-linear behavior induced by the intra-laminar damage of the woven composite can be described by using the pseudo-plastic law described by Schwab et al. [40]. The shear plasticity parameters are obtained by fitting the experimental shear response (Fig. 16) of a [45]₄ with the power law:

$$\tilde{\sigma}_0(\tilde{\epsilon}^{pl}) = \tilde{\sigma}_{y0} + C(\tilde{\epsilon}^{pl})^p \tag{20}$$

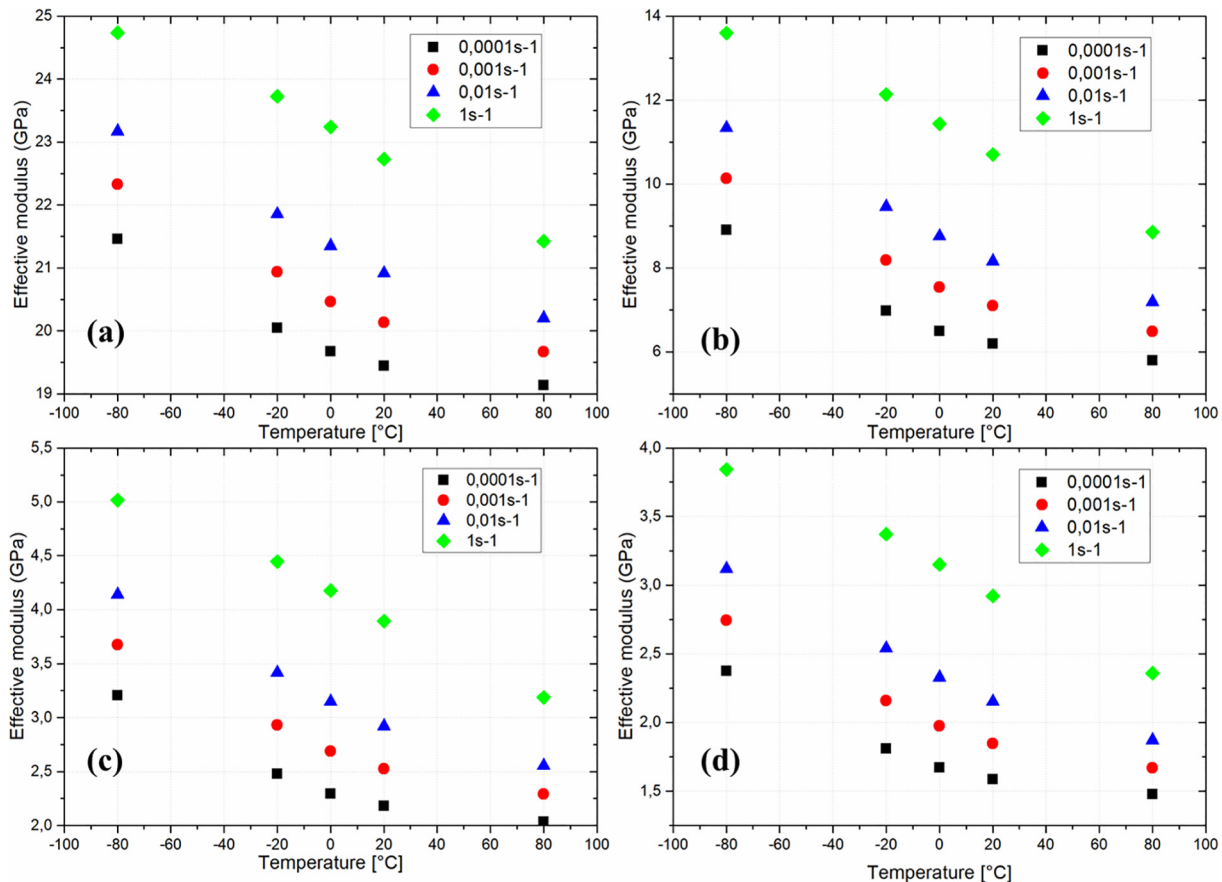


Fig. 14. Effective modulus of the ply (a) Young modulus in the fiber direction (E_1), (b) Young modulus in the thickness (E_3), (c) Shear modulus G_{12} , (d) Shear modulus G_{13} .

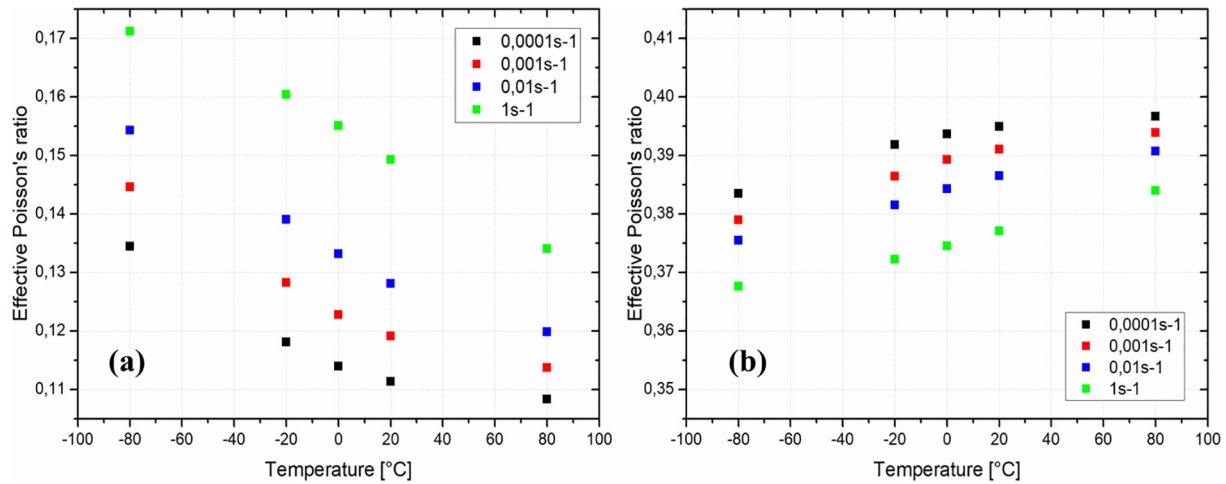


Fig. 15. Effective Poisson's ratio (a) ν_{12} , (b) ν_{13} .

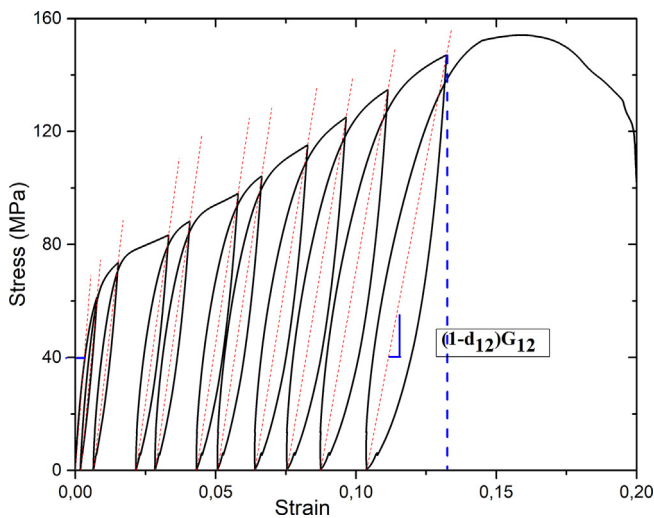


Fig. 16. Cyclic loading on a $[45]_4$ sample at 1 mm/s.

where $\bar{\sigma}_{yo}$ is the initial effective shear yield stress, C and p respectively the coefficient and the power term in the hardening equation (see table 4).

In addition to the intralaminar damage model, an element deletion criterion was used to control the material point failure. This criterion allows the deletion of an element: the material point status changed from 1 (if active) to 0 (if failed). Then, the element is removed from the mesh and the impactor penetration is observed when every materials points of an element are reduced to 0. The penetration is the result of the fact that a deleted element no longer contributes to the stiffness of the plate.

- Inter-laminar damage modeling

To predict the delamination between consecutives plies, a cohesive zone model (CZM) [39,41–44] based on traction separation constitutive law was used. The response of this cohesive zone, which represents an

interface, was assumed purely elastic until the first damage initiation. The initial stiffness was chosen such that a quasi-rigid connection between plies was ensured with the elastic regime [39]. The damage initiation criterion was given by a quadratic function [43]:

$$\left(\frac{\sigma_n}{N}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_t}{T}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_s}{S}\right)^2 = 1 \tag{21}$$

where σ_n , σ_t , σ_s denote respectively the tensile stress in the normal direction n and shear directions s and t ; N , T and S stand for their critical values. The damage evolution was predicted under a mixed-mode loading based on the Benzeggagh-Kenane (B-K) fracture energy law [43]:

$$G = G_{IC} + (G_{IIC} - G_{IC}) \cdot \left(\frac{G_{II} + G_{III}}{G}\right)^\eta \tag{22}$$

$G = G_I + G_{II} + G_{III}$ is the total energy release rate and the second member of Eq. (22), its critical value, η is the B-K parameter, determined from experimental data during a mixed mode bending.

Double cantilever beam (DCB) and end notched flexure (ENF) samples were tested in order to obtain the fracture toughness of the composite laminates. Specimens dimensions of 165 mm × 25 mm × 3.4 mm and 170 mm × 25 mm × 3.4 mm were adopted respectively in DCB and ENF tests according to the ASTM-D5528 standard [45,46]. A pre-crack was initiated in each specimen by inserting a PTFE film of 0.1 mm thickness in the middle zone of the laminates. The tests were performed using Instron machine endowed with a 1 kN cell load at a cross-head speed of 10 mm/min. The Table 5 resumes the parameters of the cohesive zone.

4.2.2. Finite element modeling and boundary conditions

A user subroutine VUMAT integrated to ABAQUS/Explicit is implemented [37]. The model is currently supported for plane-stress elements like shell elements (S4R, S3R), continuum shell (SC6R, SC3R) and others.

- Geometry

The composite laminate was modelled as a stack of four

Table 4
Damage initiation, damage evolution and shear plasticity parameters.

Parameters	X_{1+} (MPa)	X_{1-} (MPa)	S (MPa)	G^{1+} (N/mm)	G^{1-} (N/mm)	α_{12}	d_{12}^{max}	$\bar{\sigma}_{yo}$ (MPa)	C (MPa)	p
	441	441	40	44.9	39.15	0.145	0.61	68	1650	0.5

Table 5
Initial stiffness of the interface, damage initiation and propagation parameters.

Parameters	Initial stiffness (MPa/m)			Interlaminar strength (MPa)			Critical energy (N/mm)		
	Mode I	Mode II	Mode III	Mode I	Mode II	Mode III	Mode I	Mode II	Mode III
	Kn	Kt	Ks	N	T	S	G _{IC}	G _{IIC}	G _{IIIC}
	24e ³	24e ³	24e ³	60	70	70	1.88	3.84	3.84

homogeneous orthotropic layers connected by an intermediate cohesive zone, required to simulate the interfacial delamination. A layer of 150 mm × 100 mm orthogonally placed in relation to the impactor axis was considered. The cohesive zone and the plate have the same in-plane dimensions, except for the thickness, which was very small for the cohesive zone (around 0.001 mm) see (Fig. 17). To maintain the plies and the cohesive zones in their final position before the impact test, a tie constrain system was used between two consecutive surfaces. Thus, the damage cannot occur by the failure of the tie constraint but only by the cohesive zone.

- Boundary conditions

The plate was supported by a steel frame and clamped by the mean of two blades (all them are rigid bodies) to reproduce the experimental set up used in Matadi Boumbimba et al. [1]. In addition, the displacements along the principal directions were not allowed at the edge of the plate. The impactor placed at the top center of the plate was also a rigid body of mass 5632 kg and a velocity varying with the desired impact energy. Three energies were tested (30 J, 40 J and 50 J) numerically. The impactor has a hemispherical end of 16 mm diameter and was constrained to move vertically from a small distance of the plate (0.01 mm). A general contact is defined to avoid element interpenetration after the delamination occurs. Eventually, a frictionless tangential behavior is considered between layers.

- Meshing

A global SC6R element size of 2 mm was assigned to the plate with a mesh refinement of 0.5 mm in a partition zone around the impactor. A coarse mesh was considered in the zone far away from the impact area since non-significant damage occurs, here, as revealed by experimental observations. Two elements were adopted in the thickness of a layer. The total number of elements in the numerical model was 77868.

4.2.3. Mechanical response to low velocity impacts

Fig. 18 depicts the load versus displacement and the energy as a function of the time as predicted by the numerical simulations of the impact process. These predictions are compared with experimental data of Matadi Boumbimba et al. [1], performed on the same woven composite. Concerning the load versus time, we denote a pseudo-linear phase at the beginning with a monotonic increase of the force corresponding to the elastic flexure of the plate. A more important oscillation was observed from a value of the contact force in the elastic phase and is due to the first damage occurring in the material (matrix cracks). At the maximum value of the plate deflexion, the force also reaches its maximum value, which depends on the impact energy.

Up to the maximum load, the force decreases sharply because of the damage propagation. In the case of non-penetration (30 J and 40 J), the last part of the curves corresponds to the springback of the plate and to dry friction ended by a residual displacement. This residual displacement is due to unclosed cracks. However, we could not obtain the springback zone when the penetration occurs, (see for example the result at 50 J).

The energy versus time curve allows to verify the value of the impacted energy (corresponding to the peak) and to compare the absorbed energy with that obtain experimentally. It is interesting to note that the trend is the same when comparing the numerical curves profiles with experimental data. However, some oscillations are noticed in the force displacement curves (Fig. 18b–d), as it is the case for dynamic analysis with damage model and plasticity. This can be explained by the mismatch between the frequency at which the output is requested and the stable time increment in the analysis. Another reason is the degradation in the material. The later was not privileged because the noise is more important at 30 J than at 40 J.

The Fig. 18a depicts the energy versus time curves for all the tested energies. The upward slope of these curves is satisfactory especially for 30 J and 50 J. At 40 J, an average offset less than 4% is noticed between 1 ms and 6 ms. In terms of the impacted energy, the figure shows satisfactory results for impacted energy of 30 and 40 J.

In light of the absorbed energy, at 50 J the total impacted energy is absorbed by the plate, in accordance with the experimental curve. However, we noticed a difference of 3.9 J at 30 J and 7.1 J at 40 J between the numerical and the experimental results. That might result from an imprecision in the damage parameters.

Regarding the force versus displacement curves (Fig. 18b–d), the dynamic modulus is efficiently predicted if we don't consider the interfering oscillations occurring during the dynamic simulation. The elastic properties seem to be correctly predicted by the implemented

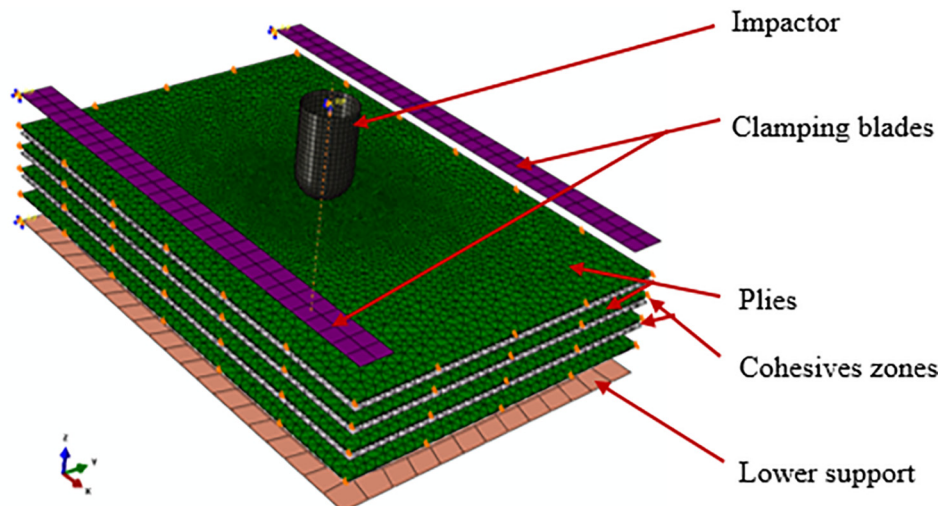


Fig. 17. Numerical setup model (exploded view).

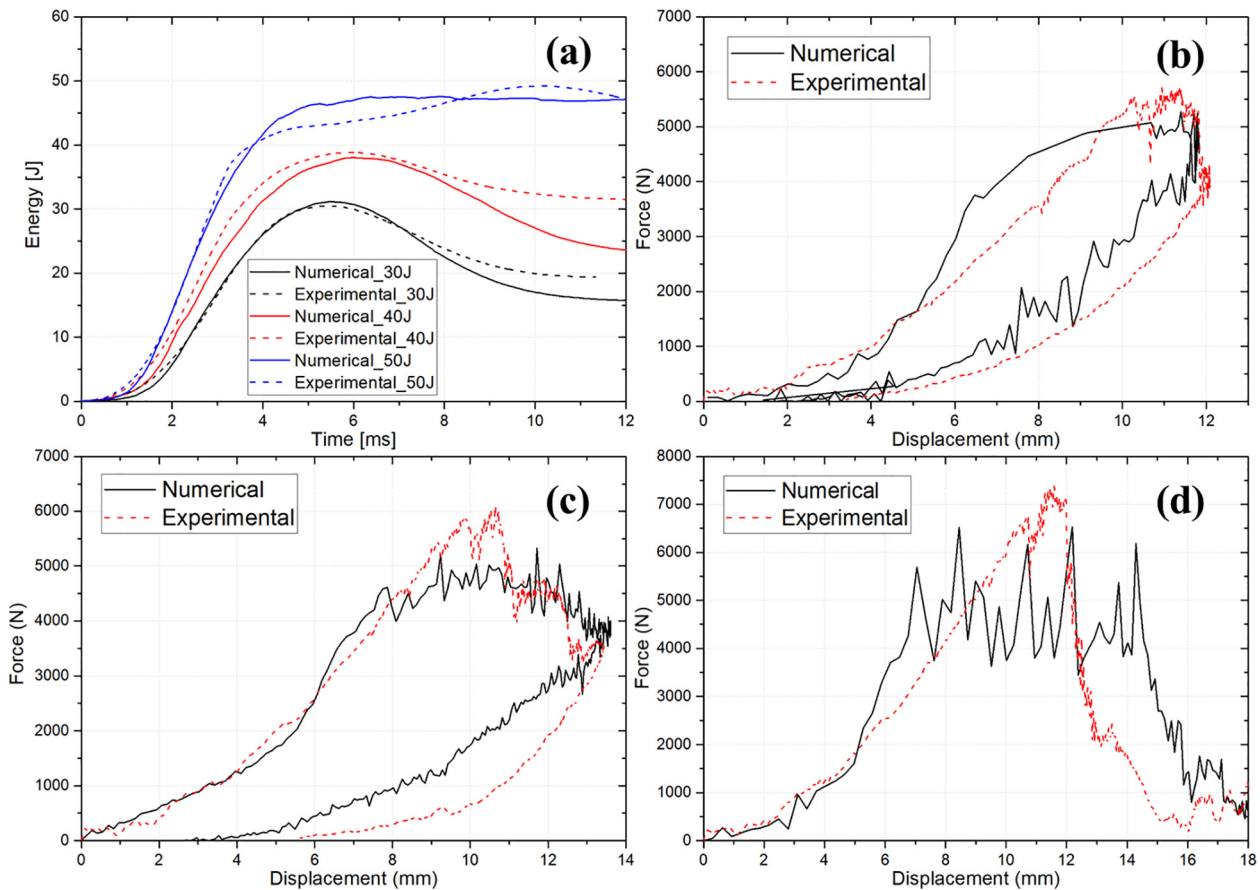


Fig. 18. (a) Energy versus time, (b) Force versus displacement at 30 J, (c) Force versus displacement at 40 J, (d) Force versus displacement at 50 J.

MSG homogenization approach. Then, it is worth pointing out that the drop of the load is correctly synchronized between the numerical and the experimental curves. Nevertheless, the maximum load predicted at 40 and 50 J is less than that of experimental data. This can arise from the fact that the contact between the impactor and the plate deemed frictionless. At 30 J, the experimental maximum load was practically reached. Indeed, taking into account the contact property between the impactor and the plate becomes necessary for important impact energies.

In other hand, we compared at the same length scale, the contours of the plate impacted at 50 J with the experimental one (Fig. 19). One can observe a penetration without total perforation of the plate. The damage zone is concentrated under the impactor. The failure pattern of the model develops also four petals as already revealed by the experimental impact test. As expected, the contours of equivalent von Mises stress in the plate show strong concentrations in the neighborhood of

the impacted zone. The Fig. 20 shows the propagation of the delamination initiated at the center.

5. Conclusions

The present study proposes an application of the mechanics of structure genome (MSG) for the prediction of the thermomechanical behavior of a woven composite through a multiscale numerical homogenization. The MSG method unifies micromechanics and structural mechanics to predict the effective properties of a structure in terms of microstructures without unnecessary scale separation. The main advantages of this method in comparison to classical micromechanical approaches are its versatility, its accuracy and its ability to take into account complex microstructures and any anisotropy. The homogenization results compared for different RVE revealed much close and are consistent with experimental data. To test the relevance of the

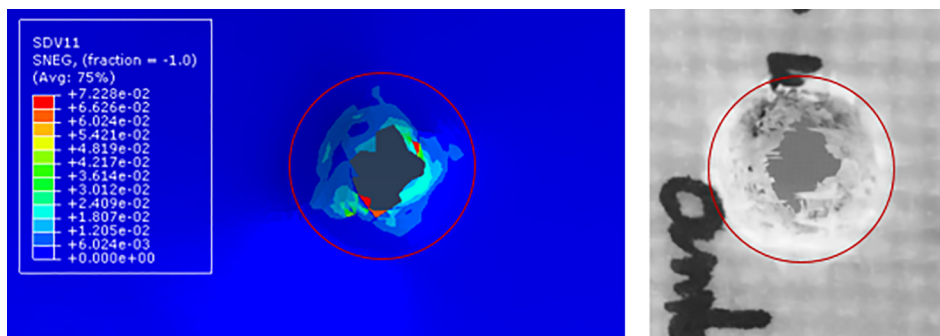


Fig. 19. Back face of a plate impact at 50 J: plastic strain repartition at the end of the simulation (left), Experimental (right).

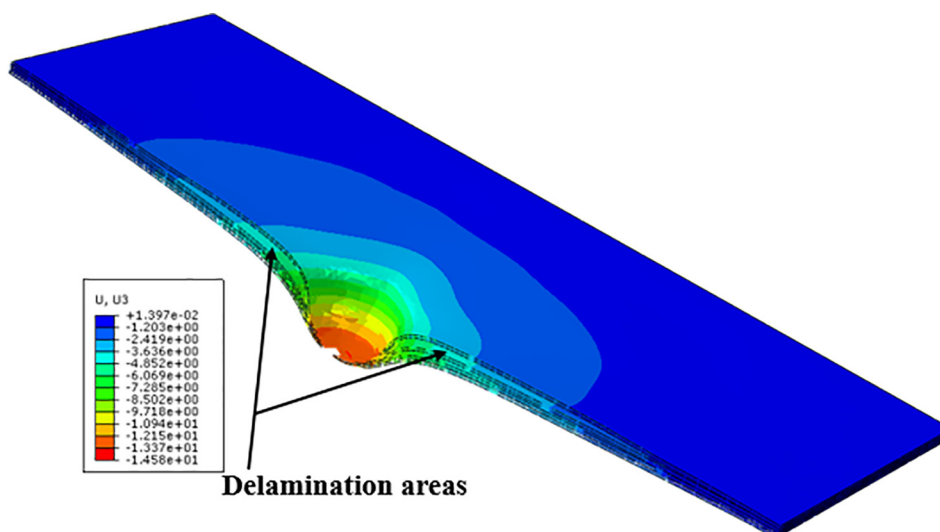


Fig. 20. Displacement (mm) of the plate under the impact loading.

proposed numerical homogenization method, its results are then implemented for the simulation of the mechanical response of the woven composite when subjected to a low velocity impact. This simulated response satisfactory agrees with the experimental data, whatever the considered impacted energy. In addition, the delamination is simulated using cohesive elements and an appropriate damage model coupled with a failure criteria allowed to simulate the damaged area. The finite element proposed model has been extended to discuss the effect of the temperature and the strain rate on this effective elastic behavior of the composite laminate.

Acknowledgements

This study was carried out in collaboration with ARKEMA research teams at Saint-Avold and Lacq (France). We, thus, thank Gilles Francois for infusion process equipment's availability. We also thank Mrs Djamel Meziani and Sébastien GERGEN for their help and their availability.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.137>.

References

- [1] Matadi Boumbimba R, Coulibaly M, Khabouchi A, Kinvi-Dossou G, Bonfoh N, Gerard P. Glass fibres reinforced acrylic thermoplastic resin-based tri-block copolymers composites: low velocity impact response at various temperatures. *Compos Struct* 2017;160:939–51.
- [2] Reid S, Zhou G. *Impact behaviour of fibre-reinforced composite materials and structures*. CRC; 2000.
- [3] Aitharaju VR, Averill RC. Three-dimensional properties of woven-fabric composites. *Compos Sci Technol* 1999;59:1901–11.
- [4] Gopinath G, Cramer MS, Hendricks SL, Stremier MA. Progressive damage and failure of unidirectional fiber reinforced laminates under impact loading with composite properties derived from a micro-mechanics approach; 2011.
- [5] Enfedaque A, Molina-Aldareguía JM, Gálvez F, González C, Llorca J. Effect of glass fiber hybridization on the behavior under impact of woven carbon fiber/epoxy laminates. *J Compos Mater* 2010;44:3051–68.
- [6] Liu X, Rouf K, Peng B, Yu W. Two-step homogenization of textile composites using mechanics of structure genome. *Compos Struct* 2017;171:252–62.
- [7] Angioni SL, Meo M, Foreman A. A comparison of homogenization methods for 2-D woven composites. *Compos B Eng* 2011;42:181–9.
- [8] Fagian C, Genet M, Baranger E, Ladevéze P. Computational geometrical and mechanical modeling of woven ceramic composites at the mesoscale. *Compos Struct* 2014;112:146–56.
- [9] Whitcomb J, Woo K. Enhanced direct stiffness method for finite element analysis of textile composites. *Compos Struct* 1994;28:385–90.
- [10] Hallal A, Younes R, Fardoun F. Review and comparative study of analytical modeling for the elastic properties of textile composites. *Compos B Eng* 2013;50:22–31.
- [11] Ishikawa T, Chou Tsu-Wei. Elastic behaviour of woven hybrid composites. *J Composites Mater* 1982;16:2–19.
- [12] Bo Peng, Wenbin Yu. A new micromechanics theory for homogenization and de-homogenization of heterogeneous materials. In: East Lansing M, ed. *Proceedings of the American Society for Composites 30th Technical Conference*; 2018.
- [13] Koutsawa Y, Belouettar S, Makradi A, Tiem S. X-FEM implementation of VAMUCH: application to active structural fiber multi-functional composite materials. *Compos Struct* 2012;94:1297–304.
- [14] Koutsawa Y, Tiem S, Yu W, Addiego F, Giunta G. A micromechanics approach for effective elastic properties of nano-composites with energetic surfaces/interfaces. *Compos Struct* 2017;159:278–87.
- [15] Bouhala L, Koutsawa Y, Makradi A, Belouettar S. An advanced numerical method for predicting effective elastic properties of heterogeneous composite materials. *Compos Struct* 2014;117:114–23.
- [16] Yu W. A unified theory for constitutive modeling of composites. *J Mech Mater Struct* 2016;11:379–411.
- [17] Sun CT, Vaidya RS. Prediction of composite properties from a representative volume element. *Compos Sci Technol* 1996;56:171–9.
- [18] Llorca J, Gonzalez C, Segurado J. Finite element and homogenization modelling of materials; 2007.
- [19] Hassani B, Hinton E. A review of homogenization and topology optimization I—homogenization theory for media with periodic structure. *Comput Struct* 1998;69:707–17.
- [20] Liu X, Yu W. A novel approach to analyze beam-like composite structures using mechanics of structure genome. *Adv Eng Softw* 2016;100:238–51.
- [21] Peng B, Goodsell J, Byron Pipes R, Yu W. Generalized free-edge stress analysis using mechanics of structure genome. *J Appl Mech* 2016;83:101013–7.
- [22] Martínez-Hergueta F, Ridruejo A, González C, Llorca J. A multiscale micro-mechanical model of needlepunched nonwoven fabrics. *Int J Solids Struct* 2016;96:81–91.
- [23] D'Antino T, Papanicolaou C. Mechanical characterization of textile reinforced inorganic-matrix composites. *Compos B Eng* 2017;127:78–91.
- [24] Rana SS, Gupta MK, Srivastava RK. Effect of variation in frequencies on dynamic mechanical properties of short sisal fibre reinforced epoxy composite. *Mater Today: Proc* 2017;4:3387–96.
- [25] KRAWCZAK P. *Essais des plastiques renforcés*. Techniques de l'ingénieur, Reference AM5405; 1997.
- [26] Richeton J, Schlatter G, Vecchio KS, Rémond Y, Ahzi S. A unified model for stiffness modulus of amorphous polymers across transition temperatures and strain rates. *Polymer* 2005;46:8194–201.
- [27] Jiang W-G. Implementation of domain superposition technique for the nonlinear analysis of composite materials. *J Compos Mater* 2012;47:243–9.
- [28] Boufaïda Z, Boisse J, André S, Farge L. Mesoscopic strain field analysis in a woven composite using a spectral solver and 3D-DIC measurements. *Compos Struct* 2017;160:604–12.
- [29] Reddy JN. *Mechanics of Laminated Composite Plates and Shells: Theory and Analysis*. 2nd ed. Taylor & Francis; 2004.
- [30] Chamis CC. Simplified Composite Micromechanics equations for hygral, thermal and mechanical properties. In: *Conference of the society of the plastics Industry Reinforced Plastics/Composite Inst.* United States; 1983.
- [31] Moulinec H, Suquet P. A numerical method for computing the overall response of nonlinear composites with complex microstructure. *Comput Methods Appl Mech Eng* 1998;157:69–94.
- [32] Hahn HT, Tsai SW. *Introduction to composite materials*. Taylor & Francis; 1980.
- [33] Rouby D. *Propriétés mécaniques des composites dans la pratique des essais*.

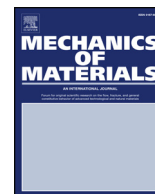
- Introduction aux matériaux composites; 2005, p. 3.
- [34] Matadi Boumbimba R, Bouquey M, Muller R, Jourdainne L, Triki B, Hébraud P, et al. Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: characterization based on a compact and flexible optical sensor. *Polym Test* 2012;31:800–9.
- [35] Matadi Boumbimba R, Wang K, Bahlouli N, Ahzi S, Rémond Y, Addiego F. Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclay nanocomposites. *Mech Mater* 2012;52:58–68.
- [36] Johnson AF. Modelling fabric reinforced composites under impact loads. *Composites Part A* 2001;32:1197–206.
- [37] User AA. VUMAT for fabric reinforced composites. Dassault Systèmes; 2008. p. 1–10.
- [38] Pinho ST, Robinson P, Iannucci L. Fracture toughness of the tensile and compressive fibre failure modes in laminated composites. *Compos Sci Technol* 2006;66:2069–79.
- [39] Schwab M, Todt M, Wolfahrt M, Pettermann HE. Failure mechanism based modelling of impact on fabric reinforced composite laminates based on shell elements. *Compos Sci Technol* 2016;128:131–7.
- [40] Schwab M, Todt M, Pettermann HE, Biomechanics S. Simulation of the intermediate velocity impact behaviour of woven composite laminates applying; 2015, p. 19–24.
- [41] Zhang J, Zhang X. An efficient approach for predicting low-velocity impact force and damage in composite laminates. *Compos Struct* 2015;130:85–94.
- [42] Long S, Yao X, Zhang X. Delamination prediction in composite laminates under low-velocity impact. *Compos Struct* 2015;132:290–8.
- [43] Lou X, Cai H, Yu P, Jiao F, Han X. Failure analysis of composite laminate under low-velocity impact based on micromechanics of failure. *Compos Struct* 2017;163:238–47.
- [44] Sádaba S, Martínez-Hergueta F, Lopes Cs, Gonzalez C, Llorca J. Virtual testing of impact in fiber reinforced laminates; 2015.
- [45] Yoshihara H, Kawamura T. Mode I fracture toughness estimation of wood by DCB test. *Compos A Appl Sci Manuf* 2006;37:2105–13.
- [46] Yoshihara H. Mode II initiation fracture toughness analysis for wood obtained by 3-ENF test. *Compos Sci Technol* 2005;65:2198–207.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Mechanics of Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mechmat

Research paper

The dynamic behavior of poly (methyl methacrylate) based nano-rubbers subjected to impact and perforation: Experimental investigations



I.A. Mbarek^a, R. Matadi Boubimba^{a,b,*}, A. Rusinek^{a,b}, G.Z. Voyiadjis^c, P. Gerard^d,
A. Samadi-Dooki^c

^a Laboratory of Microstructure Studies and Mechanics of Materials, UMR-CNRS 7239, Lorraine University, 7 rue Félix Savart, BP 15082, Metz Cedex 03 57073, France

^b Laboratory of Polymer Characterization, Lorraine University, 1 Allée René Cassin, Faulquemont 57380, France

^c Louisiana State University, Computational Solid Mechanics Laboratory, Baton Rouge, LA 70803, USA

^d ARKEMA, Groupement de Recherche de Lacq, Lacq F-64170, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Polycarbonate
Altuglas® Shieldup
Polymethylmethacrylate
Nanostructured PMMA
Mechanical behavior
Ballistic impact
Dynamic force measurements
Failure patterns

ABSTRACT

A new family of Nanostructured PMMA offering superior impact resistance while keeping transparency whatever the temperature, has been developed by ARKEMA. The Nanostructured PMMA products are commercialized by Arkema under the brand names Altuglas® ShieldUp (cast sheet) and Arkema Nanostrength (resins). Arkema Nanostructured PMMA products have been developed with the main objective of replacing glass and Polycarbonate in various applications such as automotive window and safety glazing. In this study, only Altuglas® ShieldUp has been studied and compared to standard PMMA, impact PMMA and Polycarbonate. Quasi-static and dynamic characterization experiments were conducted on the different materials under compression loading. A wide range of temperatures and strain rates were covered during experimental testing. Furthermore, several nano indentation tests were performed on both annealed and non-annealed Altuglas® Shieldup specimen. In order to characterize and compare the perforation resistance, ballistic impact experiments conducted on the four amorphous polymers were carried out using pneumatic gas gun having different impact velocities varying from 8 to 161 m/s. The resistance force during impact and perforation was measured at different initial impact velocities and different thicknesses. All the projectiles are conical-nose shaped and 12.8 mm in diameter and 28 g in weight. The ballistic impact device is equipped with two laser sensors for velocities measurements and four piezoelectric sensors for dynamic force measurement. The velocity measurements allow to draw the ballistic curves as well as the energy balance. The failure patterns of the impacted targets are observed using the X-ray tomography. It was observed from quasi-static and dynamic mechanical properties, that the nanostructured PMMA (Shieldup) exhibits a slight lower Young's modulus and yield stress when comparing with pristine PMMA, however both materials have the same glass transition temperature. Perforation tests reveal that the Shieldup presents a significant impact resistance as compared with the neat resin and the impact PMMA (PMMA containing rubber modifiers at micrometer scale). When increasing the plate thickness, the rate of the increase of ballistic limit of Shieldup becomes more important than the one of Polycarbonate (PC).

1. Introduction

The behavior of thin polymer plates subjected to extreme loadings has become commonly used in military and civil protection fields. The ballistic impact problems were only discussed by military focused researches. Nowadays, the perforation of thin polymer structures has become widely studied in transport, automotive industry and especially aerospace fields. For example, the airplanes manufacturing industry, aviation and spacecraft designing. Because of the use of more

lightweight materials, the replacement of the glass structure by transparent plastic ones becomes of a great interest. The major challenge is to find a plastic material with suitable optical and mechanical properties, especially impact properties. Among these transparent plastics Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA) and Polycarbonate (PC) represent a good alternative to the glass structures. The PMMA has exceptional light transmission properties (around 92%), however its drawback is its poor impact resistance. In contrast PC has good impact resistance but low resistance against ultra-violet light, moisture or solvents.

* Corresponding author at: Laboratory of Microstructure Studies and Mechanics of Materials, UMR-CNRS 7239, Lorraine University, 7 rue Félix Savart, BP 15082, Metz Cedex 03 57073, France.

E-mail address: rodrigue.matadi-boubimba@univ-lorraine.fr (R. Matadi Boubimba).

<https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2018.03.011>

Received 4 January 2018; Received in revised form 27 March 2018; Accepted 29 March 2018

Available online 30 March 2018

0167-6636/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Resistance to perforation of PC is also known to be thickness dependent which is a limitation in some cases. Two main approaches are commonly used to enhance the ballistic resistance of transparent materials. The first one consists of alternating layers of glass or glassy polymers, and polycarbonate (Ball, 1997; Hsieh and Song, 2001; Stenzler and Goulbourne, 2011; Toqueboeuf et al., 1997; Walley et al., 2004). The second alternative allows toughening of transparent amorphous glassy polymers by adding rubber particles. In the first approach the construction of the transparent laminate consists of glass or glassy polymers as the outer sheet backed by a transparent polymer (always PC) with a thin transparent adhesive interlayer in between. This arrangement led to significantly enhance the ballistic resistance of the structure with a relatively good mass reduction. In the work of Patel et al. (2006) dealing with the improved low-cost multi-hit transparent armor, the authors have shown the benefits of exploiting the synergy of glass and transparent polymers to produce a lighter window that can defeat four impacts in a 1 m² panel, with 30% weight reduction. The same observation was made by Appleby-Thomas et al for glass/elastomeric resin laminate (Appleby-Thomas et al., 2012). They showed that the use of asymmetric float glass laminates incorporating a thinner disrupting outer surface was found to reduce subsequent depth of penetration by as much as 52% compared to similar areal density monolithic systems. In other investigations conducted by Antoine and Batra (2014) on the numerical low velocity impact behavior of laminated poly(methyl methacrylate)/adhesive/polycarbonate, it has been shown that the enhancement of impact resistance is mainly due to the fact that the PC back sheet dissipates more energy by plastic deformation than PMMA sheet. Using the second method, the transparent polymer is filled with rubbers particles at micro (Anon, 2005; Satapathy and Bless, 2000; Schirrer, 2001) or nano scale level (Baniassadi et al., 2011; Goyat et al., 2011; Matadi Boumbimba et al., 2012a) in order to obtain tougher polymers. Several impact polymers such as high impact PMMA or PC are obtained by adding micro particles in the polymer resins, aiming at increasing the plastic deformation energy. This energy will be dissipated by the plastic deformation of the matrix induced by elastomeric particles (Bagheri and Pearson, 1996; Hourston and Lane, 1992; van der Sanden et al., 1994). For example, in the work of Bagheri and Pearson (1996), which deals with the role of rubber and plastic particle cavitations in the toughness of epoxies, it was reported that in the case of epoxy toughened with big particles (with size around 40 μm), the main contributions on fracture toughness consist of both shear yielding and micro-cracking. It was also observed that small particles acted as more effective toughened agents. However, the main drawback of these materials is the lowering of some physical properties such as thermal stability, glass transition temperature (T_g), Young modulus and strength. To overcome this difficulty, several researchers focused on a reinforcement at nano-scale level (Baniassadi et al., 2011; Goyat et al., 2011; Matadi Boumbimba et al., 2012a) with the hope that nano-fillers could increase the toughness without weakening other physical properties. Nano fillers such as organo modified montmorillonite clays or multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) are nowadays used to increase the toughness of transparent polymers, like in the work of Basara et al. (2005) on the synthesis and characterization of epoxy based nanocomposite. They showed that by adding only 0.5 wt% of organically modified clay, the impact strength improves by about 137%. Nano-clay and nanotubes presence increases the impact energy resistance by stopping the micro-cracks growth and facilitating the multi-craze formation (Liu and Wagner, 2005; Matadi Boumbimba et al., 2014). This effectiveness was clearly presented in the work of Liu and Wagner (2005), who studied the mechanical properties of chemically modified carbon nanotubes incorporated in rubber and glassy epoxy, and reported a significant increase of stiffness and fracture toughness (about 50% high than the one of neat resin). The MWCNT filler high aspect ratio (Varela-Rizo et al., 2010) combined with its ability to act as crack bridging in PMMA matrix contribute to dissipate more fracture energy (Bakshi et al., 2008). However the use of

this type of nano-fillers remains onerous and its production remains as well expensive. Combining excellent optical properties and good impact resistance, the new Nanostructured PMMA material (Anon., 2005; Tran et al., 2008) represents a promising way for the development of high impact transparent thermoplastic polymers. Compared to the aforementioned formulations, the present one is known for the fact that the nano-structuration of the elastomer phase allows to keep some physical properties. In addition, the dispersion of elastomeric phase at a nano scale level solves totally the problem of the refractive index difference between rubber particles and PMMA, and makes the resulted material transparent whatever is the used temperature. This process is innovative, however the literature contributions on this subject are very few and most of them deal with morphology dependence of mechanical properties (Lalande et al., 2006) and micro-scratches behavior (Rubin et al., 2014). In a previous study (Matadi Boumbimba et al., 2018), the Altuglas®Shieldup and PC behavior with respect to low velocity impact for various temperatures, have been investigated. It was noted that the Shieldup presents a significant increase of impact resistance when compared to Pristine PMMA. For a certain range of temperatures and low velocity impact energies, no difference exists between his resistance and the one of Polycarbonate (PC). In the presently reported investigations, the ballistic performance of Shieldup sheets is studied and compared to pristine PMMA, PC and impact PMMA. This paper presents quasi-static and dynamic experimental analysis of the mechanical properties of two amorphous polymers, namely PMMA and Shieldup. A thermo-mechanical analyses including dynamic mechanical analysis (DMA) and nano indentation experiments were carried out. The mechanical behavior of the investigated materials is described by Boumbimba et al. (2016); Matadi Boumbimba et al. (2012b) constitutive model. Ballistic impact experiments are conducted on polymer plates subjected to impact and perforation with a conical nose-shaped projectile using a pneumatic gas gun. The target thicknesses are 4 and 10 mm and the impact velocities are varying from 8 to 161 m/s. The experimental protocol allows measuring the initial and residual velocities as well as the resistance forces of the target. Moreover, the failure modes of two polymer targets, namely PC and PMMA, are well analyzed thanks to tomography observations.

2. Experimental testing

2.1. Materials

Different types of commercial PMMA products have been supplied by ARKEMA (Groupement de Recherches de Lacq, France): Altuglas® CN: standard homopolymethylmethacrylate based sheet made by cell cast process. Altuglas® CI30: impact PMMA sheet made by cell cast process. Impact reinforcement of the PMMA Matrix is obtained by the addition of core shell acrylic rubber particles. Altuglas® Shieldup: Nanostructured PMMA sheet made by cell cast process and based on Arkema® Flexibloc technology (controlled radical polymerization). The reinforcement to impact is obtained by the presence of an acrylic rubber which is grafted to the PMMA matrix during the polymerization of MMA, and dispersed at a nano-scale (Gerard et al., 2009). The self-assembly of such a block copolymer at a molecular scale produces transparent nanostructures that are thermodynamically robust and can be processed repeatedly while maintaining suitable properties. The grafted acrylic block copolymer used in the present study is a symmetric MAM copolymer with average molecular weights of $M_w = 92.5$ kg/mol and $M_n = 43.2$ kg/mol. MAM copolymers have a poly(butyl acrylate) center block and two poly (methyl methacrylate) side blocks. The PMMA blocks give compatibility to PMMA resin, while the PBuA blocks provide an immiscible soft rubber phase for toughening. In what follows, standard PMMA Altuglas® CN, impact PMMA Altuglas® CI30 and impact PMMA Altuglas® shieldUp will be called Pure_PMMA or CN, CI and Shieldup, respectively. Moreover, Polycarbonate (PC) extruded sheet has been also provided by ARKEMA (GRL, France) to be compared

Table 1

The four used materials: Definition and nomenclature.

Material	Nomenclature	Used process	Type of modifier
Standard homoPoly(MethylMethAcrylate)	Pure_PMMA or CN	Cell cast process	(-)
Altuglas® CI30	Impact PMMA or CI30	Cell cast process	Micro core shell acrylic rubber particles
Altuglas® Shieldup	Shieldup	Cell cast process	Acrylic rubber which is grafted to the PMMA matrix during the polymerization of MMA, and dispersed at a nano-scale
Polycarbonate	PC	Extrusion process	(-)

with the different types of PMMA materials. The complete list of samples is presented in the following table (Table 1).

2.2. Experimental facilities description

2.2.1. DMA and indentation experiments

Dynamic mechanical analysis (DMA) is performed on a Netzsch DMA 242C analyzer. The dynamic temperature spectra of both materials (Shieldup and Pure_PMMA) are obtained in three-point bending mode at vibration frequencies of 1 and 10 Hz, with a constant static strength of 0.5 N, for a temperature ranging from -50 to 150 °C, and a heating rate of 2 °C/min in an air atmosphere. The specimens used for the DMA are cut on injected plates, and have dimensions of $15 \times 5.5 \times 4$ mm³.

The nano indentation experiments on the Shieldup specimen have been performed with the indentation strain rates ranging from 0.0025 to 0.25 s⁻¹ on the annealed and non-annealed samples. The annealing process was performed in a vacuum oven at 100 °C for 8 h and the cooling rate of 10 °C/hour to room temperature. Twenty five indents are performed for each strain rate for annealed and non-annealed samples with a minimum distance of 150 μm between adjacent indents to avoid the interaction of the plastic zones formed around the indents. Indentations started in the middle of the sample with six locations to the right and left of that initial location at 150 μm between indents. In addition indents were made in six points above and below the initial location of indentation. No color changes have been observed due to the annealing. The elastic modulus and hardness values were obtained using the CSM nano indentation device with the indents from a Berkovich tip to the depths of 10 μm. The equivalent normal (and shear) strain versus the equivalent normal (and shear) yield stress were also obtained from the indentation strain rate and hardness values, respectively.

2.2.2. Quasi-static and dynamic experiments

Quasi-static uniaxial compression tests were performed on the previously presented amorphous polymers, using a conventional INSTRON tensile testing machine (model 4204, USA). The dimensions of the specimen are 4 mm in thickness and 8 mm in diameter. All tests

were conducted at temperatures, of 20 , 50 and 80 °C and at four constant strain rates ranging from 10^{-3} to 5.10^{-2} s⁻¹. For the tests conducted at temperatures of 50 or 80 °C, the specimens are maintained beforehand at the testing temperatures for 40 min to ensure the homogeneity of the equilibrium state within the samples. The load and displacement are recorded during the tests for an imposed loading velocity. The true stress-strain curves are then obtained for the explored range of strain rates.

Those compression experiments characterize the mechanical behavior of the aforementioned amorphous polymers under quasi-static loading. For a better analysis of the strain rate influence on the material behavior, split Hopkinson pressure bars (SHPB) experiments under compression loading are performed in order to evaluate the dynamic properties of Pure_PMMA and Shieldup. The experimental setup is shown in Fig. 1. The diameter of the bar is 22 mm and the length of the striker is 1 m allowing to reach high strain levels. The diameter and the thickness of the compression specimen are 8 mm and 4 mm, respectively.

2.2.3. Ballistic impact device

The ballistic impact experiments were carried out using a ballistic impact device commonly called a pneumatic gas gun device. As shown in Fig. 2, the experimental device consists of a pneumatic gas gun, two laser measuring velocity sensors, the target, the target holder and the projectile catcher box. The projectile incident velocity V_0 can be adjusted by changing the pneumatic gas pressure P_0 .

The diameter of the gun barrel is 13 mm and roughly equal to the diameter of the projectile. The device is equipped with two velocity sensors: the first one is to measure the initial impact velocity V_0 and the second one is used to measure the velocity of the projectile after perforation allowing to define the residual velocity V_R , Fig. 3(a).

During the impact and perforation of polymer targets, there was often plug ejection and debris projection with all tested materials except PC targets. In this case, the residual velocity sensor can define not only the residual velocity of the projectile V_R but also the plug velocity. Knowing the projectile length, it is possible to distinguish between the velocity signals due to the projectile displacement from those due to the plug displacement. The residual velocity is mainly affected by the

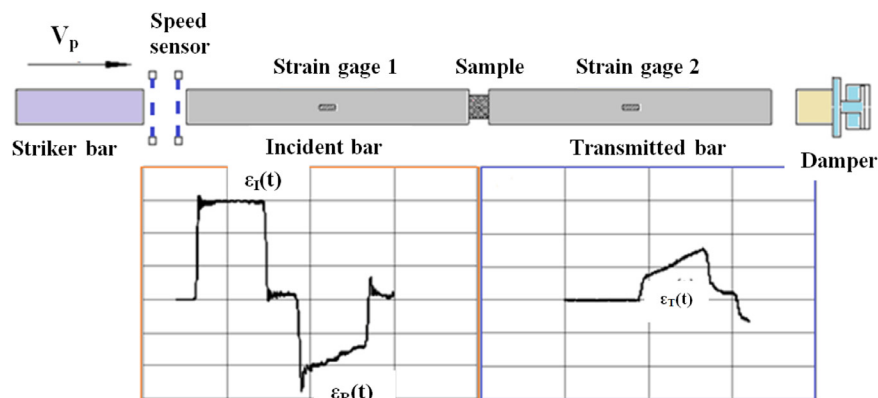
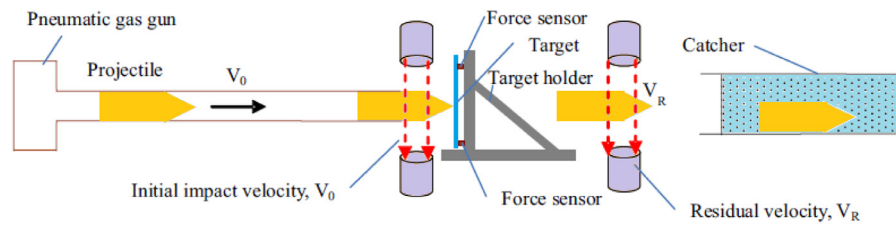
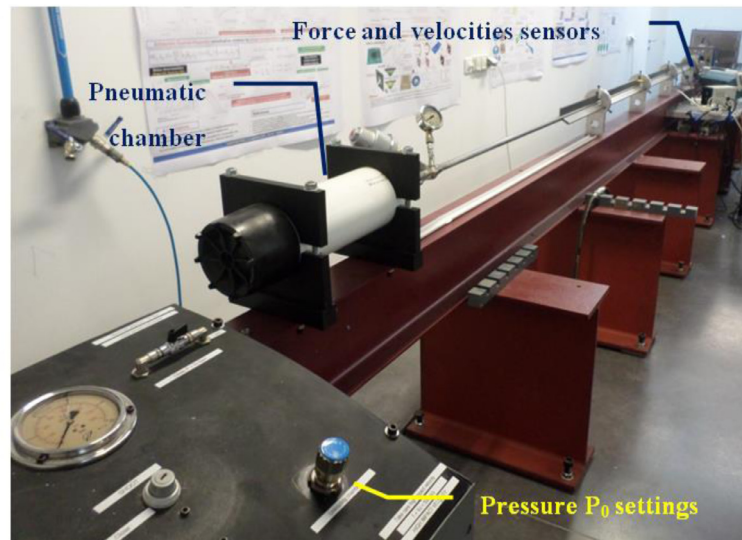


Fig. 1. Schematic description of the Split Hopkinson Pressure Bars (SHPB) set up used for dynamic compression.



(a)



(b)

Fig. 2. Description of the pneumatic gas gun equipped with the force and velocity sensors: (a) Measurement layout of the target perforation process (Zhong et al., 2016), (b) Pneumatic gas gun chamber and control panel to define the initial impact velocity.

projectile initial impact velocity V_0 and its shape, the mechanical properties and the thickness of the target.

In addition to the velocity sensors, the ballistic impact device is equipped with a force measuring system. This system consists of four piezoelectric sensors, Fig. 3(b), fixed on the target fixation device in order to measure the global resistance force on time as shown in figure Fig. 3(c).

The force sensors measure the resistance force induced by the projectile on the target during impact and perforation. Thus, the global instantaneous force can be estimated for each incident velocity V_0 . The four sensors are used to measure uniaxial quasi-static and dynamic forces along the impact direction. The four piezoelectric sensors can measure a maximum force between 60 and 80 kN (Zhong et al., 2016).

The shape and the dimensions of the projectile used during perforation are shown in Fig. 4(a). A conical nose-shaped projectile requires less energy than a hemispherical one to perforate the target (Kpenyigba et al., 2013). The diameter of the projectile is 12.8 mm, the body length is 25 mm and the half angle of the conical nose is 36° . The projectile material is an armor steel having a hardness of 640HV. Thus, the projectile can be considered as rigid during impact and perforation testing. The dimensions of the target used during perforation experiments are shown in Fig. 4(b). The polymer plate or target is a square of $130 \times 130 \text{ mm}^2$. The active part is $100 \times 100 \text{ mm}^2$ with two different thicknesses, 4 mm and 10 mm, to analyze the influence of the target thickness on the ballistic performance of the tested materials.

2.3. Tomography

Tomographic analyses were performed on the impacted plates in

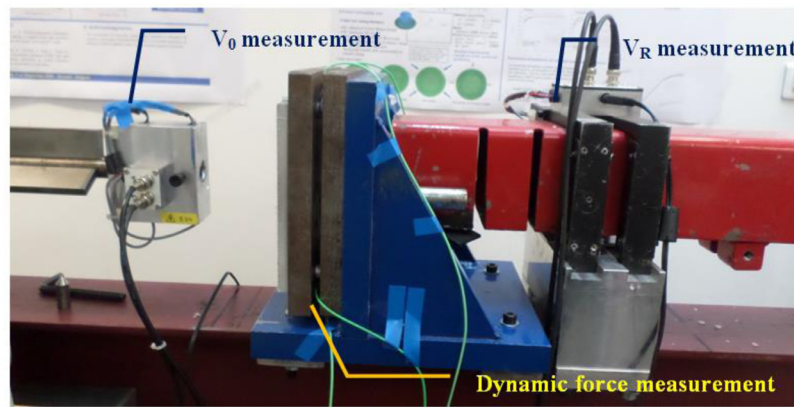
order to visualize the type and the extent of damage of the polymer plates. Pictures were obtained by X-ray microtomography (EasyTom Nano, Rx SOLUTIONS) acquisitions with a maximum X-ray beam power of 160 kW which allows to give a spatial resolution of $0.5 \mu\text{m}$. The X-ray generator is a tungsten filament open target. Prismatic sample with dimensions of $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ were inspected under 80 kV. The analyses required more than 5 h. The tomograms were reconstructed using commercial softwares (AVIZO and X-Act 2.0).

3. Results

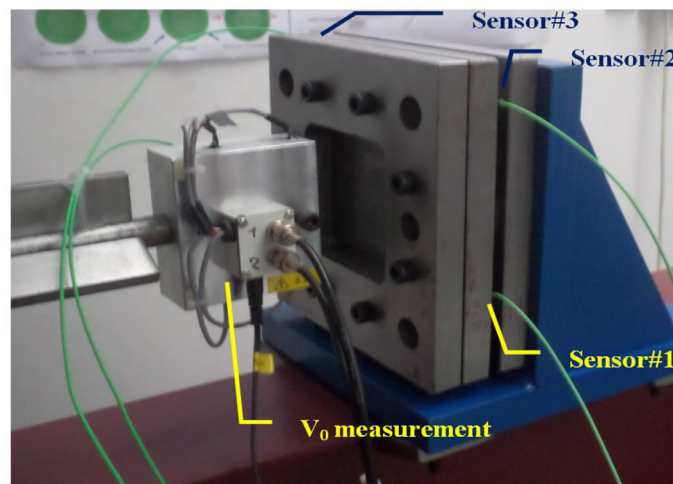
3.1. Characterization results

3.1.1. DMA and indentation

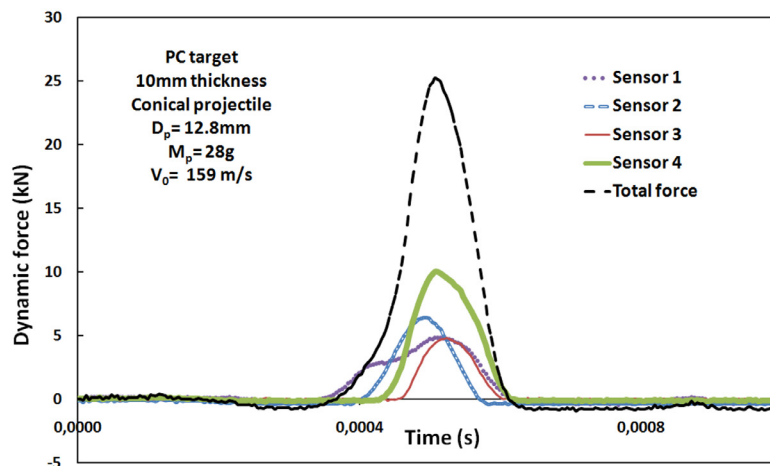
The evolution of the storage modulus and loss factor $\tan \delta$ versus the temperature of both Pure PMMA and Shieldup are illustrated in Fig. 5. It shows that secondary β and glass transition temperatures are maintained in the presence of nano-rubber. Indeed, the β transition amounts to 0°C while the glass one occurs at 132°C for both materials. It is also observed that the storage modulus is lower with nano-rubber reinforcement. As a matter of fact, in the conditions of 20°C temperature and 1 Hz frequency, the storage modulus is estimated to 2805 MPa for Pure PMMA and 1894 MPa for the Shieldup. A decrease of almost 32.5% in the storage modulus due to nanoscale dispersed rubber presence is observed. This decrease is due to the elastomeric phase of the nanoscale dispersed rubber. The lack of secondary or glass transition temperature variation attests that there is no change in the mobility of the main and secondary chains in PMMA phase due to nanoscale dispersed rubber presence.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Description of the velocity sensors and the force sensors.

The indentation experiments results reported in Fig. 6(a) show that there is a positive correlation between the strain rate and the Young's modulus that have been found for both annealed and non-annealed Shieldup samples. The results detailed in Fig. 6(b) and (c), indicate that the annealing process increases the hardness(yield stress) values at a certain strain rate. Nevertheless, the size of the shear activation volume, which is correlated with the slope of the $\tau - \log \dot{\gamma}$ curves, decreases. This observation is in contrast with the case of pristine PMMA (Jin

et al., 2015; Voyiadjis et al., 2018). However, since the annealing temperature is way above the glass transition temperature of PBUA (-49°C), and due to the fact that annealing of polymers beyond their glassy temperature decreases the shear activation volume. This observation can be justified.

3.1.2. Quasi-static and dynamic compression tests

Fig. 7 shows the different results obtained during the quasi-static

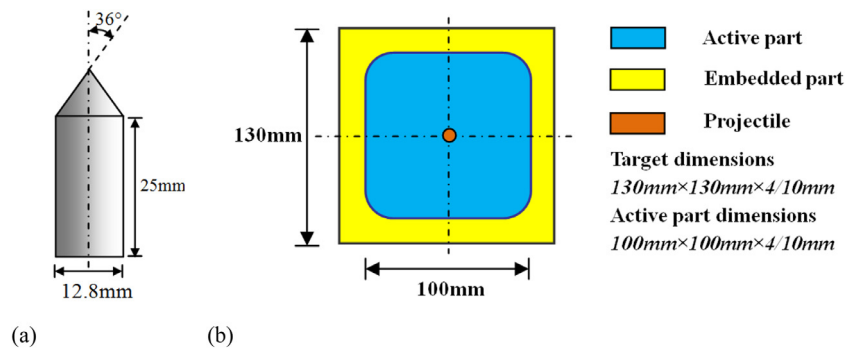


Fig. 4. Dimensions of the projectile and the target used during experiments (Zhong et al., 2016): (a) Projectile geometry, (b) Polymer target sizes.

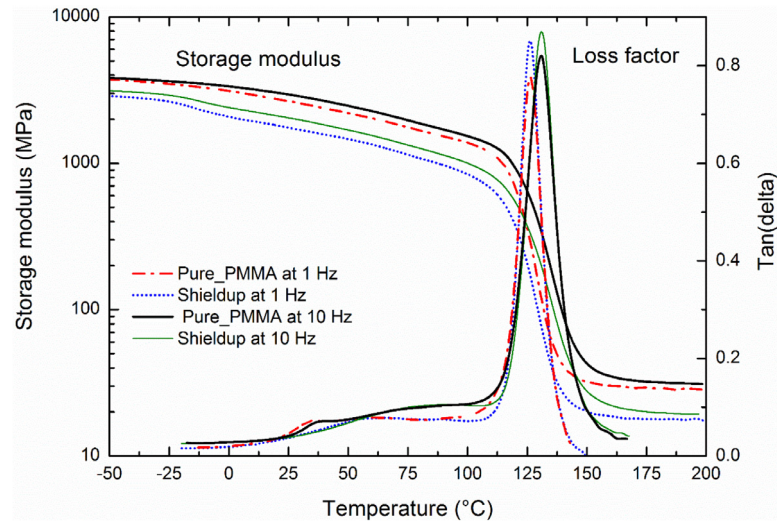


Fig. 5. Storage modulus and loss factor evolution for different temperatures and frequencies.

and dynamic compression tests at 20 and 50 °C. For quasi-static tests, stress-strain curves of Pure_PMMA and Shieldup are illustrated for an imposed strain rate of 5.10^{-3} s^{-1} . It has been observed that the low level of the curve of Shieldup compared to that of Pure_PMMA proves that the addition of nano-rubber clearly reduces the rigidity and leads to a mechanical softening of the polymer. Hence, Young modulus passes from 2000 MPa for PMMA down to 1398 MPa for Shieldup, i.e. a drop of 30.1%, Tables 2 and 3. Furthermore, this softening is followed by a drop in yield stress which decreases from 143 MPa for Pure_PMMA to 91.1 MPa with nano-rubber. Regarding the results of dynamic tests, stress-strain curves of Pure_PMMA and Shieldup are obtained at two different strain rates 787 and 2076 s^{-1} (Fig. 8).

As previously mentioned, a decrease of Young modulus and yield stress have been observed. Moreover, while the Pure_PMMA undergoes a significant softening before the fracture, a perfectly plastic behavior occurs with Shieldup up to fracture strain slightly higher than that of Pure_PMMA. Under dynamic loading, the stress drop is due to the specimen fracture. Thus, the nanoscale dispersed and grafted rubber seems to act as a plasticizer in the PMMA matrix.

In Fig. 7, the influence of strain rate on the mechanical behavior of Pure_PMMA and Shieldup is examined and illustrated through the stress-strain curves for quasi-static and dynamic compression tests at 20 and 50 °C. From these results, it appears that the strain rate sensibilities of both materials are sensibly similar. One can also notice an increase of the Young modulus and the yield stress with an increase of the strain rate for each material. Once again, the mechanical softening and the yield stress drop induced by the addition of nano-rubber in the thermoplastic resin is clearly corroborated by lower values with Shieldup compared to Pure_PMMA, for each imposed strain rate condition.

Thanks to the previously mentioned characterization experiments

performed on a wide range of temperatures and strain rates, it is possible to define the parameters of the elasto-viscoplastic constitutive relation developed by Boumbimba et al. (2016) allowing a good description of the material behavior. This approach is based on the assumption that when a polymer is deformed, it is firstly deformed elastically until it reaches the yield point. This elasticity can be modeled by Hooke's law with a strain rate and temperature dependence, described by a Weibull statistical based model (Boumbimba et al., 2011, 2016). This elasticity is followed by a plastic region where plastic flow due to chain mobility, acting in parallel with the strain hardening due to the polymer chain orientation. The plastic flow was described by the cooperative model (Richeton et al., 2005) and the strain hardening by the Eight-chain model of Arruda and Boyce (1993b).

Since the strain rate range allows one to work at high deformation, the imposed gradient of deformation is multiplicatively decomposed into an elastic, a thermal and a plastic part. To obtain more details about the decomposition of the strain gradient, please refer to the author's previous paper (Boumbimba et al., 2016). The rate of plastic straining D^p and the effective shear stress τ were described and discussed by Arruda and Boyce (1993a) and Richeton et al. (2007). The strain rate and temperature dependence of the Young's modulus was given by a Weibull statistical based model (Boumbimba et al., 2011, 2016).

According to Arruda and Boyce (1993b), the implementation of the flow rule has to be made in terms of shear. In the version of Richeton et al. (2007), some corrections have been made on the basis of the von Mises relation, but also by taking into account the effect of the hydrostatic pressure. The flow rule is generally given in terms of shear. The shear plastic strain rate is expressed as:

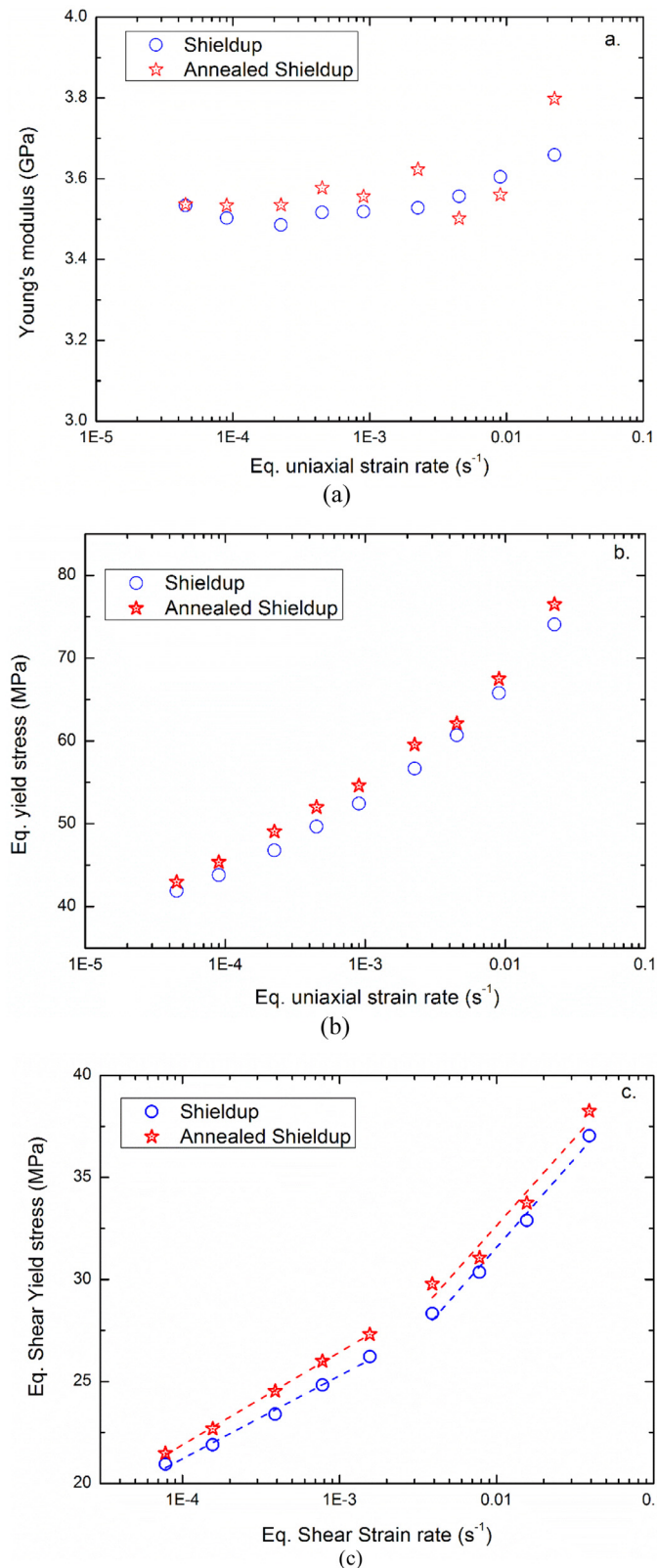


Fig. 6. Indentation results of Shieldup: (a) Young modulus as function of equivalent uniaxial strain rate, (b) Equivalent yield stress as function of equivalent uniaxial strain rate, (c) Equivalent shear yield stress as function of equivalent shear strain rate.

$$\dot{\gamma}^p = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{eff}}{k \theta}\right) \sinh^n\left(\frac{(\tau - t_i) V_{eff}}{2k \theta}\right) \quad (1)$$

where $\dot{\gamma}_0$ is the constant pre-exponential shear rate factor, ΔH_{eff} is the effective activation energy of the secondary relaxation of mechanical

significance, V_{eff} is the shear effective activation volume, τ is the effective equivalent shear stress and t_i is the evolving internal stress. The internal stress has to evolve significantly from its initial value to account for the strain softening. The present model parameters were

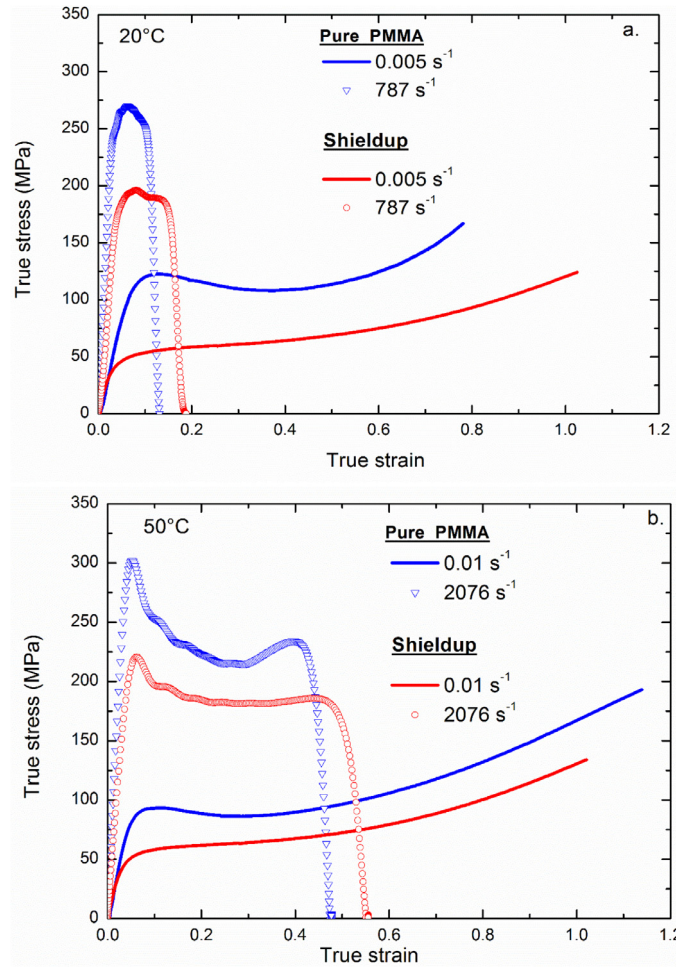


Fig. 7. Stress-strain curves of Pure_PMMA and Shieldup: (a) 20 °C, (b) 50 °C.

Table 2
Yield stress and Young's modulus of Pure_PMMA and Shieldup at a temperature of 293 K and at different strain rates.

Material	Strain rate (s ⁻¹)	Yield stress (MPa)	Young's modulus E (MPa)
Pure_PMMA	10 ⁻³	125	1800
	5 × 10 ⁻³	143	2000
	10 ⁻²	147.6	2050
	5 × 10 ⁻²	165.3	2200
Shieldup	10 ⁻³	81.7	1276.8
	5 × 10 ⁻³	91.1	1398
	10 ⁻²	98	1465
	5 × 10 ⁻²	111	1600

Table 3
Yield stress and Young's modulus of Pure PMMA and Shieldup at a strain rate of 5 × 10⁻³ s⁻¹ and at various temperatures.

Material	Temperature(K)	Yield stress (MPa)	Young's modulus E (MPa)
Pure_PMMA	293	143	2000
	323	96.4	1880
	353	33	1785
Shieldup	293	91.1	1398
	323	55	1340
	353	22.4	1285

identified according to the experimental results by the authors in this paper.

3.1.2.1. Adiabatic heating. Since deformation of polymer generate heat, one considered the classical energy balance equation: $\rho(\theta) \cdot C_p(\theta) \cdot \dot{\theta} - \text{div}(\Gamma(\theta) \cdot \text{grad}(\theta)) = \dot{q}$, where $\rho(\theta)$ is the density, $C_p(\theta)$ is the specific heat, $\Gamma(\theta)$ is the thermal conductivity and \dot{q} is the rate of heat generation due only to plastic flow. Like Richeton et al. (2007), in this work the effect of thermal conductivity is neglected since one will only simulate the mechanical response on a single element. Considering all of these assumptions the resulting energy balance can be expressed by Eq. (2):

$$\dot{\theta} = \frac{\tau \cdot \dot{\gamma}_p}{\rho(\theta) C_p(\theta)} \tag{2}$$

3.1.2.2. Orientational hardening. The orientational hardening is accounted for using the 8-chain model as proposed by Arruda and Boyce (1993a),

$$B_i = \frac{nk\theta}{3} \sqrt{NL}^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{N}} \right) \frac{\lambda_i^{p^2} - \frac{1}{3}I_1}{\lambda_{\text{chain}}} \tag{3}$$

where B_i is a principal value of the deviatoric back stress tensor, the subscript $i = 1, 2, 3$ designates one of the three principal values of the left Cauchy stretch V^p . The subscript p designates the plastic part, I_1 is

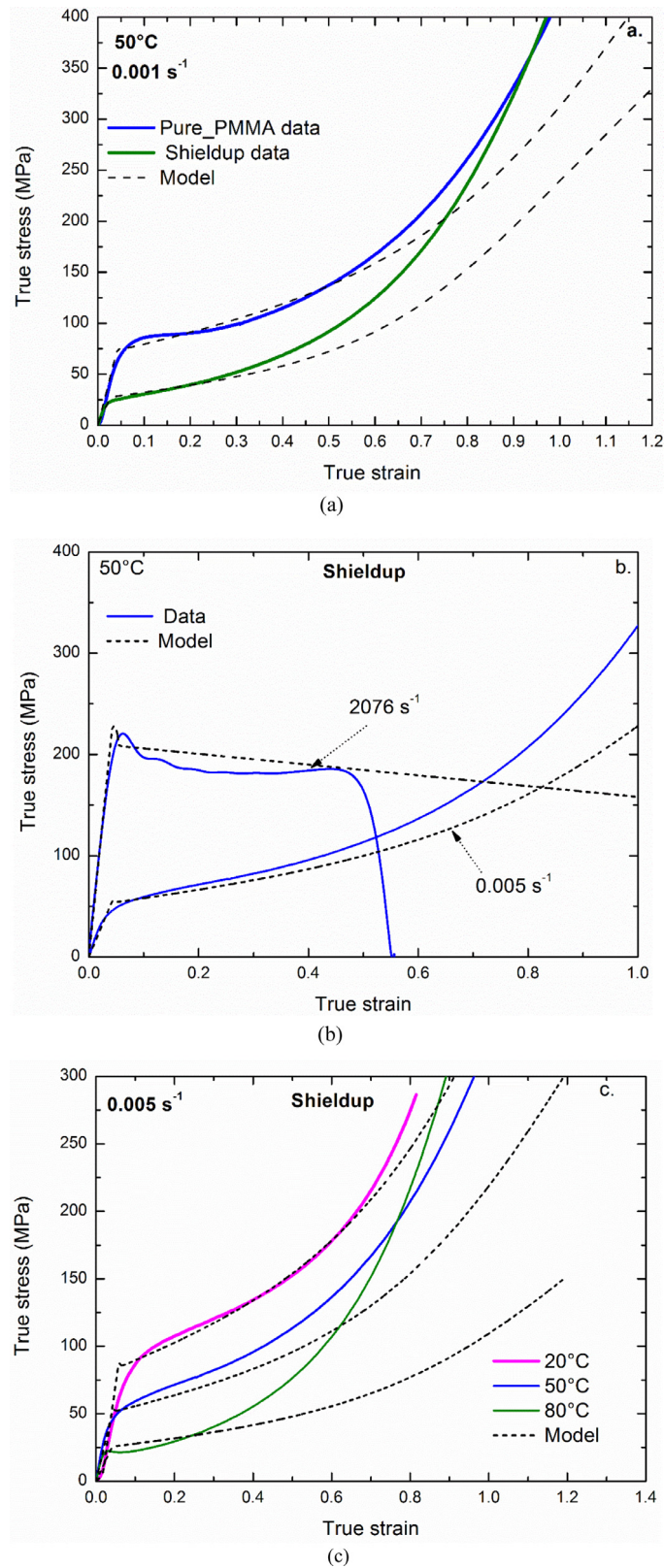


Fig. 8. Model validation for, (a) Pure_PMMA and Shieldup at given temperature and strain rate, (b) Shieldup at 50 °C and two different strain rates, (c) Shieldup at 0.005 s⁻¹ and at various temperatures.

the first invariant of V^p , λ_{chain} is the equivalent stretch experienced by each chain in the eight-chains network, and \sqrt{N} is the limiting extensibility of the network, i.e., the locking stretch. The Langevin function is defined by Eq. (4):

$$L(y) = \coth(y) - \frac{1}{y} = x \tag{4}$$

All the details about the parameters determination were presented in the previous papers by the Boumbimba et al. (2017).

Table 4
Model parameters.

Parameter	Pure_PMMA	Shieldup
Elasticity : Young modulus		
$\dot{\epsilon}^{ref}$ (s ⁻¹)	2 (≈ 50 Hz)	2 (≈ 50 Hz)
E_1^{ref} (MPa)	2800	4000
E_2^{ref} (MPa)	2300	1650
E_3^{ref} (MPa)	20	18.5
T_{β}^{ref} (K)	365	273
T_g^{ref} (K)	418	419
T_f^{ref} (K)	493	495
m_1	7	5
m_2	31	51
m_3	61	17
ΔH_{β} (J/mol)	100,658	102.530
s	0.087	0.087
c_f^g	29	29
c_g^g (°C)	94	94
Yield stress		
ΔH_{β} (J/mol)	100,658	92,000
n	0.73	0.73
V (m ³)	9.5E-27	9.5E-27
$\sigma_i(0)$ (MPa)	210	205
$\dot{\epsilon}_0$ (s ⁻¹)	1.6E + 12	2.7E + 12
m (MPa/°K)	0.538	0.538
Strain softening		
τ_{ps}/τ_i	0.3	0.3
h [MPa/°K]	1.4	1.4
Strain hardening		
$C_R(0)$ [MPa]	91.15	91.15
a [MPa/K]	0.226	0.226
$N(0)$	1.515	1.515
b [1/K]	0.0025	0.0025

Table 4 summarizes all the parameters used to build the stress-strain curves of Pure_PMMA and Shieldup. The model predictions are in agreement with the experimental data, except for large strains. The gap between experimental results and the model prediction is mainly due to the presence of some particular mechanisms, coming from the presence of nanostructured rubbers, which the present model does not account for.

The characterization of the mechanical behavior of pure_PMMA and Shieldup allows a good understanding of the ballistic performance of these polymers as well as a valuable assessment of the energy dissipation, the failure patterns and the dynamic force measurement. Furthermore, pure_PMMA CN, impact PMMA CI and PC targets were investigated during impact experiments and their ballistic

performances were compared to that of Shieldup targets, in the following section.

3.2. Ballistic impact results

Perforation experiments were performed using the conical nose projectile for both target thickness, 4 mm and 10 mm, as mentioned previously. A wide range of initial impact velocities, from 8 to 161 m/s, was considered for a typical definition of the ballistic curves of the thin polymer targets. Firstly, 4 mm targets of all tested amorphous polymers (CI, CN, PC and Shieldup) were impacted using a conical projectile. The velocities before and after impact as well as the force history were measured during experiments. The ballistic curves can then be drawn thanks to the velocity measurements for each amorphous polymer, Fig. 9.

The ballistic curves, Fig. 9, can be fitted using the relation proposed by Recht and Ipson (1963) and based on the conservation of energy and momentum (Recht and Ipson, 1963), as shown in Eq. (5):

$$V_R = \frac{m_p}{m_p + m_{plug}} (V_0^\alpha - V_B^\alpha)^{1/\alpha} \tag{5}$$

where m_p is the projectile mass, m_{plug} is the mass of the plug that results from a perforated plate, V_B is the ballistic limit and α is a fitting parameter which depends on the projectile shape (Kpenyigba et al., 2013).

The fitting equation parameters of the ballistic curves of each polymer target of 4 mm thickness are obtained in the table below, Table 5.

As detailed in Fig. 10, the experimental ballistic curves have been fitted using the aforementioned Recht and Ipson (1963) model, for all the tested polymers. The failure modes of each polymer are also shown in Fig. 10. It has been observed that both CN and CI targets have very low ballistic limits compared to PC and Shieldup targets. Compared to CI and CN 4 mm targets, the ballistic limit of Shield Up targets is twice higher and the ballistic limit of PC targets is 4 times higher. Moreover, CN and CI targets are so brittle and not resistant to high impact loadings. Thus, PC targets present the best ballistic performance among the four tested polymers.

The failure mode of the PC targets can be described using three damage phases: no perforation, critical perforation and complete perforation. The “no perforation” phase means that the projectile lacks the sufficient kinetic energy required to go through the target and it bounces off. “Critical perforation” phase displays that the projectile has enough kinetic energy to perforate the target, but not enough to reach the complete perforation of the polymer target. For this case, the projectile stayed in that position: totally stuck in the polymer plate, which

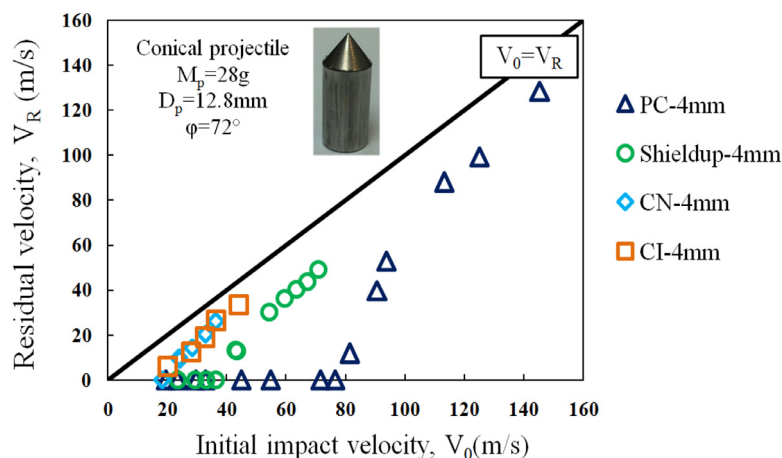


Fig. 9. Ballistic curves for all tested polymers, 4 mm.

Table. 5
Recht and Ipson model (Recht and Ipson, 1963) parameters, 4 mm targets.

	PC	Shield Up	CN	CI
$m_p/m_p + m_{plug} (-)$	1.0	0.97	0.87	0.9
$V_B (m/s)$	80.5	37	18.5	16
$\alpha(-)$	2.1	1.45	1.45	1.15

means that the initial impact velocity is very close to the ballistic limit of the target. The third phase "complete perforation" means that the projectile has an excess of kinetic energy: it can perforate easily the target and go through it with a non-null residual velocity. The results in Fig. 11 show that using a conical projectile to impact PC targets, a failure mode by petalling occurs inducing a radial necking due to piercing. When the projectile perforates the target, an average number of three petals $N = 3$ is formed and the plastic strain is localized at the ends of the petals with no plug ejection. The number of petals formed after impact is strongly linked to the projectile nose shape (Kpenyigba et al., 2013). The "Critical perforation" phase displayed in Fig. 11 shows that the projectile having an initial impact velocity of 80.5 m/s is stuck on the target. In this case, the initial impact velocity defines the ballistic limit of 4 mm PC targets.

The experimental energy absorbed by the polymer targets during perforation at different initial impact velocities is computed using the initial and residual velocities and the following equation, Eq. (6):

$$W = 0.5m_p (V_0^2 - V_R^2) \tag{6}$$

where m_p is the mass of the projectile.

As shown in Fig. 12, the average energy absorbed by CI and CN targets is only 12 J. For Shieldup targets, the energy dissipation increases with the initial impact velocity and reaches 38 J at 71 m/s. However, the energy absorbed by 4 mm PC targets is 70 J at this same initial impact velocity and it slightly decreases at higher velocities. This is due to the fact that the saturation energy threshold is reached when $V_0 = 90$ m/s. Thus, PC and Shieldup have better ballistic performance and higher energy dissipation than CI and CN targets.

An additional mechanical quantity, the force on time $F(t)$, was measured during ballistic impact tests conducted on the four amorphous polymers. Actually, the force measured by the sensors is including the force due to the inertial effects. The force due to the inertial effects is always the same with the one imposed set-up, only the contact force changes from one material to another (Zhong et al., 2016). In order to investigate the influence of the material behavior on the dynamic response of the force measuring sensors, the same conical projectile is used to test a wide range of initial impact velocity ranging from 8 to 161 m/s. Fig. 13 shows the resistance force evolution as function of the incident impact velocity. The experimental data stands for the maximum value of the measured forces for each initial impact velocity. For the four considered polymers, three experiments at least have been performed to confirm the reproducibility and the repeatability of the tests. The maximum force measured on CI and CN targets is less than 6 kN, in the discovered range of the impact velocity. For Shieldup and PC targets, the measured resistance force as a function of the initial impact velocity has a linear trend, for velocities lower than the ballistic limit. In this zone, the force measurement is mainly dependent on the mechanical properties of the impacted material. In fact, it has been observed that the maximum forces measured on CI, CN, Shieldup and PC targets are 5, 4, 12 and 17 kN respectively. Consequently, those results show that the measured force increases with the target energy absorption and the material strength. Matadi Boumbimba et al. (2018) have studied the low velocity impact of PC and Shieldup targets for a wide range of temperatures and showed that the higher impact force was measured on the most ductile material PC. For initial impact velocities exceeding the ballistic limit, the measured resistance forces decrease and this is due to the perforation process that takes place and to the fracture mechanisms that occur at higher impact velocities. In this fracture zone, the dynamic force measurement depends on the damage mechanisms which occur at high impact velocities.

For both Shieldup and PC targets, the maximum force is three and five times higher than that measured on CI and CN targets, respectively. Consequently, the following ballistic impact investigations with 10 mm targets were conducted only on PC and Shieldup plates.

As previously detailed, a series of ballistic impact experiments have

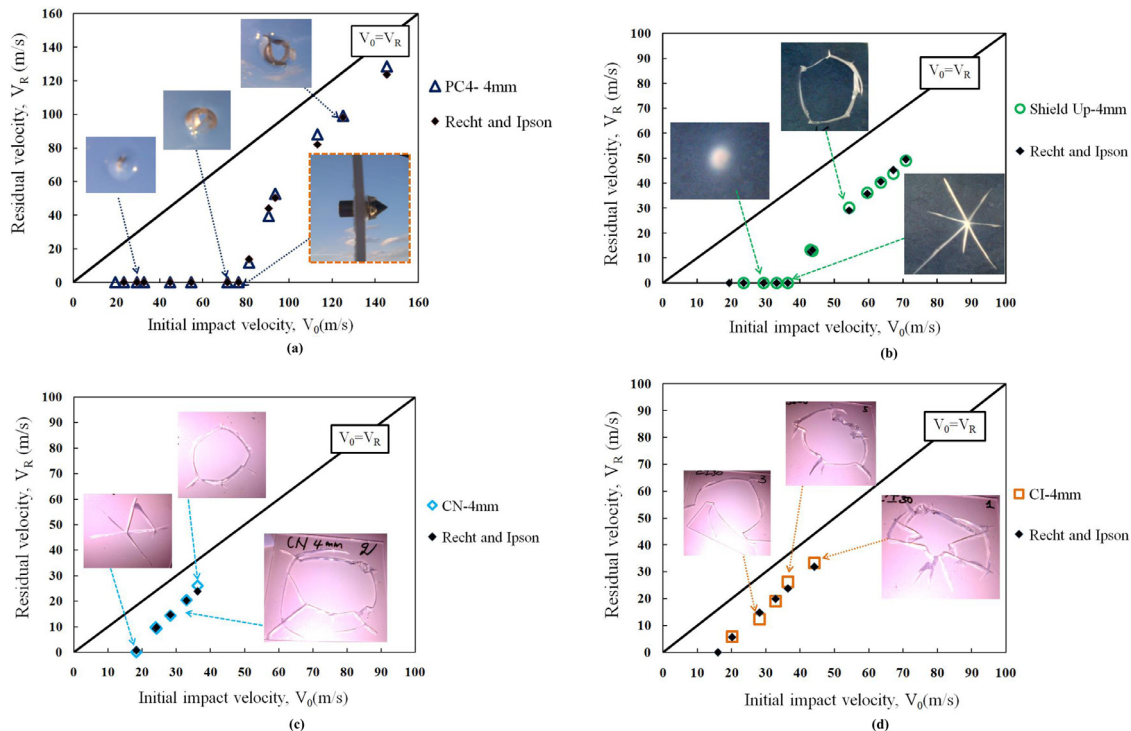


Fig. 10. Ballistic curves for all tested polymers: (a) PC, (b) Shieldup, (c) CN, (d) CI.

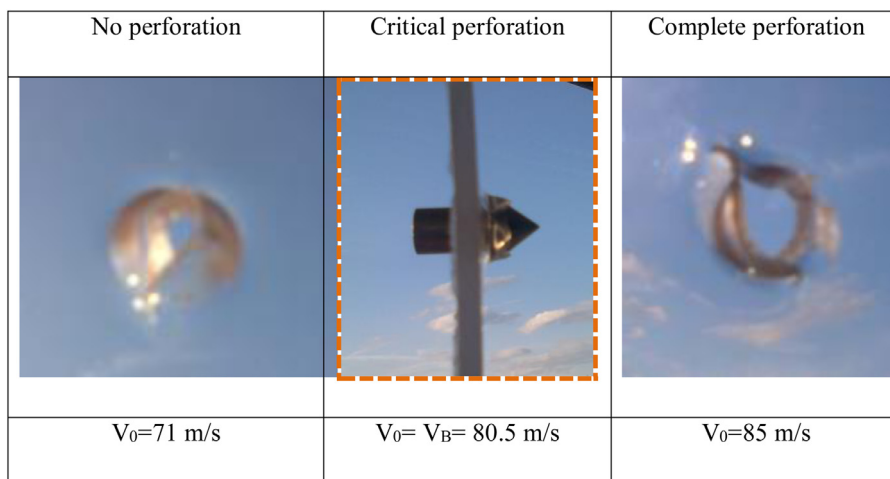


Fig. 11. Perforation phases depending on the initial impact velocity, PC-4 mm targets.

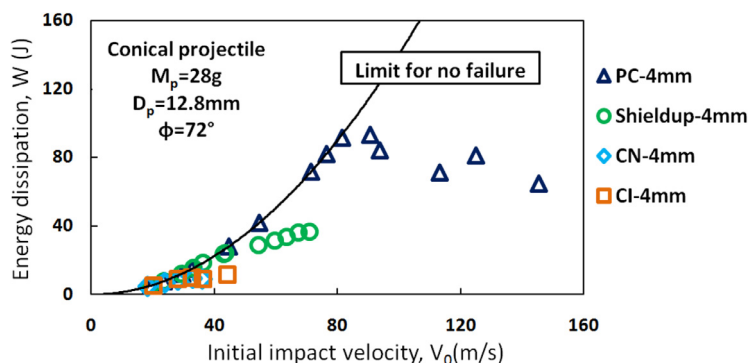


Fig. 12. Energy dissipation in 4 mm polymer targets.

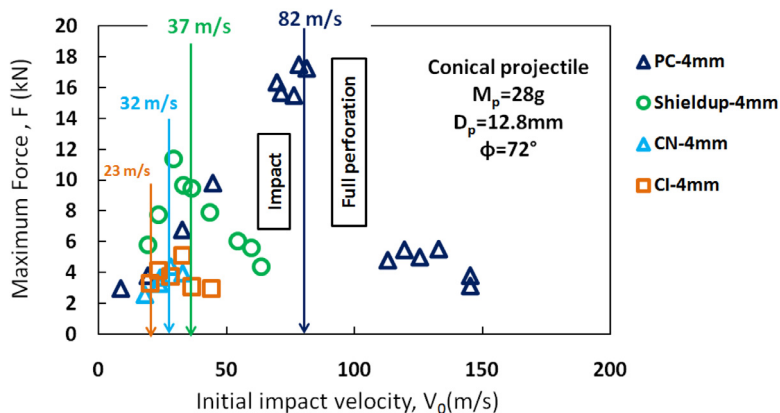


Fig. 13. Maximum forces evolution depending on the initial impact velocity, 4 mm thickness targets.

been performed with PC and Shieldup targets with an additional thickness of 10 mm and using the same conical projectile at different initial impact velocities. The ballistic curves for the 4 and 10 mm targets for each material are shown in Fig. 14.

For PC and Shieldup10 mm targets, the ballistic limits are approximately 154 m/s and 90 m/s, respectively. The ballistic curves are fitted using the Recht and Ipson model (Recht and Ipson, 1963) and the parameters of each material are mentioned in Table. 6. For the 10 mm targets, the ballistic limit increases from 80 to 154 m/s and from 38 to 90 m/s for PC and Shieldup targets, respectively. Actually, the ballistic limit of 4 mm PC targets is close to that of 10 mm Shieldup targets. We can notice that the increase is proportionally higher for Shieldup than PC.

The ratio between the two target thicknesses is 40%. For Shieldup and PC plates, it has been found that the ballistic limits ratio V_{B4mm} / V_{B10mm} is equal to 52% and 43%, respectively. Consequently, the thickness increase allows improving the material ballistic performances. For instance, the increase of the ballistic limit of Shieldup targets seems to be significant thanks to the thickness increase. For PC targets, the thickness ratio is roughly equal to the ballistic limit ratio. Ballistic impact experiments conducted on a third thickness allow to draw the dependency of the ballistic limit on the PC target thickness.

The results in terms of the energy absorbed by the plate for two thicknesses 4 and 10 mm and for each material are reported in Fig. 15. It shows that for Shieldup plates, the energy dissipation is increasing in the performed initial impact velocity range and the fracture mode is

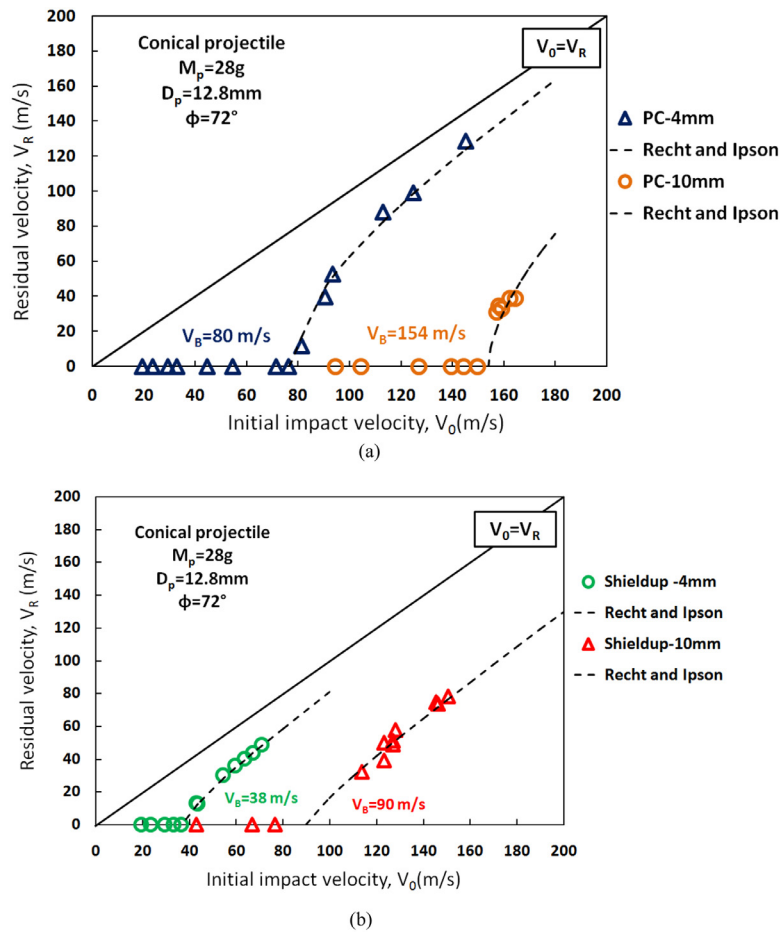


Fig. 14. Ballistic curves of PC and Shieldup, 4 and 10 mm targets: (a) PC, (b) Shieldup.

Table. 6

Recht and Ipson model (Recht and Ipson, 1963) parameters, 10 mm targets.

	PC	Shieldup
$m_p / m_p + m_{plug} (-)$	1.0	0.97
$V_B (m/s)$	154	90
$\alpha (-)$	1.65	1.2

brittle with debris projection and plugs ejection. In the PC perforation case, the target failure mode observed is defined as "complete perforation with petalling" and the energy dissipation is quasi-constant for both 4 and 10 mm target thicknesses, in the performed range of the initial impact velocities. The energy dissipation in polymer plates is strongly linked to the thickness of the target. Rusinek et al. (2008) studied the ballistic performance of thin steel plates and showed that there is a linear dependency between the energy dissipation W and the impacted target thickness during perforation process. For PC plates, the average energy dissipation ratio W_{4mm} / W_{10mm} is quasi-constant and equal to 21%. This ratio is far from the target thicknesses ratio which is equal to 40%. This shows that no relation exists between the thickness and the energy dissipation of the target during impact and perforation. During the ballistic impact tests, the highest impact velocity performed with a 28 g conical projectile is about 161 m/s. As the target mechanical behavior is strain rate dependent, higher initial impact velocities can induce a variation in the energy dissipation of the target during perforation process. This is the case of Shieldup targets, in fact and as shown in Fig. 15(a), the energy absorbed by 4 and 10 mm targets increases with the initial impact velocity. For instance, for a 10 mm Shieldup target the major part of the energy dissipation is due to plastic deformation induced by elastomeric phase. Another conclusion can be

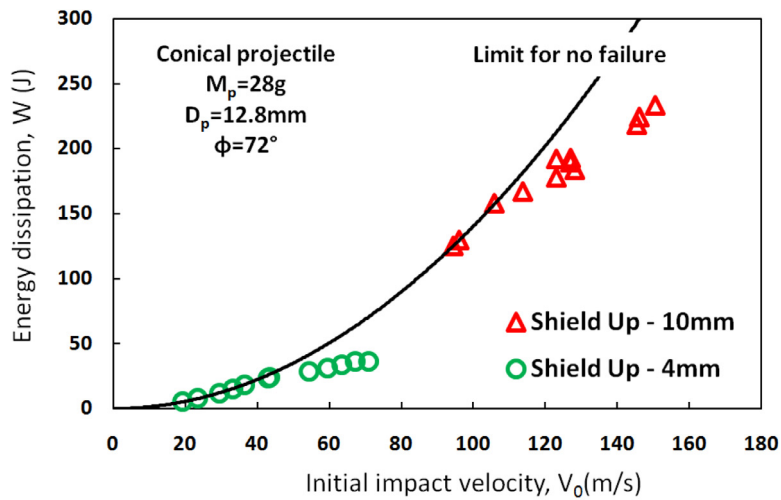
drawn, is that the plastic deformation rate of the ductile PC polymer allows one to have a good rate of energy dissipation compared to the energy dissipation in Shieldup plates: for initial impact velocity lower than 170 m/s, the energy dissipation in PC plates is about 350 J compared to less than 250 J in the brittle Shieldup material. Thus, for the same 10 mm target thickness, PC plates allow to have a gain of more than 100 J of energy dissipation compared to brittle Shieldup material.

In order to investigate the influence of the target thickness on the dynamic force measurement, impact and perforation experiments were as well carried out on 10 mm PC and Shieldup targets. Fig. 16 shows the resistance force evolution as function of the initial impact velocity for both polymers.

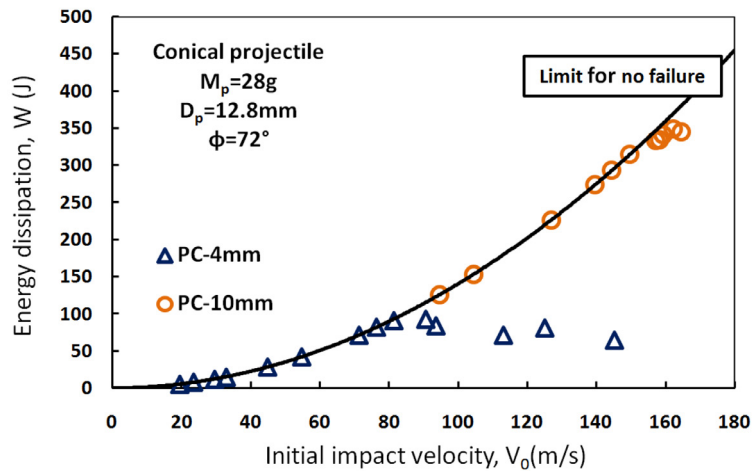
Compared to 4 mm PC targets, the dynamic force as a function of the initial impact velocity has the same trend for 10 mm targets: a linear trend for $V_0 < V_B$ and a force decrease when fracture takes place at higher initial impact velocities.

For 10 mm Shieldup targets, the measured resistance forces have a linear trend for all the explored range of initial impact velocities.

The failure patterns of the impacted targets of Shieldup and PC shown in Fig. 17 and Fig. 18, respectively are analyzed thanks to microtomography technique. For Shieldup targets, the main failure mode is crack propagation with the plastic deformation localized in impact zone of the front face of the impacted target. The front face of the Shieldup impacted target shows dark zone due to the presence of two simultaneous phenomena. Firstly, the local black small zone is due to the presence of micro cracks mainly caused by the compression strain occurring at the front face of the target during impact and perforation. Secondly, the circular grey zone surrounding the local black small zone is mainly due to the localized plastic deformation. In fact, the presence of nano rubbers copolymer blocks is responsible for the evolution of



(a)



(b)

Fig. 15. Energy dissipation of PC and Shieldup during impact, 4 and 10 mm targets: (a) Shieldup, (b) PC.

plastic deformation by cavitation mechanism.

The back face of the Shieldup impacted target shows major cracks propagation resulting from the high tension loading which was applied during the perforation process.

For PC targets, the failure mode is petalling inducing radial necking, Fig. 18. The damage mechanism is a mixture of large plastic

deformation zones and cracks within the impacted target thickness. As shown in Fig. 18, there was no crack propagation outside the impact zone. In fact, the ductile behavior of PC material could act as crack bridging factor (James et al., 2013): once the petals are formed, the cracks are entirely stopped.

For all impacted PC targets, an average number of three petals

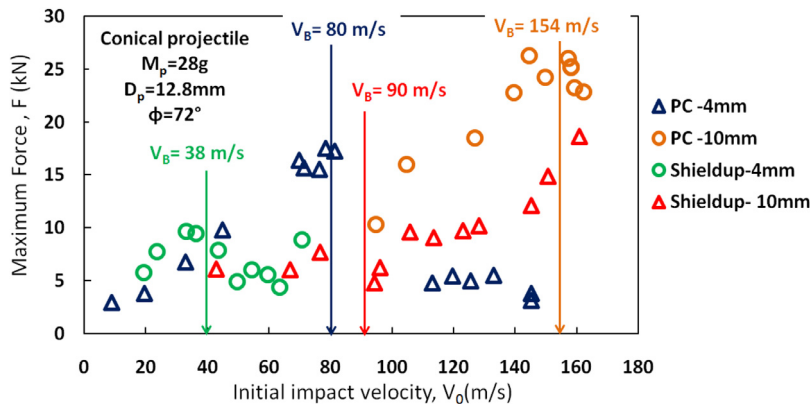


Fig. 16. Maximum forces evolution for 4 and 10 mm thickness polymers targets.

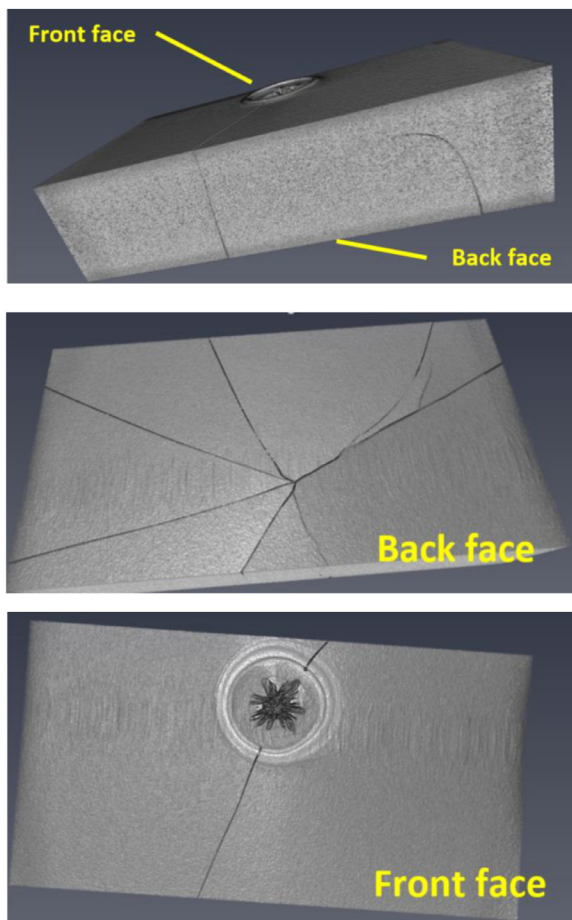


Fig. 17. Failure patterns analysis, 10 mm Shieldup target.

$N = 3$ is formed and is strongly linked to the projectile nose shape.

Compared to the Shieldup material, the ballistic performance of PC targets is better thanks to the high energy absorption. In fact, the initial kinetic energy is mainly absorbed by PC targets via different damage mechanisms such as petalling, thickness cracking and crack bridging.

3.3. Discussion

From DMA analysis, the lack of secondary or glass transition temperature variation attests that there is no change in the mobility of the main and secondary chains in PMMA phase due to nanoscale dispersed rubber presence. A decrease of almost 32.5% in the storage modulus of Shieldup was observed, compared to the pristine PMMA. This decrease is mainly due to the elastomeric phase of the nanoscale dispersed rubber in Shieldup. In fact, at room temperature the PBuA block is above its glass transition, and forms soft inclusions which enhance ductility. This point was discussed in detail by Oikonomou et al. (2015) who conducted their study on PVDF by a PMMA-based nanostructured diblock copolymer. The obtained results are in agreement with the results presently reported. The same facts were observed with the Young's modulus and the yield stress.

As for the ballistic performance of the four polymers, it has been observed that both CN and CI30 targets have very low ballistic limits compared to PC and Shieldup targets. Compared to CI and CN 4 mm targets, the ballistic limit of Shield up targets is twice higher and the ballistic limit of PC targets is 4 times higher. In addition, CN and CI30 targets are so brittle and not resistant to high impact loadings. Among the four tested polymers, PC targets present the best ballistic performance as expected.

Another conclusion can be drawn, is that the plastic deformation

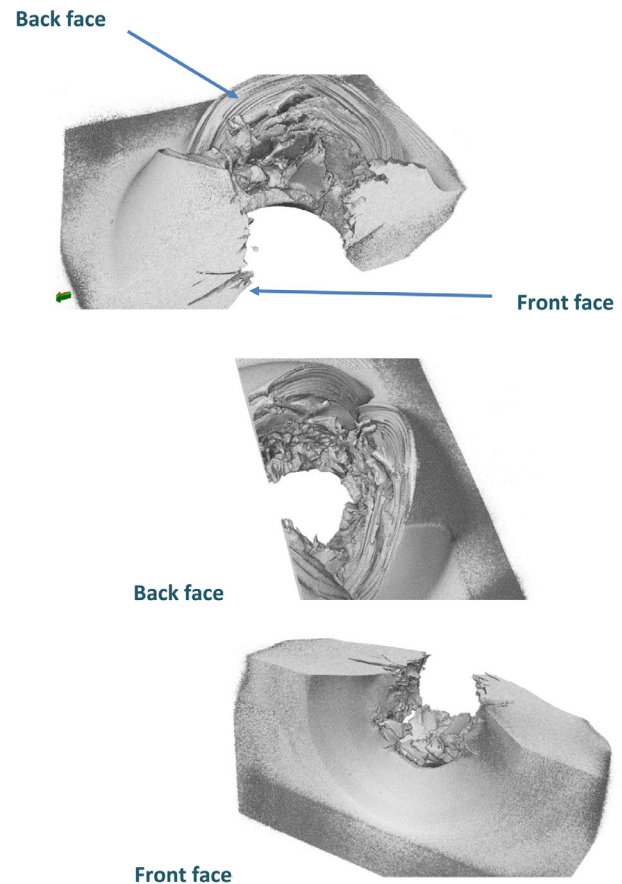


Fig. 18. Failure patterns analysis, 10 mm thickness PC target.

rate of the ductile PC polymer allows to have a good energy dissipation rate compared to the energy dissipation in Shieldup plates. In fact, for initial impact velocity lower than 170 m/s, the energy dissipation in PC plates is about 350 J compared to less than 250 J in the Shieldup material. Using 4 and 10 mm targets for both Shieldup and PC plates, it has been found that the ballistic limits ratio V_{B4mm} / V_{B10mm} is equal to 52% and 43%, respectively. For instance, the increase of the ballistic limit of Shieldup targets seems to be significant thanks to the thickness increase.

The improvement of impact properties observed with Shieldup is mainly due to the presence of the rubber phase grafted to the PMMA matrix and dispersed homogeneously at a nanoscale. This “nano-rubber” phase prevents the apparition of crazing and offers a great crack propagation resistance. In a previous study (Matadi Boumbimba et al., 2015) dealing with low velocity impact of laminate glass fiber/epoxy modified nano-rubbers, it was observed that the toughening of epoxy matrix with nano-rubbers leads to the enhancement of impact properties. On the one hand, nano-rubbers has the property to restrict the crack front and to interact within the plastic zone by suppressing coalescence of micro-cracks and voids (Bashar et al., 2013). On the other hand, nano-rubber may act as a crack bridging. Consequently, the prevalent feature for such materials is the cavitation of nano-rubber micelles under loading (Yang et al., 2009), since all plates observed after impact tests present an opaque white spot, Fig. 10(b). This cavitation can induce matrix shear banding which is highly depending on the impacted target thickness. Besides the PC, numerous studies in the literature showed that to improve the impact performance of PMMA, the classical method of blending or copolymerization with rubber is used, although this leads to a decrease of both stiffness and strength (Wu, 1985; Xu et al., 2015). In the case of EVA/PMMA, some authors have highlighted an increase of the impact strength of about four times

with the addition of 10 wt% of EVA rubber particles. According to the work of Wu (1985) the EVA rubber particle can toughen the PMMA by changing the main fracture mechanism from crazing to shear yielding. In the present work, the impact resistance was enhanced by adding a reactive acrylic rubber to the PMMA resin. Changing the polymer targets from impact PMMA CI or Pure PMMA CN to Shieldup allows obtaining an increase of about 400% in the maximum resistance force and more than 200% in the ballistic limit.

Despite the fact that Shieldup has lower impact properties than that of PC, it remains significantly tougher than impact PMMA and other PMMA nano-composites. Furthermore, this improvement ensures the conservation of the other desirable physical properties of PMMA, such as optical transparency, UV resistance, thermal stability and glass transition temperature as well as a relative non-drastring decrease of elastic modulus.

4. Conclusion

Mechanical behavior of Altuglas®ShieldUp material, an innovative Nanostructured PMMA mechanically reinforced by the presence of a special acrylic rubber grafted to the PMMA matrix and dispersed at a nanoscale, has been studied over a large range of strain rates and temperatures. The dynamic mechanical analysis shows that Shieldup has the same glass transition temperature as the Pure PMMA, even if its storage modulus is lower. Compression tests, performed on a large range of temperatures and strain rates, reveal that both materials are very sensitive to strain rate and temperature. The Shieldup exhibits a lower Young's modulus and yield stress when comparing to Pure PMMA. Especially at high strain rates, the compression tests results show that the presence of nano-rubber leads to the development of a perfectly plastic behavior after yield stress occurrence, which is a consequence of plasticizer role played by nano-rubber.

The constitutive relation used to describe the elasto-visco plastic behavior of both Pure PMMA and Shieldup allow having a good agreement with experimental data, essentially for low strain rates. In case of dynamic loadings and for large plastic deformations, the Shieldup behavior changes from elasto-visco plastic to perfect plastic. This is due to the fact that the fracture which takes place at high strain rate and large deformation was not taken into account in the constitutive relation. For this reason, a modified version of the aforementioned constitutive relation will be elaborated in future works.

Compared to impact PMMA (PMMA reinforced by core-shell rubber particles), the impact and perforation experiments show that PC and Shieldup targets have better ballistic performances in terms of energy dissipation, ballistic limit and dynamic force measurement. It has been proved that increasing the Shieldup target thickness from 4 and 10 mm allow increasing the ballistic limit with 52%. In fact, the 10 mm Shieldup targets have higher ballistic limit than that of 4 mm PC targets. Compared to PC, the ballistic limit of Shieldup increases more rapidly when increasing the thickness.

In order to have a better understanding of the ballistic performances of the aforementioned polymers, a 3D numerical model has been built to estimate the residual velocity as well as the resistance force and the failure patterns of the targets. This numerical study including a coupling of the original elasto-viscoplastic and the modified Matadi et al. constitutive relations to a suitable fracture and damage criterion will be presented and discussed with much more details, in a forthcoming paper.

Acknowledgment

The authors are highly thankful to Dr. J. M. Boutillier from ARKEMA Group, France for his valuable contribution in providing the necessary specimens and targets, to Mr. D. Meziani for his valuable help in the microtomography analysis and to Mr. R. Bernier for his technical help in the impact experiments.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.mechmat.2018.03.011.

References

- Anon., 2005. Arkema launches Nanostrength for advanced composite materials. *Addit. Polym.* 3. [http://dx.doi.org/10.1016/S0306-3747\(05\)70387-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0306-3747(05)70387-0).
- Antoine, G.O., Batra, R.C., 2014. Low speed impact of laminated poly-methylmethacrylate/adhesive/polycarbonate plates. *Compos. Struct.* 116, 193–210.
- Appleby-Thomas, G.J., Hazell, P.J., Cleave, R., 2012. Penetration mechanisms in glass laminate/resin structures. *Mater. Des.* 34, 541–551.
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., 1993a. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining. *Int. J. Plast.* 9, 697–720.
- Arruda, E.M., Boyce, M.C., 1993b. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J. Mech. Phys. Solids* 41, 389–412.
- Bagheri, R., Pearson, R.A., 1996. Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: 1. Microvoid toughening. *Polymer* 37, 4529–4538.
- Bakshi, S.R., Singh, V., Graham McCartney, D., Seal, S., Agarwal, A., 2008. Deformation and damage mechanisms of multiwalled carbon nanotubes under high-velocity impact. *Scr. Mater.* 59, 499–502.
- Ball, A., 1997. The low velocity impact behaviour of glass-polymer laminated plates. *J. Phys. IV France* 07 C3-921-C923-926.
- Baniassadi, M., Laachachi, A., Hassouna, F., Addiego, F., Muller, R., Garmestani, H., Ahzi, S., Toniazio, V., Ruch, D., 2011. Mechanical and thermal behavior of nanoclay based polymer nanocomposites using statistical homogenization approach. *Compos. Sci. Technol.* 71, 1930–1935.
- Basara, C., Yilmazer, U., Bayram, G., 2005. Synthesis and characterization of epoxy based nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1081–1086.
- Bashar, M.T., Sundararaj, U., Mertiny, P., 2013. Mode-I interlaminar fracture behaviour of nanoparticle modified epoxy/basalt fibre-reinforced laminates. *Polym. Test.* 32, 402–412.
- Boumbimba, R.M., Ahzi, S., Bahlouli, N., Ruch, D., Gracio, J., 2011. Dynamic mechanical properties of PMMA/Organoclay nanocomposite: experiments and modeling. *J. Eng. Mater. Technol.* 133 030908-030908.
- Boumbimba, R.M., Wang, K., Hablot, E., Bahlouli, N., Ahzi, S., Avérous, L., 2016. Renewable biocomposites based on cellulose fibers and dimer fatty acid polyamide: experiments and modeling of the stress-strain behavior. *Polym. Eng. Sci. n/a-n/a*.
- Boumbimba, R.M., Wang, K., Hablot, E., Bahlouli, N., Ahzi, S., Avérous, L., 2017. Renewable biocomposites based on cellulose fibers and dimer fatty acid polyamide: experiments and modeling of the stress-strain behavior. *Polym. Eng. Sci.* 57, 95–104.
- Gerard, P., Couvreur, L., Magnet, S., Ness, J., Schmidt, S., 2009. Controlled architecture polymers at arkema: synthesis, morphology and properties of all-acrylic block copolymers, controlled/living radical polymerization: progress in RAFT, DT, NMP & OMRP. *Am. Chem. Soc.* 361–373.
- Goyat, M.S., Ray, S., Ghosh, P.K., 2011. Innovative application of ultrasonic mixing to produce homogeneously mixed nanoparticulate-epoxy composite of improved physical properties. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 42, 1421–1431.
- Hourston, D.J., Lane, J.M., 1992. The toughening of epoxy resins with thermoplastics: 1. Trifunctional epoxy resin-polyetherimide blends. *Polymer* 33, 1379–1383.
- Hsieh, A.J., Song, J.W., 2001. Measurements of ballistic impact response of novel coextruded PC/PMMA multilayered-composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 20, 239–254.
- James, M.N., Lu, Y., Christopher, C.J., Patterson, E.A., 2013. Crack path support for deformation mechanisms in fatigue of polycarbonate. *Eng. Fract. Mech.* 108, 89–97.
- Jin, T., Zhou, Z., Liu, Z., Xiao, G., Yuan, G., Shu, X., 2015. Sensitivity of PMMA nanoindentation measurements to strain rate. *J. Appl. Polym. Sci.* 132.
- Kpenyigba, K.M., Jankowiak, T., Rusinek, A., Pesci, R., 2013. Influence of projectile shape on dynamic behavior of steel sheet subjected to impact and perforation. *Thin-Walled Struct.* 65, 93–104.
- Lalande, L., Plummer, C.J.G., Manson, J.-A.E., Gérard, P., 2006. Microdeformation mechanisms in rubber toughened PMMA and PMMA-based copolymers. *Eng. Fract. Mech.* 73, 2413–2426.
- Liu, L., Wagner, H.D., 2005. Rubbery and glassy epoxy resins reinforced with carbon nanotubes. *Compos. Sci. Technol.* 65, 1861–1868.
- Matadi Boumbimba, R., Bouquey, M., Muller, R., Jourdainne, L., Triki, B., Hébraud, P., Pfeiffer, P., 2012a. Dispersion and morphology of polypropylene nanocomposites: characterization based on a compact and flexible optical sensor. *Polym. Test.* 31, 800–809.
- Matadi Boumbimba, R., Coulibaly, M., Peng, Y., Nouglo, E.K., Wang, K., Gerard, P., 2018. Investigation of the impact response of PMMA-based nano-rubbers under various temperatures. *J. Polym. Res.* 25, 76.
- Matadi Boumbimba, R., Froustey, C., Viot, P., Gerard, P., 2015. Low velocity impact response and damage of laminate composite glass fibre/epoxy based tri-block copolymer. *Compos. Part B: Eng.* 76, 332–342.
- Matadi Boumbimba, R., Froustey, C., Viot, P., Olive, J.M., Léonardi, F., Gerard, P., Inoubli, R., 2014. Preparation and mechanical characterisation of laminate composites made of glass fibre/epoxy resin filled with tri block copolymers. *Compos. Struct.* 116, 414–422.
- Matadi Boumbimba, R., Wang, K., Bahlouli, N., Ahzi, S., Rémond, Y., Addiego, F., 2012b. Experimental investigation and micromechanical modeling of high strain rate compressive yield stress of a melt mixing polypropylene organoclay nanocomposites. *Mech. Mater.* 52, 58–68.
- Oikonomou, E.K., Tencé-Girault, S., Gérard, P., Norvez, S., 2015. Swelling of semi-

- crystalline PVDF by a PMMA-based nanostructured diblock copolymer: Morphology and mechanical properties. *Polymer* 76, 89–97.
- Patel, P., Hsieh, A., Gilde, G.A., 2006. Improved low-cost multi-hit transparent armor. In: Conference paper. 29.
- Recht, R.F., Ipson, T.W., 1963. Ballistic perforation dynamics. *J. Appl. Mech.* 30, 384–390.
- Richeton, J., Ahzi, S., Daridon, L., Rémond, Y., 2005. A formulation of the cooperative model for the yield stress of amorphous polymers for a wide range of strain rates and temperatures. *Polymer* 46, 6035–6043.
- Richeton, J., Ahzi, S., Vecchio, K.S., Jiang, F.C., Makradi, A., 2007. Modeling and validation of the large deformation inelastic response of amorphous polymers over a wide range of temperatures and strain rates. *Int. J. Solids Struct.* 44, 7938–7954.
- Rubin, A., Rébutin, N., Gérard, P., Gauthier, C., 2014. Mechanical properties of a rubber-reinforced block copolymer PMMA: Effect of the nanostructuration on tribological performances. *Mater. Lett.* 135, 184–187.
- Rusinek, A., Rodríguez-Martínez, J.A., Arias, A., Klepaczko, J.R., López-Puente, J., 2008. Influence of conical projectile diameter on perpendicular impact of thin steel plate. *Eng. Fract. Mech.* 75, 2946–2967.
- Satapathy, S., Bless, S., 2000. Deep punching PMMA. *Exp. Mech.* 40, 31–37.
- Schirrer, R., 2001. Section 6.12 - Damage Mechanisms in Amorphous Glassy Polymers: Crazing. In: Lemaitre, J. (Ed.), *Handbook of Materials Behavior Models*. Academic Press, Burlington, pp. 488–499.
- Stenzler, J.S., Goulbourne, N.C., 2011. The effect of polyacrylate microstructure on the impact response of PMMA/PC multi-laminates. *Int. J. Impact Eng.* 38, 567–576.
- Toqueboeuf, W., Mortaigne, B., Cottenot, C., 1997. Dynamic behaviour of polycarbonate/polyurethane multi-layer for transparent armor. *J. Phys. IV France* 07 C3-499-C493-504.
- Tran, T.A., Leonardi, F., Bourrigaud, S., Gerard, P., Derail, C., 2008. All acrylic block copolymers based on poly (methyl methacrylate) and poly (butyl acrylate). A link between the physico-chemical properties and the mechanical behaviour on impact tests. *Polym. Test.* 27, 945–950.
- van der Sanden, M.C.M., de Kok, J.M.M., Meijer, H.E.H., 1994. Deformation and toughness of polymeric systems: 7. Influence of dispersed rubbery phase. *Polymer* 35, 2995–3004.
- Varela-Rizo, H., Weisenberger, M., Bortz, D.R., Martin-Gullon, I., 2010. Fracture toughness and creep performance of PMMA composites containing micro and nanosized carbon filaments. *Compos. Sci. Technol.* 70, 1189–1195.
- Voyiadjis, G.Z., Malekmotiei, L., Samadi-Dooki, A., 2018. Indentation size effect in amorphous polymers based on shear transformation mediated plasticity. *Polymer* 137, 72–81.
- Walley, S.M., Field, J.E., Blair, P.W., Milford, A.J., 2004. The effect of temperature on the impact behaviour of glass/polycarbonate laminates. *Int. J. Impact Eng.* 30, 31–53.
- Wu, S., 1985. Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer* 26, 1855–1863.
- Xu, Y., Lu, H., Gao, T., Zhang, W., 2015. Predicting the low-velocity impact behavior of polycarbonate: Influence of thermal history during injection molding. *Int. J. Impact Eng.* 86, 265–273.
- Yang, X., Yi, F., Xin, Z., Zheng, S., 2009. Morphology and mechanical properties of nanostructured blends of epoxy resin with poly(ϵ -caprolactone)-block-poly(butadiene-co-acrylonitrile)-block-poly(ϵ -caprolactone) triblock copolymer. *Polymer* 50, 4089–4100.
- Zhong, W.Z., Mbarek, I.A., Rusinek, A., Bernier, R., Jankowiak, T., Sutter, G., 2016. Development of an experimental set-up for dynamic force measurements during impact and perforation, coupling to numerical simulations. *Int. J. Impact Eng.* 91, 102–115.

Novel Rigid Polyisocyanurate Foams from Synthesized Biobased Polyester Polyol with Enhanced Properties

Pierre Furtwengler,[†] Rodrigue Matadi Boumbimba,[‡] Alexandru Sarbu,[§] and Luc Avérous^{*,†,§}

[†]BioTeam/ICPEES-ECPM, UMR CNRS 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, Cedex 2, France

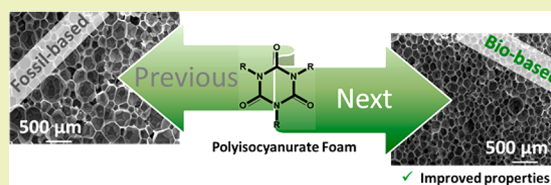
[‡]LEM3, UMR CNRS 7239, Université de Lorraine, 7 rue Félix Savart - BP 15082, 57013 Metz, Cedex 03, France

[§]Soprema, 14 rue de Saint-Nazaire, 67025 Strasbourg, Cedex 1, France

Supporting Information

ABSTRACT: Novel rigid polyisocyanurate foams (PIR) produced from different polyesters polyols, such as a conventional fossil-based polyester polyol (as a reference) and a synthesized sorbitol-based polyester polyol, have been fully investigated. PIR foams were prepared by gradual substitution of the fossil-based polyester polyol by the biobased polyester polyol until a full substitution with adapted conditions. The foaming reactive process was monitored continuously to evaluate the impact of the temperature, the isocyanate trimerization, and the biobased polyester polyol on the foaming rate. The different foams were fully characterized and compared. Foams with 25 wt % of biobased polyester polyol show an impressive increase of 96% and 142% of their respective longitudinal and transversal Young's modulus compared to the equivalent fossil-based reference. Mechanical properties of such foams are linked to their morphologies as they presented significant smaller cell sizes compared to the reference for a similar apparent density (30 kg/m³). The foams thermal conductivity, degradation, and flammability were also studied. Partially biobased foams show remarkable thermal conductivities until 22 mW/m K, whereas conventional values of equivalent fossil-based foams range from 23 to 30 mW/m K. Foams prepared with fully and potentially biobased polyol present the highest thermal resistance.

KEYWORDS: Sorbitol-based polyol, Rigid polyisocyanurate foams, Closed cell foams, Thermal analysis, Mechanical properties



INTRODUCTION

Polyurethanes (PU) present versatile thermoplastic and thermoset architectures which are widely used in a large range of applications based on foams, membranes, coatings for automobiles, furniture, construction, footwear, and acoustic and thermal insulation. PU are at the sixth rank among polymers based on their worldwide production, with a market of, for example, around \$50 billion in 2016.^{1–3}

Nowadays, the PU industry is strongly dependent on fossil-based components such as polyether polyols obtained by alkoxylation⁴ or isocyanates, which are historically made from phosgene or diphosgene chemistry.^{5–7} According to various legislations, especially the Kyoto Protocol,^{8,9} it is now mandatory to reduce greenhouse gas emissions. This reduction can be brought by improvement in the building insulation.¹⁰ Foams, based on closed cell materials, are performance insulation solutions.

Four main types of polymer-based foams are currently used in building insulation: polyurethane-based foams (PUF), extruded expanded polystyrene (XPS), molded expanded polystyrene (EPS), and phenolic foams (PF), according to the ISO 10456 standard. They present a thermal conductivity from 20 (mainly for PF) to 30 mW/m K, and PUF and PF outperform other foams such as XPS or EPS (30–45 mW/m K).¹¹

Taking a closer look at the chemical structure of PUF, two types of architectures can be obtained with polyurethane (PU) and polyisocyanurate (PIR). PU foams are based on the polyaddition of polyfunctional polyols and polyisocyanate to obtain thermoset architectures. PIR foams are based on the trimerization of diisocyanates at high temperature into isocyanurate rings¹² (Figure 1) in the presence of specific catalysts.¹³ The isocyanate/hydroxyl groups ratio is around 3:1. At the same time that the isocyanurate rings are formed, a part of the polyol naturally reacts with the polyisocyanate, generating a hybrid polyurethane/polyisocyanurate system for the PIR foams. Then, the PIR structure is obtained by polyaddition between these rings and the polyols giving a high cross-linking density.

At a certain point, the high cross-link density of the PIR foams could constitute their main drawback since it could induce fragility.¹⁴ However, the PIR friability is largely balanced by their improved properties compared to a more conventional PU foam due to their higher thermal and fire resistances.¹⁵ The thermal stability of isocyanurate groups varies from 365 to 500 °C¹⁴ compared to 120 to 250 °C¹⁶ for the urethane, according to their chemical environment. That is why PIR are now seen

Received: January 24, 2018

Revised: March 28, 2018

Published: March 28, 2018

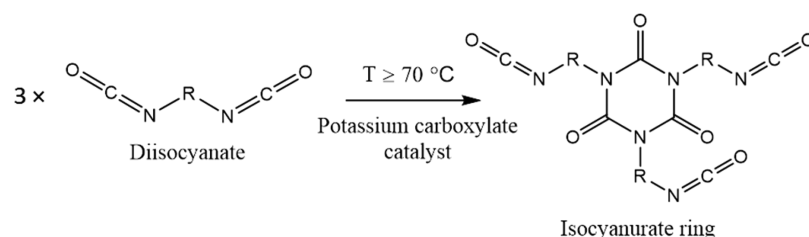


Figure 1. Diisocyanate trimerization in the presence of a potassium carboxylate catalyst.

Table 1. Comparison of Fossil-Based and BASAB Polyol Properties

Polyester polyol	Hydroxyl value (mg KOH/g)	Acid value (mg KOH/g)	Viscosity (25 °C, mPa s)	Water content (% wt)	Functionality		Surface tension (mN/m)
					Primary hydroxyl	Secondary hydroxyl	
Fossil-based polyol	230–250	1.9–2.5	4000	0.15	2	0	33.6 ± 0.9
BASAB	500	1.6	14,000	Lower than 0.01	2	4	40.0 ± 0.8

as attractive to fulfill the latest requirements in building insulation. However, we have noticed that only a few researches have been carried out on partially biobased PIR. Only very recently, rapeseed oil, crude glycerol, castor oil, microalgae, and tannin-based polyols were reported in the fabrication of partially biobased PIR foams.^{17–20}

PIR foam properties are mainly related to their morphologies and structures, which are linked to their thermal conductivities and mechanical behavior. It is well established that thermal properties of foamed materials are mainly dependent of the closed cell content, the morphology, and the entrapped gases.²¹ The literature shows a lot of examples of the relationships between mechanical properties and densities for a large range of polymer foams.^{22,23} However, such studies are rather rare with PIR systems. The mechanical properties of PIR foams have not been deeply investigated. Andersons et al.²⁴ worked on partially biobased, low apparent density, and closed cell PIR foams. They studied the anisotropy of the foams stiffness and strength. They showed that the ratios of Young's moduli and strength according to the rise and transverse directions were around 3 and 1.4, respectively.

The aim of this study was to fully investigate novel partially biobased PIR foams prepared with a synthesized sorbitol-based polyester polyol vs a conventional fossil-based polyester polyol used as a reference. Different foams were produced by gradual replacement of the fossil-based polyester polyol with the biobased polyol until a full substitution occurred. The impact of the addition of a biobased polyester polyol was then investigated on the foaming process and reactivity. The foaming behavior, the foam parameters, the thermal degradation, and the fire resistance were studied and compared in connection with the formulation. The study of the mechanical behavior has been particularly focused in this study. Shore hardness and quasistatic compression tests, in both transversal and longitudinal directions toward the foam rising direction, were performed. Results were correlated with cell morphology, apparent density, and the ratio of closed cells determined by scanning electron microscopy. Moreover, the thermal conductivities of all foams were investigated and compared.

MATERIALS AND METHODS

The polyisocyanate was polymeric 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (named as pMDI, Ongronat 2500 from BorsodChem). Various catalysts such as N,N-dimethylcyclohexylamine (named as DMCHA

from BorsodChem), 1,3,5-tris(3-[dimethylamino]propyl)-hexahydro-s-triazine (named as triazine, Tegoamin C41 from Evonik), potassium propionate (named as KP, Struksilon KPROP14 from Schill+Seilacher GmbH, Germany), bis(2-dimethylaminoethyl)ether (named as BDMAEE, trade name Lupragen N205 from BASF), and 15% wt. potassium 2-ethylhexanoate solution (named as KE, trade name K-ZERO 3000 from Momentive) were used. The flame retardant was tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP from Shekoy Chemicals Europe). The surfactant was polyether polysiloxane based (named as PEPS, TEGOSTAB B84501 from Evonik). Ethylene glycol (EG) was obtained from Alfa Aesar (purity 99%). Isopentane from Inventec was used as physical blowing agent. All these chemicals were used as received without further purification.

The fossil polyol was an aromatic polyester polyol obtained from phthalic anhydride (STEPANPOL PS-2412, from Stepan). This polyol was used as a conventional reference and further referred to as the fossil-based polyol. The biobased polyester polyol (BASAB) was synthesized from sorbitol according to a multistep protocol previously described.²⁵ Briefly, BASAB polyester polyol results from a two-step esterification between sorbitol, adipic acid, and 1,4-butanediol (1,4 BDO). The first step is based on the reaction of one molar equivalent of sorbitol with two molar equivalents of adipic acid. The second step consists of the addition of one molar equivalent of 1,4 BDO with respect to the residual carboxylic groups. The reaction was performed in bulk without a catalyst at 150 °C in agreement with green chemistry principles. This specific process results in a linear polyester polyol. The main properties of both polyols are compared in Table 1.

Preparation of PIR Foams. The isocyanate/hydroxyl molar ratio (NCO/OH) was kept at 3.2 in all PIR formulations. To determinate the isocyanate quantity, all reactive hydroxyl groups are taken into account, i.e., polyols, water, and some solvents used in the catalysts composition. A blend containing polyols, catalysts, surfactant (PEPS), flame retardant (TCPP), blowing agent (isopentane), and water was prepared. In each formulation (Table 2), water, TCPP, and surfactants were kept constant at 0.9, 15, and 2.5 parts by weight (pbw), respectively. The total amount of polyol was kept at 100 pbw. Based on the ideal gas law, the total volume of blowing agent was kept constant in respect to the total amount of foaming material. The mixture was mechanically stirred at 7500 rpm for 3 min before incorporation of the blowing agent. Then, the liquid blowing agent was added and stirred with a progressive speed increased up to 5000 rpm to limit liquid splattered. This mixing step was conduct until obtaining a fine white emulsion with the incorporation of the blowing agent. The temperatures of the different components were adjusted to 20 °C. Then, the right amount of polyisocyanate was quickly added with a syringe into the emulsion. The whole reactive mix was vigorously stirred for 5 s at 7500 rpm. Then, the foam rose freely in a 250 mL disposable beaker at room temperature (controlled at 20 °C) or in a Foamate device. The main characteristic reaction times, i.e., cream time

Table 2. Detailed Formulations for Elaboration of PIR Foams

Molar ratio	NCO/OH	REF	PU-90/10/0-KE	PU-75/25/0-KE	PU-65/35/0-KE	PU-55/45/0-KE	PU-45/55/0-KE	PU-35/65/0-KE	PU-0/85/15-KE	PU-0/85/15-KP
		3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
Polyol (pbw)	Fossil-based polyol	100	90	75	65	55	45	35	0	0
	BASAB	0	10	25	35	45	55	65	85	85
	EG	0	0	0	0	0	0	0	15	15
Catalyst (% wt)	KE	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.17	0
	Triazine	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.21	0.11
	BDMAEE	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.08	0.22
	KP	0	0	0	0	0	0	0	0	0.97
Surfactant (pbw)	PEPS	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Flame retardant (pbw)	TCPP	15	15	15	15	15	15	15	15	15
Blowing agent (pbw)	Water	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
	Isopentane	22	23	25	27	29	29	32	42	44
	Total blowing agent content in respect to the total foam composition (%)	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
Characteristic times	Cream time (s)	10	11	13	14	15	17	19	12	11
	Gel time (s)	60	62	60	60	63	74	76	134	82
	Tack-free time (s)	148	102	75	73	75	90	100	166	120
Foaming parameters	Start of polyisocyanates trimerization (s)	75	70	75	88	96	141	181	78	83
	Temperature of trimerization start (°C)	76	70	64	77	70	77	71	74	70

(time at which the foam preparation color changes and starts to expand linked to the initiation of the isocyanate/water reactions), gel time (time related to the polymer network formation), and tack-free time (time to cure the foam surface) were recorded. Before further analysis, the foam samples were kept at room temperature for three days to obtain a full structural and dimensional stability without withdrawal.

Some foams were prepared with a partial substitution of the fossil-based polyester polyol by the BASAB polyol. Substitution ratios were from 0 (reference, REF) to 65 wt %. PIR foams were labeled according to fossil-based polyol (wt %)/BASAB (wt %)/EG (wt %) ratio as REF, PU-90/10/0-KE, PU-75/25/0-KE, PU-65/35/0-KE, PU-55/45/0-KE, PU-45/55/0-KE, and PU-35/65/0-KE. However, fully (potentially) biobased polyol foams were labeled PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP. Detailed formulations are presented in Table 2.

Characterizations. Foam temperatures, expansion heights, rates, and apparent density were recorded using a Foamate FPM 150 from Messtechnik GmbH (Germany) equipped with cylindrical recipients, 180 mm height, 150 mm in diameter, an ultrasonic probe LR 2–40 PFT recording foaming heights, a NiCr/Ni type K thermocouple, and a pressure sensor FPM 150. The data were recorded and analyzed with a specific software.

Foam cell morphology was observed with a Jeol JSM-IT100 from Jeol (Japan) emission scanning electron microscope (SEM). Cubic foam samples were cut with a microtome blade and were analyzed in two characteristic orientations: parallel and perpendicular to the foam rise direction. Using ImageJ software (Open source processing program), the cell average size was measured as the cell anisotropy coefficient defined by eq 1.²⁴

$$R = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{D_F^{\max}}{D_F^{\min}} \quad (1)$$

where D_F^{\max} and D_F^{\min} are maximum and minimum cell Feret diameters, and n is the number of measured cells for a given sample.

Closed cell content was determined using an Ultracyc 1200e from Quantachrome Instruments (USA) based on the technique of gas expansion (Boyle's law). Cubic foam samples (around 25 mm × 25 mm × 25 mm) were cut for the first measurement then the sample was sectioned once more into eight pieces, and the measurement was run again. The second run corrects the content of closed cells based on closed cells which were damaged due to the sample cutting. Measurements were performed according to EN ISO4590 and ASTM 6226 techniques.

Infrared spectroscopy was performed with a Fourier-transform infrared spectrometer Nicolet 380 from Thermo Scientific (USA) used in reflection mode equipped with an ATR diamond module (FTIR-ATR). An atmospheric background was collected before each sample analysis (64 scans, resolution 4 cm⁻¹). All spectra were normalized on the C–H stretching peak at 2950 cm⁻¹.

Thermogravimetric analyses (TGA) were performed using a TA Instrument Hi-Res TGA Q5000 from TA Instruments (USA) under reconstituted air (flow rate 25 mL/min). Samples of 1–3 mg were heated from room temperature to 700 °C (10 °C/min). The main characteristic degradation temperatures are those of the maximum of the weight loss derivative curve (DTG) ($T_{\text{deg,max}}$) and the characteristic temperatures at which 50% ($T_{\text{deg}50\%}$) and 100% ($T_{\text{deg}100\%}$) weight losses were reported.

Foam fire resistance was evaluated according to the EN ISO 11925-2 standard method. This flammability test consists of a small direct flame (20 mm high) exposure of plane foam samples for 15 s. This flammability test is evaluated by measuring of the maximum flame propagation on the plane surface of the foam. The test result is positive if the flame propagation stops before reaching 15 cm high on the foam sample.

The quasistatic compression tests were carried out with an E1000 compression testing machine from Instron (USA), equipped by load sensor of 1 kN, at room temperature and at a constant strain rate of 2.5 mm/min. The cubic samples used for compression tests have dimensions of 25 mm × 25 mm × 25 mm. Samples were tested in the

longitudinal direction (corresponding to the rise expansion) and in the transversal direction. The Young's modulus was defined as the slope of stress–strain curves in the elastic region and the yield stress as the first maximum of the stress–strain curve.

Thermal conductivity was measured from the conduction of heat flux. Typically, the setup consists of a heating element with two thermocouples to determine the temperatures on the front and back faces from DeltaLab SMT (France). The device is also equipped with sensors dedicated to the measurement of the heating time and the cycle time. The heat and cycle times are used to correct the maximum conduction heat flux, which is necessary for the determination of the thermal conductivity coefficient, by the means of the Fourier law, used in steady state thermal conduction. Plates of different materials, with dimensions of 300 mm × 400 mm × 3 mm, have been used for the determination of the thermal conductivity coefficient.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Study of Compatibility between Polyols. The Hansen solubility parameters for both polyols were determined according to a previously reported protocol²⁶ (briefly described in the Supporting Information) by qualitatively measuring their dissolutions in 14 well-known solvents (detailed in Table S1).

Prior to any substituted foam formulation, the compatibility of both polyols was investigated. Figure 2 shows the predicted

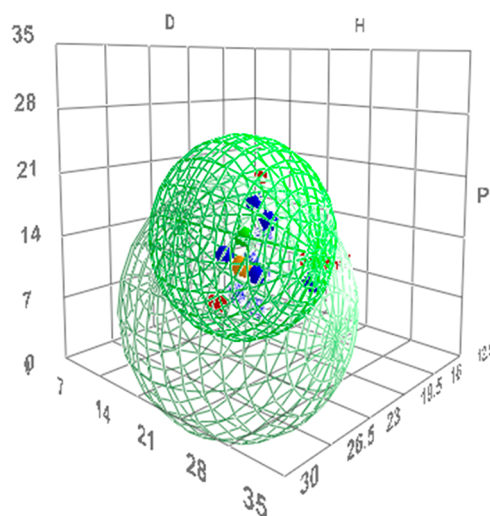


Figure 2. HSPiP-modeled solubility spheres of fossil-based (green wire frame sphere) and BASAB (gray wire frame sphere) polyol based on Hansen solubility parameters.

solubility spheres of both polyols according to the three parameters determined by Hansen with (i) the dispersion parameters (δ_d), (ii) the polar parameters (δ_p), and (iii) the hydrogen bonding parameters (δ_h). It clearly appears that both spheres are largely overlapped. The sphere centers are separated by a distance inferior to their respective radius. From these observations, we can assume that both polyols are compatible and should undergo a stable emulsion preparation prior to foaming.

PIR Foam Reaction Times and Kinetics. The fossil-based PIR foam reference (REF) exhibits short reaction times, as presented in Table 2. Recorded characteristic times for REF were 10, 60, and 148 s for the cream, gel, and tack-free times, respectively. The PIR foam presents a typical collar (Figure S2a) due to the second expansion step induced by the isocyanate trimerization. This second step is also visible on Foamate measurements, presented in Figure 3b. The foam

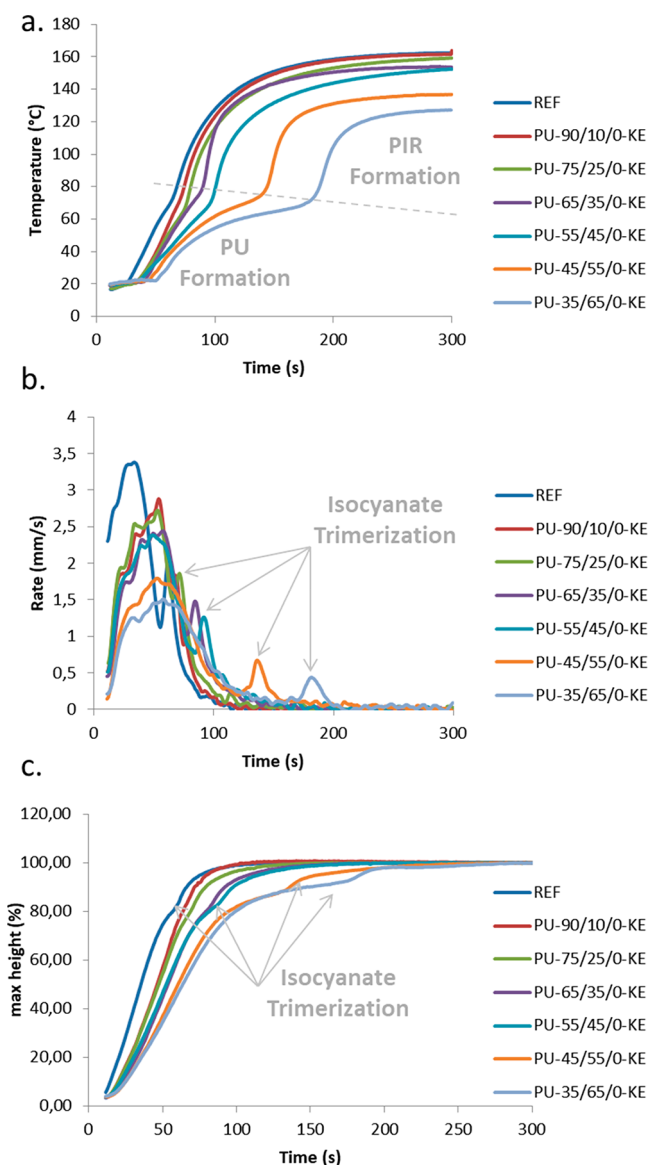


Figure 3. PIR foaming. Evolution of (a) temperature, (b) foaming rate, and (c) normalized height (H/H_{max}) vs time.

expansion rate starts to decrease after 30 s of reaction and increases again after 60 s of reaction. The foam temperature curve (Figure 3a) also shows a local plateau at 50 s with an increase up to 150 °C, which is linked to the isocyanate trimerization. The same phenomenon is shown in Figure 3c with foams normalized heights, i.e., the ratio between the recorded foam height and the maximum foam height (H/H_{max}) in percentage. After 50 s, a change in the slope is observed, and the normalized height increases rapidly from 80% to 100% with the isocyanate trimerization.

Reference times of the substituted foams are available in Table 2. Cream times slightly increase with the increase in BASAB content, caused by the lowest reactivity of the secondary hydroxyl.²⁷ The gel times are similar to REF from PU90/10/0-KE to PU-65/35/0-KE. However, the tack-free time is subject to variations. When the BASAB content increases, the tack-free time decreases, close to the gel time. This reduced time gap between the gel (Figure S1) and the tack-free times indicate that the partially biobased PU foams

network polymerization is clearly enhanced due to the higher BASAB functionality.

Figure 3a represents the foam temperature as a function of time. The exothermicity of the reaction between polyol and isocyanate is higher for REF and PU-90/10/0-KE. Then, it gradually decreases for higher substitution ratios due to the lower reactivity of the secondary hydroxyl of the BASAB polyol.²⁷ The increase in temperature of the foams PU-45/55/0-KE and PU-35/65/0-KE is seriously delayed compared to the other foams. These foams contain a higher hydroxyl content linked to the BASAB content. But they are based on the same catalyst content which can affect the catalyst activity and the temperature rise. All temperature curves show an inflection point around 70 °C followed by an increase in temperature. This is related to the exothermicity of the catalyzed isocyanate trimerization reaction and the networks formation.²⁸ The temperatures and the corresponding times of the start of the polyisocyanate trimerization are reported in Table 2. The starting times of the trimerization gradually increased with the BASAB content, in agreement with previous observations. Figure 3b represents the foam rising rate. The foaming rate is influenced by the gas expansion. It was thus expected that its evolution was correlated to the foam temperature evolution. The increase in biobased polyol content delayed the temperature increase and then decelerated the foam expansion. Thus, the foaming rate peak become wider, and its maximum decreased from 3.5 (REF) to 1.5 mm/s (PU-35/65/0-KE). The second increase in the foaming rate related to the isocyanate trimerization is consequently delayed. The evolution of the foams normalized height (H/H_{max}) as a function of time is presented in Figure 3c. The second increase in normalized height is linked to the foaming rate and the isocyanate trimerization. For up to 35 wt % (PU-65/35/0-KE) of biobased polyol substitution, the normalized height increases linearly. Then, when the isocyanate trimerization occurs, we can show a change of this evolution. For the others samples, the normalized height presents a kind of plateau before the inflection due to the trimerization delay as previously observed on the foaming rate.

Based on previous foaming profile parameters, we established that the foaming rate was decreasing for PU-35/65/0-KE compared to REF. To improve the foaming step, it was needed to increase the foaming temperature when higher amounts of BASAB were used. The chosen strategy was to use a very reactive small diol, i.e., EG, to promote an initial exothermicity boost of the reaction. We also used a catalyst with a low molar mass to increase its mobility and activity in the media. The optimized formulation PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP are detailed in Table 2.

PU-0/85/15-KE foam was catalyzed with the same catalyst as REF (KE) but with a higher amount, whereas PU-0/85/15-KP was catalyzed by KP. Table 2 shows PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP characteristic times. PU-0/85/15-KE cream time is similar to REF, but the gel and the tack-free times show a delay of 74 and 18 s, respectively. PU-0/85/15-KP cream time more equivalent to REF. The tack-free time is even largely faster than REF. But, the gel time is a little bit slower.

However, the most important differences between these foams with different formulations can be macroscopically shown. Figure S2c depicts a PU-0/85/15-KP formulation with a smooth surface and a similar top skin as REF, whereas PU-0/85/15-KE (Figure S2b) presents an irregular surface. The main hypothesis is based on the longer gel time of 134 s against 82 s

for PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP, respectively. Since these three foams are based on PIR, a longer gel time translates to a longer time to reach the same polymerization degree. Under the expansion gas pressure, this longer time tends to increase the cell walls collapse and then generate visible cracks and bubbles on the foam surface. According to these different observations, the KP catalyst seems to be the most appropriate catalyst to increase the partially biobased foam kinetic to obtain a right foam morphology.

Figure 4 shows PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP temperature profiles. The foams temperature evolutions are

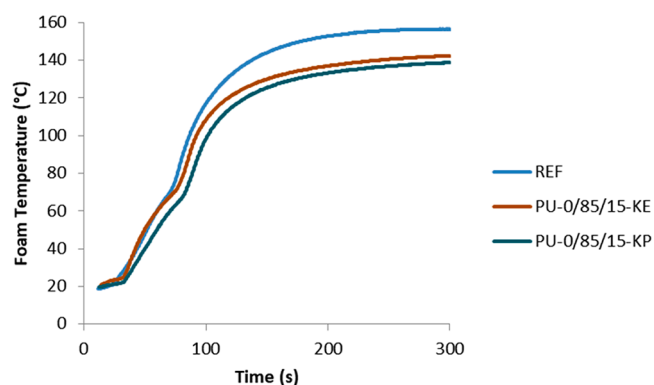


Figure 4. Evolution of the foam temperature vs time for REF, PU-0/85/15-KE, and PU-0/85/15-KP.

similar. A change of slope appears at around 80 s (Table 2) related to the beginning of the trimerization with an increase beyond 120 °C. The exothermicity which is linked to the polyisocyanate trimerization was less delayed compared to previous results obtained from PU-45/55/0-KE and PU-35/65/0-KE (Figure 3a). In connection with previously observed characteristic times (Table 2), it is obvious that the KP catalyst is more efficient than the KE catalyst at similar temperatures. Thus, the more promising results are obtained with a combination of two biobased and potentially biobased polyols, BASAB and EG, with ratios of 85 and 15 wt %, respectively. Such a formulation presents a higher biobased content than foams with fossil-based polyol.

Closed Cell Content and Foams Morphologies (SEM).

Figure 5 shows the SEM images of REF, PU-65/35/0-KE, and PU-35/65/0-KE foams in the transverse and longitudinal directions of the foam rise. REF foam depicts a typical honeycomb structure in the transverse direction that is clearly observed. The cell stretch in the longitudinal direction is characteristic of a partially free foaming process performed in an open cylindrical container.²⁹ This is really visible through the anisotropic coefficient R of all PIR foams presented in Table 3. The R coefficients of the foams are close to 2.0 in the longitudinal direction (ellipsoidal shape), whereas in the transversal direction R is around 1.2 (close to spherical cell shape). Surprisingly, the introduction of BASAB polyol in the formulation has a great influence on the cell size as observed on SEM images presented in Figure S3. The minimum cell diameter drops from 280 to 160 μm in the transversal direction for PU-75/25/0-KE compared to REF (Table 3). The same phenomenon is observed in longitudinal direction (Table 3). With a substitution from 35 to 45 wt %, the cells size increases compared to PIR foam with 25 wt % of substitution. Nevertheless, foams with 25 to 45 wt % still have smaller cell

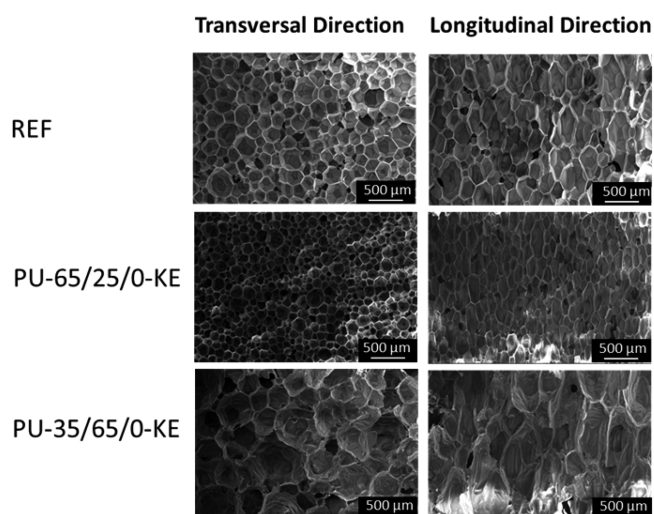


Figure 5. SEM images of the cell size evolution of REF, PU-65/25/0-KE, and PU-35/65/0-KE PIR foams (from top to bottom) in transversal and longitudinal directions of the foam rise; magnification 40X (see scale bars).

sizes than REF (Table 3). Above 45 wt % of substitution, PIR foams PU-45/55/0-KE and PU-35/65/0-KE present larger cells compared to REF in all directions (Table 3) such as PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP (Table 3). The lowest temperatures are reached for the foaming of PU-45/55/0-KE, PU-35/65/0-KE, PU-0/85/15-KE, and PU-0/85/15-KP (Figures 3 and 4), which induce a growing delay before the isocyanate trimerization and then lower reaction rates (e.g., longer gel time). The resulting longer reaction time linked to expansion induces higher coalescence phenomena before the stabilization/“freezing” of the morphology through the final polymerization of the network, inducing larger cells.

Figure 6 shows the cell size distribution of PIR foams in the transversal direction for substitution of the fossil-based polyester polyol until PU-55/45/0-KE. Cell size distributions are narrow, and average cell diameters decrease gradually with the increase in BASAB content in the foam up to PU-65/35/0-KE. The PIR foam presenting a substitution ratio of 45 wt % (PU-55/45/0-KE) marks a change in trend compared to PU-65/35/0-KE since the cells diameters increase. Figure S4 shows the cell size distributions of the PIR foams in both longitudinal and transversal directions. Compared to REF, from PU-90/10/0-KE to PU-55/45/0-KE, the foams present a narrower cell distribution. In addition, their average cells sizes are smaller than REF. Foams with a BASAB content higher than 45 wt % present larger cells compared to REF, in agreement with the change in trend observed on PU-45/55/0-KE.

Three main factors were identified to explain the cell size decrease when BASAB polyol was introduced up to PU-65/35/0-KE (all SEM images are shown in Figure S3). First, the introduction of BASAB in the formulation increases the medium viscosity (Table 1). It is known that decreasing the medium viscosity generally leads to larger and less regular cells. Instead, a viscosity increase induces a cell size decrease by limiting the cells coalescence and the expansion.^{27,30,31} Increasing viscosity also increases the shear rate in the mixing step of the foam components. The shear rate increase introduces more air bubbles to the initial emulsion with smaller average size, which will act as germination sites with the blowing agent.^{32,33} Moreover, the surface tension of the BASAB

Table 3. Ferret Diameters and Anisotropic Coefficients *R* in Longitudinal and Transversal Directions for PIR Foams

	REF	PU-90/10/0-KE	PU-75/25/0-KE	PU-65/35/0-KE	PU-55/45/0-KE	PU-45/55/0-KE	PU-35/65/0-KE	PU-0/85/15-KE	PU-0/85/15-KP
Longitudinal direction	Feret max, D_F^{\max} (μm)	410 \pm 120	250 \pm 70	250 \pm 60	300 \pm 90	730 \pm 220	940 \pm 260	520 \pm 220	520 \pm 120
	Feret min, D_F^{\min} (μm)	220 \pm 40	120 \pm 20	130 \pm 30	150 \pm 40	320 \pm 80	420 \pm 90	300 \pm 110	300 \pm 70
	$R = D_F^{\max}/D_F^{\min}$	1.9	2.1	1.9	2.0	2.3	2.2	1.7	1.7
Transverse direction	Feret max, D_F^{\max} (μm)	280 \pm 70	160 \pm 40	160 \pm 40	180 \pm 50	500 \pm 130	640 \pm 190	390 \pm 120	450 \pm 120
	Feret min, D_F^{\min} (μm)	240 \pm 70	130 \pm 40	130 \pm 30	150 \pm 40	390 \pm 110	520 \pm 150	320 \pm 120	350 \pm 120
	$R = D_F^{\max}/D_F^{\min}$	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	1.2	1.2	1.3

(Table 1) is slightly higher than the fossil-based polyol one. This increase slows the bubble growth according to Laplace equation (eq 2) as the pressure inside the bubble must overcome the surface tension to grow.³²

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (2)$$

where ΔP is the bubble gas pressure excess, γ the surface tension, and r the bubble radius. Then, the higher functionality of BASAB could lead to a faster structural organization of the cell wall by decreasing the gel time, preventing cells coalescence resulting with higher cell sizes.³⁴

The foams closed cell contents are presented in Table 4. REF and PU-90/10/0-KE to PU-65/35/0-KE present closed cell contents higher than 90%. The closed cell contents of foam samples PU-55/45/0-KE, PU-45/55/0-KE, and PU-35/65/0-KE drop to 87%, 47%, and 28%, respectively. Additionally, PU-0/85/15-KP and PU-0/85/15-KE have a respective closed cell content of 85% and 86%. These foams present lower foaming temperatures and slower reaction times according to the aforementioned results. This means that the cell walls are collapsed during the foam expansion step.³⁴

Foams Properties and Performances. Apparent density values presented in Table 4 are similar for all PIR formulations, except for samples PU-45/55/0-KE and PU-35/65/0-KE. Since the blowing agent content is maintained constant for each formulation, densifications of PU-45/55/0-KE and PU-35/65/0-KE are linked to their lower foaming reactivity, resulting in lower foam temperatures. These latter decrease with the blowing agent expansion rates.

FT-IR spectra of the foams are presented in Figure S5a,b. All foams present characteristic peaks, such as stretching vibration of N–H groups at 3400–3200 cm^{-1} and C = O stretching vibration at 1705 cm^{-1} for urethane functions.³⁵ Signals located at 2955 and 2276 cm^{-1} are, respectively, attributed to the C–H bond stretching of the polyurethane backbone and the residual unreacted NCO groups.³⁶ The signal at 1596 cm^{-1} corresponds to Ph-H stretching in the phenyl groups from the polymeric polyisocyanate.³⁷ The N–H groups bending signal³⁸ is located at 1509 cm^{-1} . The C–O stretching is at 1220 cm^{-1} . The strong signal at 1408 cm^{-1} is assigned to the isocyanurate rings,^{17,39} typical of PIR foams.

The thermal stability of PIR foam samples was investigated by thermogravimetric analysis. Figures S6 and S7 shows TGA and DTG curves of all PIR foams. All PIR foams present a classical two-step weight loss.³⁹ PIR foams with higher BASAB contents (PU-45/55/0-KE, PU-35/65/0-KE, PU-0/85/15-KE, and PU-0/85/15-KP) show a higher thermal stability compared to REF. Table 5 shows the temperatures at the maximum of the weight loss derivative curve: $T_{\text{deg max1}}$ and $T_{\text{deg max2}}$. Here, $T_{\text{deg max1}}$ values are in the 200–300 $^{\circ}\text{C}$ range. The $T_{\text{deg max2}}$ values are observed around 500 $^{\circ}\text{C}$ for all substituted PIR foams, whereas the $T_{\text{deg max2}}$ values of PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP foams appear at 538 and 534 $^{\circ}\text{C}$, respectively. In addition, a shoulder appears in the DTG curve at above 600 $^{\circ}\text{C}$. Here, $T_{\text{deg max1}}$ corresponds to the urethane bond decomposition. The urethane bond decomposition mechanism is generally described as three simultaneous processes such as (i) the dissociation of isocyanate and alcohol, (ii) the formation of primary and secondary amines, and (iii) the olefin formation.^{40,41} Also, $T_{\text{deg max2}}$ is more pronounced than the first $T_{\text{deg max1}}$, and it is assigned to the dual degradation of isocyanurate and carbon–carbon bond cleavage.³⁹ The first

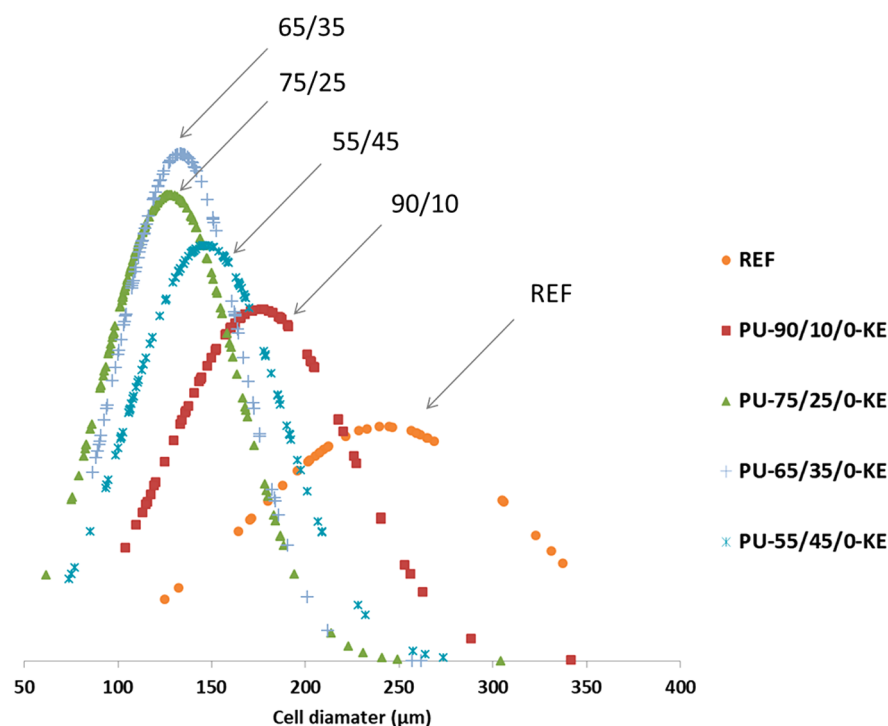


Figure 6. Cells diameters distribution in transversal direction to the foam rise of different PIR foams.

weight loss is less important due to the isocyanurate groups. These groups are more thermally stable than urethane due to the absence of labile hydrogen, and the corresponding degradation is then mainly due to carbon–carbon bond cleavage.^{42,43} In the specific cases of PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP, the higher $T_{\text{deg max2}}$ is attributed to their higher BASAB contents. The higher OH value of BASAB compared to the fossil-based polyol increases the formation of urethane functions and the cross-linking of the PIR network.^{34,40}

Table 5 presents two temperatures corresponding to 50% ($T_{\text{deg 50\%}}$) and 100% ($T_{\text{deg 100\%}}$) of PIR foams weight loss, respectively. Here, $T_{\text{deg 50\%}}$ and $T_{\text{deg 100\%}}$ are similar for all PIR foams formulations, except for PIR samples PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP which present slightly higher $T_{\text{deg 50\%}}$ and $T_{\text{deg 100\%}}$, and these two foams present the highest biobased contents.

The flammability results of the different foams are presented in Figure 7. All foams passed the test, excepted PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP, where the flame stayed persistent and above the acceptable height limit. PU-0/85/15-KE and PU-0/85/15-KP are the only foams with 85 wt % of BASAB, an aliphatic compound. The aromatic fossil polyol present an aromatic structure, and it is well known that aromaticity brings higher fire resistance, promoting charring on the surface, which decreases flammability.^{44,45}

Figures 8 and 9 show the stress–strain curves of all PIR foams obtained in longitudinal and transversal directions. As previously described,⁴⁶ in the longitudinal direction (Figure 8), the stress increases linearly with the strain (due to the elastic behavior of the foams) before reaching the yield point. After the yield point, the stress stays quasicontant due to the foam cell collapsing. In the transversal direction (Figure 9), the foam behaves differently. After an elastic part, until the yield point, the stress continues to increase, corresponding to the foam densification. The difference between the foam behaviors in the

longitudinal and transversal directions is due to the anisotropic foam character. This behavior has been well explained in a previous work.⁴⁷ It is confirmed by the longitudinal and transversal Young's modulus ratio which decreases from 5.75 to 3.08 for foam samples REF to PU-65/35/0-KE, respectively. The lowest Young's modulus ratio of PU-65/35/0-KE reflects the least anisotropic behavior. This observation is in agreement with previous results regarding the foam cell anisotropic coefficient R (presented in Table 3) as PU-65/35/0-KE presents the smallest R value.

In the longitudinal direction, it clearly appears that the mechanical properties, including Young's modulus and yield stress, as presented in Table 6, describe successively two main trends. Both Young's modulus and yield stress first increase when the biobased polyol concentration increased from 0 to 25 wt % (foam samples REF to PU-75/25/0-KE), where a threshold loads is reached. Afterward, a decrease in mechanical properties is observed for biobased polyol concentration going from 35 to 65 wt %. During the mechanical properties ascending phase, the longitudinal Young's modulus increases from 6.9 to 13.5 MPa for foam samples REF and PU-75/25/0-KE, respectively. This corresponds to an increase in the longitudinal Young's modulus of about 96%. According to previous observations, the mechanical properties follow a similar trend. When the average cell size decreases, the load repartition is more homogeneous in the foam sample resulting in higher Young's moduli. Then, after the threshold loads, in a direct link with the foams architectures, samples become more brittle because of the BASAB polyfunctionality. It results in a Young's modulus decrease of about 45% between PU-65/35/0-KE and PU-35/65/0-KE. In the transversal direction, a similar and less pronounced evolution can be observed with a rise in Young's modulus from 1.2 to 2.9 MPa (Table 6) from REF to PU-75/25/0-KE foams. Then, such as in the longitudinal direction, a decrease in Young's modulus from 2.4 to 1.0 MPa is noticed from PU-65/35/0-KE to PU-35/65/0-KE foams. As

Table 4. All Formulated PIR Foams Apparent Density and Closed Cell Contents

	REF	PU-90/10/0-KE	PU-75/25/0-KE	PU-65/35/0-KE	PU-55/45/0-KE	PU-45/55/0-KE	PU-35/65/0-KE	PU-0/85/15-KE	PU-0/85/15-KP
Apparent density (kg/m ³)	31.1 ± 0.5	30.2 ± 0.5	32.3 ± 0.6	32.9 ± 1.6	32.1 ± 1.6	36.1 ± 1.8	39.8 ± 2.0	33.8 ± 2.0	33 ± 0.8
Closed cell content (%)	95	94	92	92	87	47	28	86	85
Thermal conductivity; coefficient λ in longitudinal direction (mW/m K)	24.6 ± 0.7	23.3 ± 0.3	22.1 ± 0.4	23.4 ± 0.6	22.5 ± 0.4	24.9 ± 0.2	n.d. ^a	n.d.	n.d.

^an.d.: not determined.

Table 5. PIR Foams Degradation Temperature at 50% and 100% of Weight Loss and DTG Results

	REF	PU-90/10/0-KE	PU-75/25/0-KE	PU-65/35/0-KE	PU-55/45/0-KE	PU-45/55/0-KE	PU-35/65/0-KE	PU-0/85/15-KE	PU-0/85/15-KP
TGA									
$T_{deg50\%}$ (°C)	448	425	432	440	437	466	473	458	499
$T_{deg100\%}$ (°C)	645	628	604	605	614	646	702	632	690
DTG									
$T_{deg,max1}$	301	290	294	295	292	302	303	300	295
$T_{deg,max2}$	523	519	512	511	507	509	505	538	534

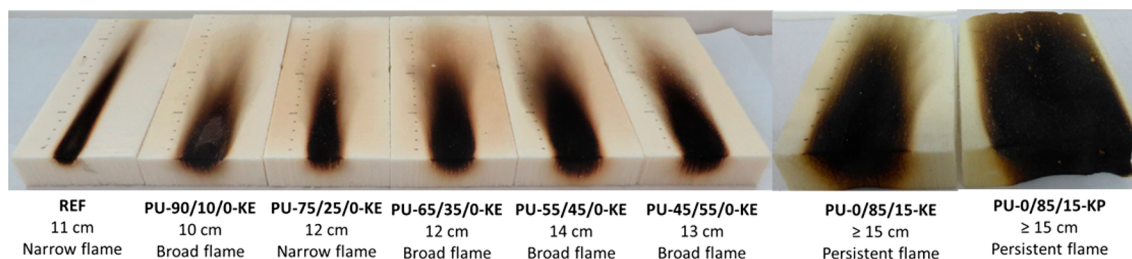


Figure 7. All formulated PUIR foams flammability results.

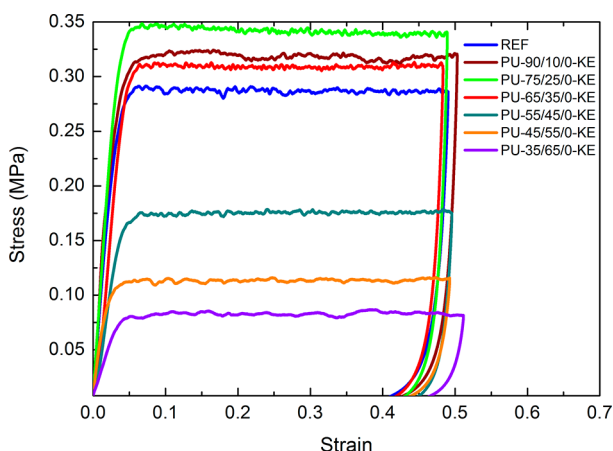


Figure 8. Stress–strain curves in longitudinal direction to foam rise for foam systems from the reference to 65% of substitution.

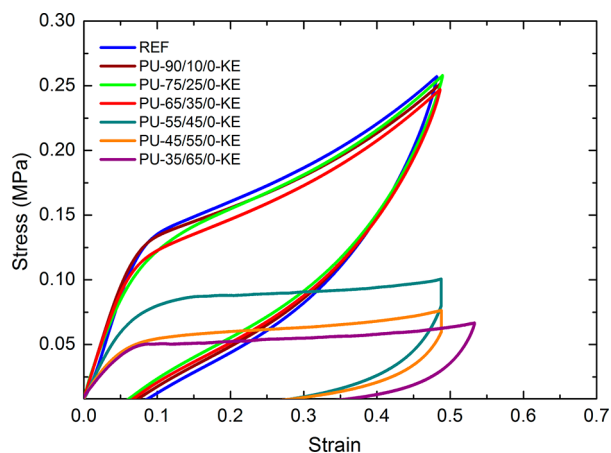


Figure 9. Stress–strain curves in transversal direction to the foam rise for foam systems from the reference to 65% of substitution

mentioned above, from REF to PU-65/35/0-KE, the foam cell size decreased when the BASAB amount increased. The good load distribution, combined with the closed cell content, leads to an increase in performance. The enclosed gas in the cells is generating a resistant pressure to the compressive load, enhancing the foam mechanical properties.⁴⁸ In contrast, when the biobased polyol content increases from 45 to 65 wt %, the content of the closed cells decreases significantly. At the same time, the size of the cells increased, and some defects appear in the foam morphology, as shown on SEM images in Figure S3. All these factors contribute to the loss in mechanical properties, and Figure S8 presents the evolution of the Young's modulus in transversal and longitudinal directions. Additionally, in flexible PU foams, microphase separation impacting the final

properties of the foams were observed.^{49–51} The potentiality of a microphase separation during PIR foaming, from the variation of BASAB content linked to the observed variations of modulus, need to be further investigated.

In contrast to what was observed in the longitudinal direction, the yield stress in the transversal direction continuously decreases when the BASAB content increased. From mechanical properties in the transversal direction (Figure 9), two groups of partially biobased foams can be distinguished. The first one is composed of the systems REF, PU-90/10/0-KE, PU-75/25/0-KE, and PU-65/35/0-KE, which behave like REF, with good recovery. The second one includes PU-55/45/0-KE, PU-45/55/0-KE, and PU-35/65/0-KE, which present a poor recovery behavior. This latter behavior could be explained by the brittle nature of these foams due to the high cross-link structures due to the high functionality of BASAB.

The thermal conductivity (Table 4) slightly decreased when the amount of biobased polyol increased. The corresponding values are close to 24 mW/m K for REF, PU-90/10/0-KE, PU-75/25/0-KE, and PU-65/35/0-KE. The foam PU-75/25/0-KE conductivity value of 22 mW/m K is remarkable. For instance, on recently published work on sorbitol-based rigid PU foams, the average conductivity value was 36 mW/m K.⁵² With other types of polyols, these values generally range between 23 to 30 mW/m K.^{27,53–55} The thermal conductivity (λ) of such foams is related to the total heat transfer occurring (q_t) in the foams according to eq 3. The heat transfer depends on four components, namely, q_{gas} , q_{PIR} , $q_{\text{radiation}}$, and $q_{\text{convection}}$, as described in eq 4.^{56,57} The different heat transfer modes were assumed as acting in parallel in eq 4. In PU foams, conduction in the gaseous phase accounts for 65%–80% of the heat transfer, whereas the solid and radiative components account for 35%–20%. As these PIR foams are obtained with isopentane and present similar densities and closed cell contents, the thermal conductivity is mainly influenced by the cell size decrease. The smaller cell size impacts the extinction coefficient (K) of $q_{\text{radiation}}$ expressed by the Rosseland equations (eq 5)⁵⁷ and the extinction coefficient (eq 6).^{34,58}

$$\lambda = q_t \times \frac{L}{\Delta T} \quad (3)$$

$$q_t = q_{\text{gas}} + q_{\text{PIR}} + q_{\text{radiation}} + q_{\text{convection}} \quad (4)$$

$$q_{\text{radiation}} = -\left(\frac{16\sigma T^3}{3K}\right) \times \frac{dT}{dx} \quad (5)$$

$$K = 4.1 \sqrt{\frac{\rho_f f_s}{\rho_p}} + (1 - f_s) \left(\frac{\rho_f}{\rho_p}\right) K_{\text{cell walls}} \quad (6)$$

Table 6. Mechanical and Thermal Conductivity Parameters of Different PIR Foams

	REF	PU-90/10/0-KE	PU-75/25/0-KE	PU-65/35/0-KE	PU-55/45/0-KE	PU-45/55/0-KE	PU-35/65/0-KE
Young's modulus in longitudinal direction (MPa)	6.9 ± 0.0	11.7 ± 0.1	13.5 ± 0.5	7.4 ± 0.3	6.2 ± 0.1	5.9 ± 0.4	4.1 ± 0.3
Yield stress in longitudinal direction (MPa)	0.292 ± 0.004	0.283 ± 0.001	0.351 ± 0.006	0.312 ± 0.002	0.169 ± 0.001	0.114 ± 0.005	0.084 ± 0.003
Young's modulus in transversal direction (MPa)	1.21 ± 0.03	2.31 ± 0.02	2.91 ± 0.05	2.43 ± 0.04	1.31 ± 0.06	1.20 ± 0.03	1.01 ± 0.10
Yield stress in transversal direction (MPa)	0.143 ± 0.003	0.122 ± 0.003	0.103 ± 0.006	0.102 ± 0.009	0.082 ± 0.009	0.051 ± 0.004	0.054 ± 0.008
Longitudinal and transversal Young's modulus ratio	5.75	5.09	4.66	3.08	4.77	4.91	4.07
Thermal conductivity coefficient λ in longitudinal direction (mW/m K)	24.6 ± 0.7	23.3 ± 0.3	22.1 ± 0.4	23.4 ± 0.6	22.5 ± 0.4	24.9 ± 0.2	n.d. ^a

^an.d.: not determined.

where L is the foams thickness, ΔT is the temperature variation, σ is the Stephan-Boltzmann constant ($5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$), T is the temperature, d is cell diameter, f_s is the polymer fraction contained in foams cell struts, and ρ_f and ρ_p are foams and polymer density, respectively. So, the lowest thermal conductivity of foams sample PU-75/25/0-KE is a consequence of combined effect of closed cell content and cell size reduction compare to the REF. For biobased polyol content between 35 and 45 wt %, the thermal conductivity stays constant around 23 mW/m.K. Then slightly increases to 25 mW/m.K when the biobased polyol content reaches 55 wt %. In this particular case, the thermal conductivity increase is mainly caused by the closed cell content decrease and the increase of the cells size. The closed cell content decrease strongly affects λ_{gas} value as open-cells are mainly filled by air a less efficient gas, instead of isopentane.^{21,58}

CONCLUSION

Innovative partially biobased PIR foams were successfully elaborated from a synthesized polyol based on sorbitol as a building block to obtain high-performance cellular materials. Different formulations have been developed; a conventional fossil-based polyester polyol has been incrementally replaced or substituted by this synthesized biobased polyol. The corresponding PIR foams present, for instance, a high content of closed cells. Compared to the fossil-based reference, the cell sizes were reduced by 44% with corresponding and remarkable reduced thermal conductivity until 22 mW/m K. Mechanical properties also benefit from the cell-size decrease in both longitudinal and transversal directions to the foam rise.

Main results show that the developed partially biobased PIR foams fulfill the main requirements in connection with the targeted application fields (thermal insulation) such as (i) good fire resistance, (ii) mechanical performance, (iii) low apparent density, (iv) high closed cell content, and (v) low thermal conductivity.

In a future work, additional tests will be investigated to determine, for instance, the potential microphase separation in the foaming process, the aging behavior, and the durability of these partially biobased foams.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b00380.

Table S1: Detailed used solvents for solubility sphere modeling and their Hansen parameters associated with BASAB and PS 2412 solubility score. Figure S1: Foam evolutions of the cream, gel, and tack-free times vs the biobased polyester polyol content. Figure S2: Images of the PIR foams REF, PU-0/85/15-KE, and PU-0/85/15-KP. Figure S3: PIR foams SEM images, magnified 40X (scales are given) of all formulations. Figure S4: All PIR foams cell diameters; minimal diameter distribution in the transversal direction, maximal diameter distribution in the transversal direction, minimal diameter distribution in the longitudinal direction, and maximal diameter distribution in the longitudinal direction. Figure S5: FTIR spectra of REF, PU-90/10/0-KE, PU-75/25/0-KE, PU-65/35/0-KE, and PU-55/45/0-KE; REF, PU-45/55/0-KE, PU-65/35/0-KE, PU-0/85/15-KE, and PU-0/85/15-KP foams. Figure S6: PIR foams TGA curves under dry air. Figure S7: PIR foams DTGA curves under dry air. Figure S8: Longitudinal and transversal Young's modulus evolution as a function of biobased polyol concentration. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: + 333 68852784. Fax: + 333 68852716. E-mail: luc.averous@unistra.fr.

ORCID

Luc Avérous: 0000-0002-2797-226X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Alsace Region, BPI France, Soprema, and Tereos for their financial supports. The authors also thank Kim Tremblay Parrado for the English corrections.

REFERENCES

- Gandini, A. Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9491–9504.
- Randall, D.; Lee, S. *The Polyurethanes Book*; Wiley, 2003; pp 1–8.
- Cornille, A.; Auvergne, R.; Figovsky, O.; Boutevin, B.; Caillol, S. A Perspective Approach to Sustainable Routes for Non-Isocyanate Polyurethanes. *Eur. Polym. J.* **2017**, *87*, 535–552.
- Arbenz, A.; Avérous, L. Synthesis and Characterization of Fully Biobased Aromatic Polyols – Oxybutylation of Condensed Tannins

towards New Macromolecular Architectures. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61564–61572.

(5) Saunders, J. H.; Slocombe, R. J. The Chemistry of the Organic Isocyanates. *Chem. Rev.* **1948**, *43* (2), 203–218.

(6) Sigurdsson, S. T.; Seeger, B.; Kutzke, U.; Eckstein, F. A Mild and Simple Method for the Preparation of Isocyanates from Aliphatic Amines Using Trichloromethyl Chloroformate. Synthesis of an Isocyanate Containing an Activated Disulfide. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (11), 3883–3884.

(7) Ozaki, S. Recent Advances in Isocyanate Chemistry. *Chem. Rev.* **1972**, *72* (5), 457–496.

(8) Almer, C.; Winkler, R. Analyzing the Effectiveness of International Environmental Policies: The Case of the Kyoto Protocol. *J. Environ. Econ. Manag.* **2017**, *82*, 125–151.

(9) Gupta, A. Climate Change and Kyoto Protocol. In *Handbook of Environmental and Sustainable Finance*; Elsevier, 2016; pp 3–23.

(10) Liu, L.; Li, H.; Lazzaretto, A.; Manente, G.; Tong, C.; Liu, Q.; Li, N. The Development History and Prospects of Biomass-Based Insulation Materials for Buildings. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2017**, *69*, 912–932.

(11) Jelle, B. P. Traditional, State-of-the-Art and Future Thermal Building Insulation Materials and Solutions – Properties, Requirements and Possibilities. *Energy Build.* **2011**, *43* (10), 2549–2563.

(12) Slotta, K. H.; Dressler, H. Über Isocyanate, VII.: Neues Darstellungsverfahren Für Aromatische Senföle Und Isocyanate. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1930**, *63* (4), 888–898.

(13) Silva, A. L.; Bordado, J. C. Recent Developments in Polyurethane Catalysis: Catalytic Mechanisms Review. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2004**, *46* (1), 31–51.

(14) Reymore, H. E.; Carleton, P. S.; Kolakowski, R. A.; Sayigh, A. A. R. Isocyanate Rate Foams: Chemistry, Properties and Processing. *J. Cell. Plast.* **1975**, *11* (6), 328–344.

(15) Dick, C.; Dominguez-Rosado, E.; Eling, B.; Liggat, J.; Lindsay, C.; Martin, S.; Mohammed, M.; Seeley, G.; Snape, C. The Flammability of Urethane-Modified Polyisocyanurates and Its Relationship to Thermal Degradation Chemistry. *Polymer* **2001**, *42* (3), 913–923.

(16) Simon, J.; Barla, F.; Kelemen-Haller, A.; Farkas, F.; Kraxner, M. Thermal Stability of Polyurethanes. *Chromatographia* **1988**, *25* (2), 99–106.

(17) Hejna, A.; Kirpluks, M.; Kosmela, P.; Cabulis, U.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł. The Influence of Crude Glycerol and Castor Oil-Based Polyol on the Structure and Performance of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *95*, 113–125.

(18) Arbenz, A.; Frache, A.; Cutticia, F.; Avérous, L. Advanced Biobased and Rigid Foams, Based on Urethane-Modified Isocyanurate from Oxypropylated Gambier Tannin Polyol. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *132*, 62–68.

(19) Prociak, A.; Kurańska, M.; Cabulis, U.; Kirpluks, M. Rapeseed Oil as Main Component in Synthesis of Bio-Polyurethane-Polyisocyanurate Porous Materials Modified with Carbon Fibers. *Polym. Test.* **2017**, *59*, 478–486.

(20) Arbenz, A.; Perrin, R.; Avérous, L. Elaboration and Properties of Innovative Biobased PUIR Foams from Microalgae. *J. Polym. Environ.* **2018**, *26* (1), 254–262.

(21) Fleurent, H.; Thijs, S. The Use of Pentanes as Blowing Agent in Rigid Polyurethane Foam. *J. Cell. Plast.* **1995**, *31* (6), 580–599.

(22) Mosiewicki, M. A.; Dell'Arciprete, G. A.; Aranguren, M. I.; Marcovich, N. E. Polyurethane Foams Obtained from Castor Oil-Based Polyol and Filled with Wood Flour. *J. Compos. Mater.* **2009**, *43* (25), 3057–3072.

(23) Guan, J.; Hanna, M. A. Functional Properties of Extruded Foam Composites of Starch Acetate and Corn Cob Fiber. *Ind. Crops Prod.* **2004**, *19* (3), 255–269.

(24) Andersons, J.; Kirpluks, M.; Stiebra, L.; Cabulis, U. Anisotropy of the Stiffness and Strength of Rigid Low-Density Closed-Cell Polyisocyanurate Foams. *Mater. Des.* **2016**, *92*, 836–845.

(25) Furtwengler, P.; Perrin, R.; Redl, A.; Avérous, L. Synthesis and Characterization of Polyurethane Foams Derived of Fully Renewable Polyester Polyols from Sorbitol. *Eur. Polym. J.* **2017**, *97*, 319–327.

(26) Zhang, C.; Kessler, M. R. Bio-Based Polyurethane Foam Made from Compatible Blends of Vegetable-Oil-Based Polyol and Petroleum-Based Polyol. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3* (4), 743–749.

(27) Tan, S.; Abraham, T.; Ference, D.; Macosko, C. W. Rigid Polyurethane Foams from a Soybean Oil-Based Polyol. *Polymer* **2011**, *52* (13), 2840–2846.

(28) Schwetlick, K.; Noack, R. Kinetics and Catalysis of Consecutive Isocyanate Reactions. Formation of Carbamates, Allophanates and Isocyanurates. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, *2*, 395.

(29) Hawkins, M. C.; O'Toole, B.; Jackovich, D. Cell Morphology and Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foam. *J. Cell. Plast.* **2005**, *41* (3), 267–285.

(30) Chuayjuljit, S.; Maungchareon, A.; Saravari, O. Preparation and Properties of Palm Oil-Based Rigid Polyurethane Nanocomposite Foams. *J. Reinf. Plast. Compos.* **2010**, *29* (2), 218–225.

(31) Fan, H.; Tekeci, A.; Suppes, G. J.; Hsieh, F.-H. Rigid Polyurethane Foams Made from High Viscosity Soy-Polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *127* (3), 1623–1629.

(32) Minogue, E. *An in-Situ Study of the Nucleation Process of Polyurethane Rigid Foam Formation*; Dublin City University, 2000.

(33) Ramesh, N. S.; Rasmussen, D. H.; Campbell, G. A. The Heterogeneous Nucleation of Microcellular Foams Assisted by the Survival of Microvoids in Polymers Containing Low Glass Transition Particles. Part I: Mathematical Modeling and Numerical Simulation. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34* (22), 1685–1697.

(34) Sepevani, A. A.; Evans, D. A. C.; Chaleat, C.; Martin, D. J.; Annamalai, P. K. A Systematic Study Substituting Polyether Polyol with Palm Kernel Oil Based Polyester Polyol in Rigid Polyurethane Foam. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *66*, 16–26.

(35) Barrioni, B. R.; de Carvalho, S. M.; Oréface, R. L.; de Oliveira, A. A. R.; de Magalhães Pereira, M. Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyurethane Films Based on HDI with Hydrolyzable Crosslinked Bonds and a Homogeneous Structure for Biomedical Applications. *Mater. Sci. Eng., C* **2015**, *52*, 22–30.

(36) Guelcher, S. A.; Gallagher, K. M.; Didier, J. E.; Klinedinst, D. B.; Doctor, J. S.; Goldstein, A. S.; Wilkes, G. L.; Beckman, E. J.; Hollinger, J. O. Synthesis of Biocompatible Segmented Polyurethanes from Aliphatic Diisocyanates and Diurea Diol Chain Extenders. *Acta Biomater.* **2005**, *1* (4), 471–484.

(37) Modesti, M.; Lorenzetti, A. An Experimental Method for Evaluating Isocyanate Conversion and Trimer Formation in Polyisocyanate–polyurethane Foams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37* (5), 949–954.

(38) Jin, H.; Lu, W.-Y.; Scheffel, S.; Hinnerichs, T. D.; Neilsen, M. K. Full-Field Characterization of Mechanical Behavior of Polyurethane Foams. *Int. J. Solids Struct.* **2007**, *44* (21), 6930–6944.

(39) Sheridan, J. E.; Haines, C. A. Qualitative and Quantitative Analyses of Isocyanurate-Containing Foams by Thermal Techniques. *J. Cell. Plast.* **1971**, *7* (3), 135–139.

(40) Javni, I.; Petrovi, Z. S.; Guo, A.; Fuller, R. Thermal Stability of Polyurethanes Based on Vegetable Oils. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77* (8), 1723–1734.

(41) Reulier, M.; Boumbimba, R. M.; Rasselet, D.; Avérous, L. Renewable Thermoplastic Multiphase Systems from Dimer Fatty Acids, with Mineral Microfillers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (8), 43055.

(42) Chattopadhyay, D. K.; Webster, D. C. Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34* (10), 1068–1133.

(43) Reymore, H. E.; Carleton, P. S.; Kolakowski, R. A.; Sayigh, A. A. R. Isocyanate Rate Foams: Chemistry, Properties and Processing. *J. Cell. Plast.* **1975**, *11* (6), 328–344.

(44) Zhang, M.; Pan, H.; Zhang, L.; Hu, L.; Zhou, Y. Study of the Mechanical, Thermal Properties and Flame Retardancy of Rigid

Polyurethane Foams Prepared from Modified Castor-Oil-Based Polyols. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *59*, 135–143.

(45) Celzard, A.; Fierro, V.; Amaral-Labat, G.; Pizzi, A.; Torero, J. Flammability Assessment of Tannin-Based Cellular Materials. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (4), 477–482.

(46) Chen, W.; Lu, F.; Winfree, N. High-Strain-Rate Compressive Behavior of a Rigid Polyurethane Foam with Various Densities. *Exp. Mech.* **2002**, *42* (1), 65–73.

(47) Furtwengler, P.; Matadi Boumbimba, R.; Avérous, L. Elaboration and Characterization of Advanced Biobased Polyurethane Foams Presenting Anisotropic Behavior. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, 1700501.

(48) D'Souza, J.; Camargo, R.; Yan, N. Polyurethane Foams Made from Liquefied Bark-Based Polyols. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (16), 40599.

(49) Elwell, M. J.; Ryan, A. J.; Grünbauer, H. J. M.; Van Lieshout, H. C. An FT I.r. Study of Reaction Kinetics and Structure Development in Model Flexible Polyurethane Foam Systems. *Polymer* **1996**, *37* (8), 1353–1361.

(50) Elwell, M. J.; Mortimer, S.; Ryan, A. J. A Synchrotron SAXS Study of Structure Development Kinetics during the Reactive Processing of Flexible Polyurethane Foam. *Macromolecules* **1994**, *27* (19), 5428–5439.

(51) Li, W.; Ryan, A. J.; Meier, I. K. Morphology Development via Reaction-Induced Phase Separation in Flexible Polyurethane Foam. *Macromolecules* **2002**, *35* (13), 5034–5042.

(52) Ugarte, L.; Gómez-Fernández, S.; Peña-Rodríguez, C.; Prociak, A.; Corcuera, M. A.; Eceiza, A. Tailoring Mechanical Properties of Rigid Polyurethane Foams by Sorbitol and Corn Derived Biopolyol Mixtures. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3* (12), 3382–3387.

(53) Kurańska, M.; Prociak, A.; Cabulis, U.; Kirpluks, M.; Ryszkowska, J.; Auguścik, M. Innovative Porous Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Based on Rapeseed Oil and Modified with Expandable Graphite. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *95*, 316–323.

(54) Gao, L.; Zheng, G.; Zhou, Y.; Hu, L.; Feng, G.; Xie, Y. Synergistic Effect of Expandable Graphite, Melamine Polyphosphate and Layered Double Hydroxide on Improving the Fire Behavior of Rosin-Based Rigid Polyurethane Foam. *Ind. Crops Prod.* **2013**, *50*, 638–647.

(55) Piszczyk, Ł.; Strankowski, M.; Danowska, M.; Hejna, A.; Haponiuk, J. T. Rigid Polyurethane Foams from a Polyglycerol-Based Polyol. *Eur. Polym. J.* **2014**, *57*, 143–150.

(56) Ashida, K. *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*; CRC Press, 2006; pp 82–87.

(57) *Low Density Cellular Plastics*; Hilyard, N. C., Cunningham, A., Eds.; Springer: Dordrecht, Netherlands, 1994; pp 104–152.

(58) Hejna, A.; Kosmela, P.; Kirpluks, M.; Cabulis, U.; Klein, M.; Haponiuk, J.; Piszczyk, Ł. Structure, Mechanical, Thermal and Fire Behavior Assessments of Environmentally Friendly Crude Glycerol-Based Rigid Polyisocyanurate Foams. *J. Polym. Environ.* **2017**, 1–15.