

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Mécanique
Laboratoire de génie mécanique et développement

Thèse de doctorat

Sujet

**Analyse du composite à fibres végétales
renforcé par des nanoparticules**

Khaled MELIANI

Sous la direction de Mr Said RECHAK, Professeur, ENP.

Soutenue le 06/01/2022

Composition du Jury :

Belkacem KEBLI
Yacine BELKACEMI
Rachid TIBERKAK
Mourad BACHENE

Président
Examineur
Examineur
Examineur

Prof ENP
MCA ENP
Prof Univ Saad Dahlab, Blida
MCA, Univ Médéa

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Génie Mécanique
Laboratoire de génie mécanique et développement

Thèse de doctorat

Sujet

**Analyse du composite à fibres végétales
renforcé par des nanoparticules**

Khaled MELIANI

Sous la direction de Mr Said RECHAK, Professeur, ENP.

Soutenue le 06/01/2022

Composition du Jury :

Belkacem KEBLI
Yacine BELKACEMI
Rachid TIBERKAK
Mourad BACHENE

Président
Examineur
Examineur
Examineur

Prof ENP
MCA ENP
Prof Univ Saad Dahlab, Blida
MCA, Univ Médéa

ENP 2022

ملخص

يتعلق العمل المقدم في هذه الأطروحة بدراسة السلوك الميكانيكي للمركب الحيوي النانوي المعزز بألياف نخيل التمر والجسيمات النانوية (الأنابيب النانوية الكربونية والجسيمات النانوية الطينية). تم تطوير نموذج رقمي ثلاثي الأبعاد بأربع مكونات (بما في ذلك المنطقة البينية للجسيمات النانوية / المادة الصمغية) والتحقق من صحته بموجب قانون الخلائط. تم الحصول على النتائج لعوامل مختلفة تحاكي السلوك الحقيقي للمركب الحيوي النانوي. وقد وفرت هذه الأخيرة فهماً أفضل لهذا النوع من المواد، والتي لم تتم دراستها حتى الآن إلا قليلاً. لقد ثبت أن التحكم في عوامل معينة مرتبطة بالتعزيزات النانوية تجعل من الممكن تحسين الخصائص الميكانيكية للمركب دون زيادة حجم هذه التعزيزات.

الكلمات المفتاحية: المركب الحيوي النانوي ؛ أنابيب الكربون النانوية ؛ الجسيمات النانوية الطينية ؛ السلوك الميكانيكي ؛ المنطقة البينية.

Abstract :

The work presented in this thesis relates to the study of the mechanical behavior of a nanobiocomposite reinforced with date palm fiber and nanoparticles (carbon nanotubes and clay nanoparticles or nanoclays). A 3D finite element model with four phases (including the nanoparticle / matrix interfacial region) has been developed and validated by the rule of mixtures. The results were obtained for various parameters simulating the real behavior of the nanobiocomposite. These have provided a better understanding of this type of material, so far little studied. It has been shown that the control of certain parameters linked to nanoreinforcements makes it possible to improve the macromechanical properties of the composite without increasing the volume fraction of the latter.

Keywords: Nanobiocomposite ; carbon nanotubes ; nanoclays; mechanical behavior ; interphase.

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse est relatif à l'étude du comportement mécanique d'un nanobiocomposite renforcés par la fibre de palmier dattier et des nanoparticules (nano tubes de carbone et nano particule d'argile ou nanoargiles). Un modèle 3D en élément finis à quatre phases (incluant la région interfaciales nanoparticule/matrice) a été développé et validé par la loi des mélanges. Les résultats ont été obtenus pour divers paramètres simulant le comportement réel du nanobiocomposite. Ces derniers ont permis une meilleure compréhension de ce type de matériau jusqu'à présent peu étudié. Il a été démontré que le contrôle de certains paramètres lié aux nanorenforts permet d'améliorer les propriétés macromécanique du composite sans augmenter la fraction volumique de ces derniers.

Mots clés : Nanobiocomposite ; nanotubes de carbone ; nanoargiles ; comportement mécanique ; interphase.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

*A mes chers **parents**. Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour éternel et ma considération pour les sacrifices que vous avez consenti pour mon instruction et mon bien être.*

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez depuis mon enfance. Que ce modeste travail soit l'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, bien que je ne vous en acquitterai jamais assez. Puisse Dieu, le Très Haut, vous accorder santé, bonheur et longue vie et faire en sorte que jamais je ne vous déçoive.

*A ma chère tante **Souad** pour son précieux soutien.*

*A mes chers frères, **Mohamed**, **Walid** et **Djamel**.*

*A mon épouse **Aïcha**, pour son soutien et mes enfants **Abdallah**, **Belabes** et **Mohamed**.*

A tous ceux qui m'ont enseigné.

A toute ma famille aussi nombreuse qu'elle soit.

Trouvez ici l'expression de ma profonde gratitude et reconnaissance.

K. Meliani

Remerciements

Avant tout, je remercie ALLAH tout puissant de m'avoir donné la volonté et le courage de mener à bien ce travail.

Un grand merci à mon Directeur de thèse, Monsieur Saïd RECHAK, Professeur à l'E.N.P, de m'avoir guidé par ses précieux conseils. Grâce à sa grande modestie et surtout à sa disponibilité que j'ai pu mener ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du jury qui nous ont fait l'honneur d'avoir accepté de juger le travail développé dans ce mémoire : Belkacem KEBLI, Professeur, Président du Jury, Yacine BELKACEMI, Maître de conférences- A, examinateur, Rachid TIBERKAK, Professeur, examinateur et Mourad BACHENE, Maître de conférences A, examinateur.

Enfin, je ne pourrai terminer ces remerciements sans une pensée à l'ensemble de mes enseignants, en particulier ceux du département de génie mécanique. Qu'ils trouvent ici, l'expression de ma profonde gratitude

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Nomenclature

Lettres grecques

Indices et exposants

<i>Introduction générale</i>	17
1. Chapitre 1 : Généralités sur les matériaux composites	21
1.1. Historique et définition	22
1.2. Matrice	24
1.3. Renforts	27
1.4. Techniques de fabrication composites	29
1.4.1. Moulage par contact ouvert	29
1.4.2. Processus d'infusion de résine	31
1.4.3. Moulage par compression	32
1.4.4. Moulage par injection	33
1.4.5. Enroulement de filament	33
1.4.6. Processus de pultrusion	34
1.4.7. Placement automatisé des fibres	35
1.4.8. Fabrication additive	36
1.5. Propriétés composites	37
1.6. Applications composites	37
1.6.1. Aérospatiale	38
1.6.2. Appareil / entreprise	38
1.6.3. Architecture	39
1.6.4. Automobile et transport	39
1.6.5. Construction et infrastructure	39
1.6.6. Environnements corrosifs	40
1.6.7. Électrique	40
1.6.8. Énergie	40
1.6.9. Marine	41
1.6.10. Sports et loisirs	41
2. Chapitre 2 : Les Nano-Bio-Composites	42
2.1. Biocomposites	43
2.2. Renforts naturels	45

2.2.1.	Introduction	45
2.2.2.	Fibres lignocellulosiques comme agents de renforcement	47
2.2.3.	Structure et composition	50
2.2.4.	Propriétés de la fibre naturelle	50
2.3.	Fibre de palmier dattier	51
2.3.1.	Introduction	51
2.3.2.	Répartition des palmiers dattiers dans le monde	52
2.3.3.	Fibre de palmier dattier	53
2.3.4.	Méthodes d'extraction de fibre	57
2.4.	Biopolymères.....	59
2.4.1.	Polymères biodégradables à base de pétrole.....	60
2.4.2.	Polymères dérivés de ressources biologiques	61
2.5.	Nanocomposite.....	61
2.5.1.	Charges à l'échelle nanométrique.....	64
2.6.	Nanotubes de carbone	65
2.6.1.	Définition	65
2.6.2.	Histoire des NTC	66
2.6.3.	Structure des NTC.....	68
2.6.4.	Propriétés mécaniques des CNT	69
2.6.5.	Propriétés de transport des CNT.....	72
2.6.6.	Méthodes de production des NTC	75
2.6.7.	Coût et capacité de production des NTC	80
2.7.	Nano particule d'argile	81
2.7.1.	Minéraux d'argile	81
2.7.2.	Nano-argiles	82
2.7.3.	Nanoargiles MMT.....	83
2.7.4.	Nanoargile Halloysite (HNT)	84
2.7.5.	Propriétés mécaniques de la plaque d'argile	86
3.	<i>Chapitre 3 : Comportement mécanique des matériaux composites et état de l'art.....</i>	<i>90</i>
3.1.	Contrainte :.....	90
3.2.	Déformation	92
3.3.	Relation Contrainte déformation	94
3.3.1.	Loi de Hooke généralisée.....	94
3.3.2.	Matériau anisotrope	94
3.3.3.	Matériau monoclinique	95
3.3.4.	Matériau orthotrope.....	95

3.3.5.	Transversalement isotrope.....	96
5.3.6.	Isotrope.....	97
3.4.	Etat de l'art sur comportement mécanique des composites renforcés par des NTC	98
3.4.1.	Dispersion des NTC	99
3.4.2.	NTC ondulés.....	100
3.5.	Etat de l'art sur comportement mécanique des composites renforcés par des nanoargiles.....	101
3.6.	Interphase/Interface :.....	103
3.6.1.	Introduction	103
3.6.2.	Contrôle de la dispersion.....	105
3.6.3.	Structure de l'interface.....	105
3.6.4.	Propriétés de l'interface	106
3.6.5.	Mesure et modélisation de l'interface.....	106
4.	<i>Chapitre 4 : Méthodologie et modélisation du nanobiocomposite.....</i>	<i>108</i>
4.1.	Techniques de modélisation	109
4.2.	Volume Elémentaire Représentatif (VER)	110
4.3.	Approche numérique.....	111
4.3.1.	Introduction	111
4.3.2.	Comment effectuer une MEF	112
4.3.3.	Prétraitement	112
4.3.4.	Solveur.....	113
4.3.5.	Post-traitement.....	114
4.4.	MEF pour le nanobiocomposite :	114
4.4.1.	Introduction	114
4.4.2.	Approche en mécanique continue.....	117
4.5.	Approche analytiques Matériau à 3 phases	123
4.6.	Approche analytiques Matériau à 4 phases	123
4.7.	Propriétés des matériaux	126
5.	<i>Chapitre 5 : Résultats et discussions.....</i>	<i>128</i>
5.1.	Nanotubes de carbone	129
5.1.1.	Comparaison entre différents VER.....	129
5.1.2.	Effet de la nature d'arrangement et forme des NTC sur le comportement du nanobiocomposite	131
5.1.3.	Influence de t_i et n sur E_i	136
5.1.4.	Influence de D_{cnt} et n sur E_i et E_c	137
5.1.5.	Influence de t_i et n sur E_c	138

5.1.6.	Influence de D_{cnt} et t_i sur E_c	139
5.1.7.	Influence de D_{cnt} et t_i sur E_i	139
5.1.8.	Validation du modèle à 4 phases.....	140
5.1.9.	Influence de la forme des NTC et interphase sur les propriétés élastiques du composite :	142
5.2.	Nanoargiles	146
5.2.1.	Convergence du maillage	146
5.2.2.	Effet du rapport de forme ‘AR’ sur E_c et validation du modèle 3D MEF	146
5.2.3.	Effet de t_i et n sur E_i	150
5.2.4.	Effet de la distance entre NC ‘d’ sur E_c	151
5.2.5.	Effet de la distance par rapport au pont de chargement ‘D’ sur E_c	152
	<i>Conclusion générale</i>	154
	<i>Références bibliographique</i>	157

Liste des tableaux

Tableau 2.1 Propriétés mécaniques des matériaux	71
Tableau 2.2 Conductivité électrique (σ) des matériaux	73
Tableau 2.3 Conductivité thermique (k) des matériaux	74
Tableau 2.4 Caractérisation expérimentale du module de la nanoargile	87
Tableau 3.1 Notation tensorielle et contractée de la contrainte	92
Tableau 4.1 Propriétés de la fibre et matrice.	126
Tableau 4.2 Propriétés des NTC [136].....	126
Tableau 4.3 propriétés de la nano-Argile [137]	127
Tableau 5.1 Effet de l'augmentation du pourcentage des NTC sur les propriétés du nanocomposite .	130

Liste des figures

Figure 1.1 Moulage au contact	30
Figure 1.2 Procédé de moulage par pulvérisation	31
Figure 1.3 Processus RTM	32
Figure 1.4 Processus de moulage par compression	33
Figure 1.5 Processus du moulage par injection	33
Figure 1.6 Enroulement de filament	34
Figure 1.7 Processus de pultrusion	35
Figure 1.8 Processus de placement automatisé des fibres	36
Figure 1.9 Processus d'impression 3D des composites	37
Figure 2.1 Classification des biocomposites [20]	44
Figure 2.2 Distribution des palmiers dattiers dans le monde [33]	52
Figure 2.3 Un palmier dattier	53
Figure 2.4 Représentation schématisée d'un palmier dattier	54
Figure 2.5 Structure d'une fibre végétale	55
Figure 2.6 Représentation de la structure d'arrangement de la lignine, Hémicellulose, et les microfibrilles de cellulose	56
Figure 2.7 Schématisation des nanorenforts	62
Figure 2.8 Schéma d'un nanotube de carbone (a) simple paroi (SWCNT) (b) double parois (DWCNT) (c) multi parois (MWCNT)	66
Figure 2.9 Un des premiers micrographes représentant un nanotube de carbone simple paroi [50]	67
Figure 2.10 Microscopie électronique à transmission de basse résolution montrant trois fibres de carbone creuses [48]	67
Figure 2.11 Micrographies au microscope électronique à transmission de nanotubes de carbone à parois multiples constitués de (a) cinq, (b) deux et (c) sept couches concentriques de graphène [51]	68
Figure 2.12 Schéma montrant comment l'enroulement des feuilles de graphène forme des nanotubes de carbone [47]	69
Figure 2.13 Schéma d'un nanotube de carbone (a) Armchair (b) Zigzag et (c) Chiral	69
Figure 2.14 Images SEM montrant (a) des faisceaux de nanotubes de carbone (NTC) sous tension appliquée par la sonde d'un microscope à force atomique, (b) un zoom montrant la pointe du microscope à sonde et les NTC, et (c) la rupture du faisceau des NTC	71
Figure 2.15 Un faisceau idéalisé de nanotubes de carbone à paroi unique	72
Figure 2.16 Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont représentés par des cercles vides et les conducteurs par des étoiles	73
Figure 2.17 Illustration schématisée de la méthode de décharge à l'arc	76
Figure 2.18 Système de décharge à l'arc de laboratoire pour la production de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)	76
Figure 2.19 Schéma du processus d'ablation au laser	77
Figure 2.20 Schéma de l'appareil utilisé pour la synthèse de nanotubes de carbone (NTC) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	78
Figure 2.21 Illustration de la croissance de différentes structures par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)	79
Figure 2.22 Nanotube synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en utilisant des nanoparticules de nickel comme catalyseur. Le catalyseur est visible depuis l'extrémité du nanotube	80

Figure 2.23 Schéma du réacteur utilisé pour la production de monoxyde de carbone sous nanotubes haute pression (HiPco).	80
Figure 2.24 Types de l'argile naturelle [56]	82
Figure 2.25 Mécanismes de dispersion des nanoargiles dans la résine [59]	83
Figure 2.26 Halloysite (a) pure (b) en poudre	85
Figure 2.27 HNT (a) modélisé (b) Image TEM (de l'anglais Transmission electron microscopy)	85
Figure 3.1 Composantes de la force normale F_n et de cisaillement F_s de la force d'équilibre interne \vec{F} , agissant sur une surface ΔA , d'un plan de coupe arbitraire du corps.	90
Figure 3.2 Contrainte sur un élément cubique infinitésimal	91
Figure 3.3 Déformation d'une barre dans une direction	92
Figure 3.4 Déplacement d'un point arbitraire d'un corps déformé dans 3 dimensions	93
Figure 3.5 Plans de symétrie dans un matériau orthotrope	95
Figure 3.6 Vue en coupe d'un composite avec des fibres : (a) arrangement carré des fibres (b) arrangement rectangulaire des fibres	97
Figure 3.7 Illustration de l'interface 2D matrice/Nanoparticule et de l'interface 3D résultante	104
Figure 4.1 Différentes échelles de temps et dimensions utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques des nanocomposites [132]	109
Figure 4.2 Diagramme des techniques de modélisation des matériaux [132]	110
Figure 4.3 Trois VER possible pour l'analyse des nanocomposite. (a) VER cylindrique; (b) VER carré; (c) VER hexagonal	111
Figure 4.4 Méthode des éléments finis "MEF"	112
Figure 4.5 Représentation d'un corps par MEF	113
Figure 4.6 VER considéré pour la discrétisation du nanobiocomposite	115
Figure 4.7 RVE Under axial stretch ΔL used to evaluate the effective material properties of the CNT-based composites	116
Figure 4.8 Maillage du VER carré contenant deux CNT avec interphase avec un zoom sur les parties raffinées	116
Figure 4.9 Maillage du VER carré contenant quatre nanoargiles avec interphase avec un zoom sur les parties raffinées	117
Figure 4.10 VER carré contenant des NTC alignés	118
Figure 4.11 Trois cas de chargement pour le VER carré (a) sous une traction axiale ΔL ; (b) sous une charge latérale uniforme P ; (c) sous une contrainte de cisaillement	119
Figure 4.12 VER hexagonal contenant des NTC alignés	122
Figure 5.1 Comparaison entre VER carré et Hexagonal	129
Figure 5.2 Effet d'augmentation de la fraction des NTC sur E_c	130
Figure 5.3 Courbure du NTC	131
Figure 5.4 VER contenant des NTC ondulés	131
Figure 5.5 Variation de E_z en fonction de V_{NTC} pour divers arrangements et formes de NTC	132
Figure 5.6 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans la matrice pour divers arrangement des NTC	132
Figure 5.7 Distribution de contrainte dans la matrice pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés	133
Figure 5.8 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans les NTC pour divers arrangement des NTC	134
Figure 5.9 Distribution de contrainte dans les NTC pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés	134

Figure 5.10 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans la fibre pour divers arrangement des NTC	135
Figure 5.11 Distribution de contrainte dans la fibre pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés.....	136
Figure 5.12 Effet de t_i et n sur E_i (a) $n=2$, (b) $n=10$, (c) $n=20$, (d) $n=40$	137
Figure 5.13 Evolution du module élastique de l'interphase avec n et D_{cnt}	138
Figure 5.14 Evolution du module d'élasticité du nanocomposite avec n et D_{cnt}	138
Figure 5.15 Evolution de E_c avec t_i et n	139
Figure 5.16 Variation de E_c avec D_{NTC} et t_i	139
Figure 5.17 Variation de E_i avec D_{NTC} et t_i	140
Figure 5.18 Nanocomposite avec des NTC ondulés, (a) Image microscopique SEM [138]; et (b) VER contenant des NTC ondulés.....	141
Figure 5.19 Evolution de E_c avec t_i : validation du modèle 3D MEF par la loi des mélanges ROM...141	141
Figure 5.20 Evolution du module élastique avec l'épaisseur de l'interphase et pour différentes formes des NTC	142
Figure 5.21 Distribution de contrainte (Pa) pour l'interphase et les NTC, (a) NTC alignés (b); Ondulation aléatoire des NTC (c); NTC sous forme d'arc de cercle	143
Figure 5.22 Evolution de E_x avec t_i pour diverses formes de NTC	144
Figure 5.23 Evolution de v_{zx} avec t_i pour diverses formes de NTC.....	144
Figure 5.24 Evolution de v_{xy} avec t_i pour diverses formes de NTC	145
Figure 5.25 Evolution de G_{zy} avec t_i pour diverses formes de NTC	145
Figure 5.26 Evolution du module élastique du composite en fonction du nombre d'éléments du maillage.....	146
Figure 5.27 Evolution du module du composite avec AR	147
Figure 5.28 Variation de la surface d'une nanoparticule d'argile avec AR	147
Figure 5.29 Distribution de contrainte sur la face $Z=500$ nm (a) AR=50 sans interphase, (b) AR=600 sans interphase, (c) AR=50 avec interphase, (d) AR=600 avec interphase	148
Figure 5.30 Evolution de E_x avec AR.....	149
Figure 5.31 Evolution de v_{zx} avec AR	149
Figure 5.32 Evolution de v_{xy} avec AR.....	150
Figure 5.33 Evolution de G_{zy} avec AR	150
Figure 5.34 Effet de t_i et n sur E_i (a) $n=2$, (b) $n=10$, (c) $n=20$, (d) $n=40$	151
Figure 5.35 Evolution du module élastique en fonction de la distance d	152
Figure 5.36 Distribution de contrainte pour la surface $z=500$ nm (a) $d=0$ nm, (b) $d=13$ nm.....	152
Figure 5.37 Evolution du module élastique en fonction de la distance D	153
Figure 5.38 Distribution de contrainte pour la surface $z=500$ nm (a) $D=15$ nm, (b) $D=150$ nm.	153

Liste des abréviations

PRF	Polymère Renforcés de Fibres
NTC	Nano Tubes de Carbone
NC	De l'anglais NanoClays : Nanoargile
AR	De l'anglais Aspect Ratio : Rapport de forme
BMC	De l'anglais Bulk Moulding Compound : moulage par compression
SMC	De l'anglais sheet moulding compound : moulage en feuille
BRIC	Brésil, Russie, Inde et Chine
PIB	Produit Intérieur Brut
ACMA	l'American Composites Manufacturers Association
PAN	polyacrylonitrile
CPS	Centipoise (unité de la viscosité)
RTM	De l'anglais Resin Transfer moulding : moulage par transfert de résine
RIM	De l'anglais Reacting injection moulding : moulage par injection réactionnelle
AFP	De l'anglais Automated fiber placement : placement automatisé des fibres
OEM	de l'anglais original equipment manufacturers : grands fabricants d'équipements
NASA	National Aeronautics and Space Administration : Agence Nationale de l'aéronautique et de l'espace
SWCNT	Single walled carbon nanotube : Nano tube de carbone simple paroi
DWCNT	Double walled carbon nanotube : Nano tube de carbone double paroi
MWCNT	Multi walled carbon nanotube : Nano tube de carbone multi paroi
TEM	Transmission electron microscopy : microscope électronique à transmission
SEM	scanning electron microscope : microscope électronique à balayage

MD	Dynamique moléculaire
MEF	Méthode des éléments finis
VER	Volume élémentaire représentatif
ROM	Rule of mixture : loi des mélanges
Hex	Hexagonal

Nomenclature

k	Conductivité thermique	(W/mK)
E	Module d'Young	Pa
F	Force	N
A	Aire	M ²
L	Longueur	M
C	Composante de la matrice de rigidité	Pa
S	Composante de la matrice de souplesse	Pa ⁻¹
D	Dimension	
m	Mètre	
s	seconde	
P	pression	Pa
a	longueur	m
r	rayon	m
G	Module de cisaillement	Pa
V	Fraction volumique	
n	Gacteur interfacial	
t	epaisseur	m
D	diamètre	m

Lettres grecques

σ	Conductivité électrique	(S/m)
σ	Contrainte normale	Pa
τ	Contrainte tangentielle	Pa
ε	Déformation	
Δ	Difference	m
ν	Coefficient de Poisson	

Indices et exposants

i,j	Indice d'incrémentaion
ave	moyenne
x	Direction X
y	Direction Y
z	Direction Z
m	matrice
f	Fibre
t	NTC
i	Intérieur
o	extérieur
i	Interphase
NC	Nanoargile

Introduction générale

Dans le contexte mondial de la demande sur les matériaux par les différents acteurs économiques, il existe un intérêt et une demande continue pour de nouveaux matériaux plus solides, plus rigides et plus légers que leurs prédécesseurs. La voie scientifique et industrielle des composites à base de polymères renforcés de fibres (PRF), a été couronnée de succès principalement parce que ces matériaux étaient capables d'offrir une efficacité structurelle et des rapports résistance / poids plus élevés que les matériaux traditionnels tels que les métaux, les plastiques et le bois. Ces technologies offrent des performances exceptionnelles ; cependant, ces dernières années, il y a eu des préoccupations croissantes concernant l'épuisement, et en même temps l'augmentation des coûts, des ressources pétrolières qui servent de matières premières pour ces matériaux à matrice polymère.

Parmi les alternatives proposées et les plus citées sont les biocomposites et particulièrement à fibres naturelles. L'utilisation de fibres naturelles comme renfort dans une résine augmente non seulement les propriétés mécaniques par rapport à celles de la résine pure, mais peut également réduire le coût du produit résultant. Au cours des deux dernières décennies, l'industrie des biocomposites a connu une croissance continue en raison des progrès technologiques et de l'augmentation des applications de ces matériaux. La production de produits chimiques et de matériaux à partir de ressources biosourcées devrait augmenter continuellement, passant d'environ 12% en 2010 à 25% en 2030 [1]. Actuellement, les biocomposites ont trouvé des applications dans les industries du transport, de l'emballage, du bâtiment, du biomédical et des biens de consommation.

Pour de plus amples utilisations des biocomposites notamment là où de hautes propriétés mécaniques sont requises, les nanorenforts sont un des plus prometteurs renforts aux biocomposites.

L'utilisation de particules nanométriques (nanoparticules), de fibres nanométriques (nanofibres) et de charges nanométriques (nanocharges) comme phase de renforcement dispersée dans une matrice primaire peut améliorer la rigidité du composite obtenu plus que lorsque des éléments de renforcement de taille macro sont utilisés. C'est pourquoi les chercheurs ont donné vie à l'idée de fabriquer un nano-bio-composite (c'est-à-dire un bio-composite avec des renforts ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 50 nm). Les matériaux ainsi fabriqués sont capables de supporter de plus grandes excitations mécaniques en raison de leur nature plus rigide. Par exemple, les structures nano-bio-composites peuvent être de meilleurs candidats pour être utilisées dans les applications dans lesquelles l'élément mécanique est supposé être soumis à des excitations de flambage critiques.

Peu d'études ont étudiées le comportement mécanique des nano-bio-composites et encore moins celles qui considèrent un matériau nano-bio-composite à 4 phases. Le matériau étudié dans cette thèse est un nano-bio-composite renforcé par la fibre de palmier dattier et des nanoparticules (Nano tubes de carbone "NTC" et des Nano particules d'argiles "NC" de l'anglais « NanoClays »). Pour ce faire un modèle à trois ensuite à quatre phases est développé et les calculs numériques et analytiques permettent d'extraire les propriétés mécaniques d'un tel matériau. Plusieurs paramètres sont considérés incluant l'interphase, interface, ondulation des NTC, rapports de forme, distance entre nanoparticule et le point de chargement, distance entre nano particules ...etc.

Cette thèse devra apporter les connaissances nécessaires à l'étude du comportement mécanique d'un nano-bio-composites tout en considérant les paramètres nécessaires pour modéliser son comportement réel. Pour ce faire la thèse a été structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre abordera des généralités sur les matériaux composites. En premier, un historique et définition seront donnés. Ensuite seront abordés quelques connaissances fondamentales sur les matériaux composites à savoir : la matrice, les renforts, techniques de fabrication et applications.

Le deuxième chapitre est dédié aux nano-bio-composites. Le lecteur trouvera des généralités sur les biocomposites, les fibres naturelles et en particulier la fibre de palmier dattier et les biopolymères. Une deuxième partie de ce chapitre est dédiée aux nanocomposites et aux nanorenforts, en particulier les Nano tubes de carbone "NTC" et les Nano particules d'argiles "NC" (de l'anglais NanoClays), où seront cités leurs structures, propriétés, méthodes de productions et applications.

Le troisième chapitre est relatif au comportement mécanique des matériaux composites. Des rappels sur les principes et définitions de bases de la mécanique des solides seront cités. Ensuite, un état de l'art sur le comportement mécanique des composites renforcés par des nanotubes de carbone et nano particules d'argiles sera cités avec les méthodes employés et les résultats obtenus par les chercheurs.

Le quatrième chapitre traitera la méthodologie suivie pour l'extraction des propriétés du nano-bio-composite. La méthode analytique sera développée et l'approche numérique par éléments finis sera elle aussi donnée en détails et la résolution sera faite par le progiciel de simulation numérique Ansys.

Le cinquième chapitre est relatif aux résultats et discussions. La première partie sera dédiée au nano-bio-composite renforcé par la fibre de palmier dattier et les NTC. Un premier comparatif entre deux volumes élémentaires représentatifs sera fait. Ensuite l'effet de la

fraction volumique des NTC, leur ondulation et leur dispersion dans la matrice sur le module du composite sera étudié. Un modèle à quatre phases sera développé incluant l'interphase. L'effet de l'épaisseur de l'interphase, des conditions interfaciales et du diamètre des NTC, sur le module de l'interphase et du composite sera évalué et discuté.

La seconde partie de ce chapitre est dédiée au nano-biocomposites renforcée par des nanoargiles. Une étude de convergence du maillage sera établie, ensuite, l'effet de plusieurs paramètres (incluant le rapport de forme AR (de l'anglais Aspect Ratio), l'épaisseur de l'interphase, la distance entre nanoparticules, et la distance par rapport au point de chargement) sur le module du composite sera évalué et discuté.

Enfin, on termine par une conclusion générale faisant part d'une synthèse de tout le travail réalisé ainsi que les objectifs atteints par rapport à la problématique énoncé dans cette introduction.

*Chapitre 1 : Généralités sur les
matériaux composites*

1.1. Historique et définition

Les matériaux composites ne sont pas des nouveaux matériaux inventés récemment mais ils font partis des premiers matériaux utilisés par l'homme. En effet, un morceau de bois est un composite, avec de longues fibres de cellulose maintenues ensemble par une substance appelée lignine. Les matériaux composites sont formés en combinant deux ou plusieurs matériaux qui ont des propriétés assez différentes, et ils ne se dissolvent pas ou ne se mélangent pas les uns dans les autres. Les différents matériaux du composite travaillent ensemble pour donner au composite des propriétés uniques. Les humains utilisent des matériaux composites depuis des milliers d'années dans différents domaines. Les premières utilisations des composites remontent à 1500 av. J.-C., lorsque les premiers Égyptiens et les colons mésopotamiens utilisaient un mélange de boue et de paille pour créer des bâtiments solides et durables. La combinaison de boue et de paille dans un bloc de brique lui confère une forte propriété à la fois contre la compression et la déchirure ou la flexion. La paille a continué à renforcer les anciens produits composites, y compris la poterie et les bateaux [2]. En 1200 après JC, les Mongols ont inventé le premier arc composite utilisant une combinaison de « colle animale », d'os et de bois. Les arcs étaient pressés et enveloppés d'écorce de bouleau. Ces arcs étaient puissants et précis. Les arcs mongols composites ont contribué à assurer la domination militaire de Gengis Khan. En raison de leurs avantages tels que la légèreté et la robustesse, bon nombre des plus grandes avancées dans les composites étaient le résultat des besoins du temps de guerre. Pendant la Seconde Guerre mondiale, de nombreux matériaux composites ont été développés et déplacés du laboratoire à la production réelle [2].

Le développement et le besoin de matériaux composites aboutissent également à l'industrie des polymères renforcés par des fibres (PRF). En 1945, plus de 7 millions de livres de fibres de verre étaient utilisées pour divers produits, principalement pour des applications militaires. Les matériaux composites ont continué à décoller après la guerre et se sont développés rapidement dans les années 1950.

Les innovateurs des composites tentaient ambitieusement d'introduire les composites sur d'autres marchés tels que l'aérospatiale, la construction et le transport. Les avantages des composites PRF, en particulier sa résistance à la corrosion, sont devenus connus du secteur public. Les bateaux étaient un produit évident qui en a bénéficié. La première coque de bateau commercial composite a été introduite en 1946. Une carrosserie d'automobile complète a été fabriquée à partir de composite et testée en 1947 [2]. Cela a conduit au développement de la

Chevrolet Corvette 1953. L'avènement de l'ère de l'automobile a donné naissance à plusieurs nouvelles méthodes de moulage telles que le moulage par compression (BMC de l'anglais Bulk Moulding Compound) et du moulage en feuille (SMC de l'anglais sheet moulding compound). Les deux techniques sont devenues la méthode de moulage dominante pour l'industrie automobile et d'autres industries. Au début des années 1950, des méthodes de fabrication telles que l'enroulement de filament à grande échelle, la pultrusion et le moulage de sacs sous vide ont été développées. Dans les années 1960, le marché maritime est devenu le plus gros consommateur de matériaux composites [2]. En 1961, la première fibre de carbone a été brevetée et plusieurs années plus tard est devenue disponible dans le commerce. Dans les années 1970, l'industrie des composites a commencé à mûrir. De nombreuses résines meilleures et des fibres de renforcement améliorées ont été développées pendant cette période pour des applications de composites. Dans les années 1970, le marché de l'automobile a dépassé la marine en tant que marché numéro un - une position qu'il conserve aujourd'hui. À la fin des années 70 et au début des années 80, les composites ont été utilisés pour la première fois dans des applications d'infrastructure en Asie et en Europe. Le premier pont piétonnier entièrement composite a été installé à Aberfeldy, en Écosse, dans les années 1990. Au cours de cette période, le premier tablier de pont en béton armé PRF a été construit à McKinleyville, en Virginie occidentale, et le premier tablier de pont pour véhicules tout-composites a été construit à Russell, Kansas. Les composites continuent de trouver des applications aujourd'hui [2]. Les nanomatériaux sont incorporés dans des fibres et des résines améliorées utilisées dans les nouveaux composites. La nanotechnologie a commencé à être utilisée dans les produits commerciaux au début des années 2000. Les nanotubes de carbone peuvent être utilisés comme renforcement de composite dans les polymères pour améliorer les propriétés mécaniques, thermiques et électriques du produit pure [2].

De nos jours, l'industrie des composites est toujours en évolution, une grande partie de la croissance étant désormais concentrée sur les énergies renouvelables. Les pales d'éoliennes, en particulier, repoussent constamment les limites de la taille et nécessitent des matériaux composites avancés. Par exemple, les ingénieurs peuvent concevoir pour adapter le composite en fonction des exigences de performance, ce qui rend la feuille composite très solide dans une direction en alignant les fibres, mais plus faible dans une autre direction où la force n'est pas si importante. Les ingénieurs peuvent également sélectionner des propriétés telles que la résistance à la chaleur, aux produits chimiques et aux intempéries en choisissant un matériau de matrice approprié. Ces dernières années, une conscience environnementale croissante et une

prise de conscience de la nécessité d'un développement durable ont suscité l'intérêt d'utiliser des fibres naturelles comme renforts dans les composites pour remplacer les fibres synthétiques [3, 4, 5, 6]. Ce chapitre cherche à donner un aperçu de la science et de la technologie en relation avec le matériau composite, le processus de fabrication et l'utilisation.

1.2. Matrice

En général, un composite se compose de trois composants : (i) la matrice en tant que phase continue ; (ii) les renforts sous forme de phase discontinue ou dispersée, y compris les fibres et les particules ; et (iii) la région d'interphase fine, également connue sous le nom d'interface [7, 8]. En choisissant soigneusement la matrice, le renfort et le processus de fabrication qui les réunit, les ingénieurs peuvent adapter les propriétés pour répondre à des exigences spécifiques [2]. Au cours des dernières décennies, de nombreux nouveaux composites ont été développés, certains avec des propriétés très précieuses.

Tout matériau peut servir de matrice pour le composite. Cependant, les matériaux de matrice sont généralement des céramiques, des métaux et des polymères. En réalité, la majorité des matériaux matriciels qui existent sur le marché des composites sont des polymères. Il existe plusieurs matrices polymères différentes qui peuvent être utilisées dans les matériaux composites. Parmi les composites à matrice polymère, les composites à matrice thermodurcissable sont plus prédominants que les composites thermoplastiques. Bien que les thermodurcis et les thermoplastiques semblent similaires, ils ont des propriétés et des applications très différentes. Comprendre les différences de performances peut aider à prendre de meilleures décisions d'approvisionnement et à concevoir des produits en tant que composites [2].

Les thermodurcissables sont des matériaux qui subissent une réaction chimique ou un durcissement et se transforment normalement d'un liquide à un solide. Dans sa forme non durcie, le matériau contient de petites molécules non liées appelées monomères. L'addition d'un second matériau en tant qu'agent de réticulation, agent de durcissement, catalyseur et / ou la présence de chaleur ou de certaines autres influences activatrices amorcera la réaction chimique ou la réaction de durcissement. Au cours de cette réaction, les molécules se réticulent et forment des chaînes moléculaires et un réseau de réticulation significativement plus longs, provoquant la solidification du matériau. Le changement d'état thermodurci est permanent et irréversible. Par la suite, une exposition à une chaleur élevée après la solidification provoquera la

dégradation du matériau et non sa fusion. En effet, ces matériaux se dégradent généralement à une température inférieure à celle où ils pourraient fondre.

Les thermoplastiques sont des plastiques pouvant être traités par fusion. Les matériaux thermoplastiques sont traités à la chaleur. Lorsqu'une quantité suffisante de chaleur est ajoutée pour amener la température du plastique au-dessus de son point de fusion, le plastique fond, se liquéfie ou se ramollit suffisamment pour être traité. Lorsque la source de chaleur est supprimée et que la température du plastique chute en dessous de son point de fusion, le plastique se solidifie à nouveau en un solide semblable à du verre. Ce processus peut être répété, le plastique fondant et se solidifiant lorsque la température monte au-dessus et descend en dessous de la température de fusion, respectivement. Cependant, le matériau peut être de plus en plus sujet à une détérioration à l'état fondu, il y a donc une limite pratique au nombre de fois que ce retraitement peut avoir lieu avant que les propriétés du matériau ne commencent à en souffrir. De nombreux polymères thermoplastiques sont de type addition, capables de donner de très longues longueurs de chaînes moléculaires ou des poids moléculaires très élevés [2].

Les matériaux thermodurcis et thermoplastiques ont leur place sur le marché. D'une manière générale, les thermodurcissables ont tendance à exister depuis longtemps et à avoir une place bien établie sur le marché. Ils ont souvent des coûts de matières premières inférieurs et fournissent souvent un mouillage facile de la fibre de renforcement et un formage facile vers des géométries de pièces finales. En d'autres termes, les thermodurcissables sont souvent plus faciles à traiter que les thermoplastiques. Les thermoplastiques ont tendance à être plus résistants ou moins cassants que les thermodurcissables. Ils peuvent avoir une meilleure résistance chimique, n'ont pas besoin de réfrigération comme le font souvent les thermodurcis non durcis (matériaux préimprégnés) et peuvent être plus facilement recyclés et réparés.

Les thermodurcissables sont classés en résines polyester, résines époxy, résines vinylester, phénoliques, polyuréthanes et autres résines haute température telles que les esters cyanates, etc. L'industrialisation rapide dans les économies en développement du monde entier est l'un des principaux facteurs de stimulation du thermodurcissable marché. La demande de matériaux de haute performance et légers de diverses industries d'utilisation finale telles que l'automobile, les réservoirs de produits chimiques et les réservoirs d'eau devrait élargir le marché mondial des thermodurcissables au cours des 6 prochaines années. La demande croissante de thermodurcissables des économies émergentes comme le Brésil, la Russie, l'Inde et la Chine (BRIC) devrait stimuler le marché. Les pays BRIC sont les quatre économies à la croissance la

plus rapide au monde, avec des taux de croissance du PIB supérieurs au taux de croissance du PIB mondial.

Cependant, les fluctuations fréquentes des prix des matières premières constituent l'un des principaux facteurs inhibant la croissance du marché. L'Asie-Pacifique représente le plus grand marché des thermodurcissables en raison de la croissance du marché automobile, principalement en Chine et en Inde. Le Japon est un marché mature et devrait rester stagnant au cours des prochaines années. La Chine est le plus grand marché automobile au monde et l'Inde se classe également parmi les cinq premiers marchés automobiles du monde. L'Asie, en plus d'être le plus grand marché, est également le marché à la croissance la plus rapide pour les thermodurcissables. Le marché nord-américain des thermodurcissables est principalement porté par l'initiative réglementaire visant à réduire le poids des automobiles de 70% d'ici 2030 aux États-Unis afin de réduire la consommation de carburant. Les résines de polyester et le polyuréthane représentent les deux types de thermodurcissables les plus populaires sur le marché mondial. Le marché mondial des thermodurcissables est dominé par les grandes multinationales présentes tout au long de la chaîne de valeur. Certaines des principales sociétés opérant sur le marché des thermodurcissables comprennent Arkema, BASF, Asahi Kasei Chemical Corp, Bayer AG, Chevron Phillips Chemical Company LLC, Sinopec, Dow Chemical Company, Eastman Chemical Company et Lyondell Basell Industries, entre autres. À ce jour, les thermodurcissables ont été utilisés principalement dans l'industrie. Ils sont généralement favorisés pour diverses raisons, en particulier sur les avions commerciaux. Les composites thermodurcissables sont utilisés depuis 30 à 40 ans dans l'aérospatiale. Par exemple, le fuselage du Boeing 787 est un polymère à base d'époxy [2].

D'autre part, l'utilisation des polymères thermoplastiques rend le matériau composite plus facilement moulable par rapport aux polymères thermodurcis. Selon l'American Composites Manufacturers Association (ACMA), l'industrie des thermoplastiques devrait croître de 4,9% au cours des prochaines années et atteindre environ 8,2 milliards de dollars, avec des opportunités encore plus importantes dans les économies émergentes. Les polymères thermoplastiques offrent également une solution simple pour recycler les composants composites, une préoccupation lorsqu'il s'agit d'adopter des matériaux composites. Les composites thermoplastiques peuvent répéter le cycle de chauffage et de refroidissement plusieurs fois, donnant ainsi au produit une durée de conservation presque indéfinie et ajoutant plus de valeur pour les industries concernées par la recyclabilité des composites. C'est notamment le cas pour la croissance des thermoplastiques à fibres naturelles aux États-Unis et

en Europe occidentale. Par exemple, les composites bois-plastique, utilisés pour les matériaux de terrasse et d'autres substitutions du bois, ont augmenté de 35 à 40% au cours des 5 dernières années. Selon Lucintel (la première société mondiale de conseil en gestion et d'études de marché), les pays d'Asie et d'Europe de l'Est mèneront la croissance de l'adoption des thermoplastiques, car la production automobile et la production de composants automobiles thermoplastiques augmentent rapidement dans ces régions. Cependant, les secteurs de l'automobile aux États-Unis et en Europe occidentale pourraient ne pas connaître le même taux de croissance élevé, mais devraient se développer régulièrement au cours des 5 prochaines années, principalement en raison de l'acceptation d'une nouvelle application composite. L'étude indique que même si les gains seront limités par la hausse des coûts de l'énergie et la concurrence des matériaux moins chers, il existe des opportunités importantes dans les économies émergentes telles que la Chine, la Russie, le Brésil et l'Inde . Récemment, une tendance majeure dans l'industrie aérospatiale est une évolution vers une plus grande utilisation des thermoplastiques par rapport aux époxydes thermodurcissables « traditionnels ». Cela ouvre également une opportunité pour les thermoplastiques.

Les thermoplastiques sont les matières plastiques dominantes dans l'ensemble, en particulier dans les applications non renforcées. Les thermodurcissables sont utilisés dans des applications non renforcées dans un but spécifique où ils présentent un avantage en raison de certaines propriétés uniques.

Cependant, sur le marché des renforcés ou des composites, les thermodurcissables sont dominants et les thermoplastiques ne sont utilisés que dans des applications où leurs avantages uniques sont importants. Sur le marché des composites, le thermodurcissable représente environ 80% du matériau total utilisé. La taille du marché mondial des résines composites par application finale, en termes de valeur, était de 9 317,4 millions USD en 2014 et devrait croître de 5,6% jusqu'à 2020 [2].

1.3. Renforts

Les renforts de composites peuvent se présenter sous diverses formes telles que des fibres, des flocons ou des particules. Chacun de ceux-ci a ses propres propriétés, et par conséquent, chacun a son propre domaine d'applications. Parmi eux, les fibres sont les plus couramment utilisées dans les applications composites, et elles ont le plus d'influence sur les propriétés des matériaux composites. Les fibres ont le rapport d'aspect élevé entre la longueur et le diamètre, qui peut fournir un transfert de contrainte de cisaillement efficace entre la matrice et les fibres,

et la capacité de traiter et de fabriquer la pièce composite sous diverses formes en utilisant différentes techniques.

Différents types de fibres ont été utilisés pour renforcer les composites à matrice polymère. Les plus courants sont les fibres de carbone, les fibres de verre, les fibres d'aramide (Kevlar et Twaron) et les fibres de bore. Les fibres de verre sont utilisées comme renfort depuis des siècles, notamment par les verriers vénitiens de la Renaissance.

La fibre de carbone a été inventée pour la première fois près de Cleveland, Ohio, en 1958. Ce n'est que lorsqu'un nouveau procédé de fabrication a été développé dans un centre de recherche britannique en 1963 que le potentiel de résistance de la fibre de carbone a été réalisé. Les principaux précurseurs des fibres de carbone sont le polyacrylonitrile (PAN), le brai, la cellulose (rayonne) et certains autres précurseurs potentiels tels que la lignine et le polyéthylène. Les fibres de carbone sont fabriquées par étirage du précurseur de polymère PAN, filage en fusion du brai fondu et graphitisation sous contrainte de traction.

Le module des fibres de carbone dépend du degré de perfection de l'alignement. Les imperfections d'alignement se traduisent par des vides de forme complexe allongés parallèlement à l'axe de la fibre, qui agissent comme des élévateurs de contraintes et des points de faiblesse. L'alignement varie considérablement selon la voie et les conditions de fabrication. Les fibres à haut module sont celles qui ont été soumises à un traitement thermique à plus de 1650 ° C, possèdent un ordre tridimensionnel des atomes, ont des teneurs en carbone supérieures à 99% (bien que leur structure graphitique soit toujours inférieure à 75%), et ont une résistance à la traction supérieure à 350 GPa. Les fibres de carbone à haut module et à haute résistance ont des diamètres de 7 à 8 µm et sont constituées de petites cristallites de graphite «turbostratique». Les couches n'ont pas de séquence d'empilement régulière et l'espacement moyen entre les plans est de 0,34 nm. Pour obtenir un module et une résistance élevés, les plans de couche du graphite doivent être alignés parallèlement à l'axe de la fibre. Les fibres de carbone présentent plusieurs avantages, notamment une rigidité élevée, une résistance à la traction élevée, un faible poids, une résistance chimique élevée et une température élevée. Les fibres de carbone peuvent être utilisées dans diverses applications telles que l'aérospatiale, l'automobile, les articles de sport et les biens de consommation.

Kwlek est un chimiste de DuPont qui a inventé en 1965 une fibre d'aramide connue sous le nom de Kevlar, la fibre, légère et plus résistante que l'acier est utilisée dans les gilets pare-balles dans le monde entier.

Récemment, avec les avantages de propriétés mécaniques raisonnables, de faible densité, des avantages environnementaux, de capacité de renouvellement et de faisabilité économique, les fibres naturelles ont fait l'objet d'une plus grande attention dans les applications composites. Les fibres naturelles dans la définition simple sont des fibres qui ne sont pas synthétiques ou artificielles et sont classées en fonction de leur origine animale, minérale ou végétale [9]. Les fibres naturelles sont un de ces matériaux compétents qui seraient utilisés pour remplacer les matériaux synthétiques et leurs produits associés pour les applications nécessitant moins de poids et de conservation d'énergie. Les fibres végétales naturelles sont entièrement dérivées de sources végétatives et sont entièrement biodégradables dans la nature. La matrice polymère renforcée de fibres a reçu une attention considérable dans de nombreuses applications en raison de ses bonnes propriétés. Les indicateurs actuels sont que l'intérêt pour les composites de fibres naturelles par l'industrie continuera de croître rapidement dans le monde entier. L'application de composites polymères renforcés de fibres naturelles et de résines à base naturelle pour remplacer les polymères synthétiques existants ou les matériaux renforcés de fibres de verre est énorme. Cependant, la qualité des fibres naturelles est influencée de manière significative par l'âge de la plante, l'espèce, l'environnement de croissance, la récolte, l'humidité, la qualité du sol, la température et les étapes de traitement.

1.4. Techniques de fabrication composites

Il existe plusieurs méthodes de fabrication de matériaux composites. Le choix d'une méthode pour une pièce dépendra des matériaux, de la conception de la pièce, des performances et de l'utilisation finale ou de l'application.

1.4.1. Moulage par contact ouvert

La pose manuelle est une technique de moulage par contact ouvert pour la fabrication de matériaux composites. Les résines sont imprégnées à la main dans des fibres qui se présentent sous la forme de tissus tissés, tricotés, cousus ou collés. Dans cette technique, le moule est d'abord traité avec un démoulage, des fibres sèches ou des tissus secs sont déposés sur un moule, et de la résine liquide est ensuite versée et étalée sur les lits de fibres. Ceci est généralement accompli par des rouleaux ou des brosses, avec une utilisation croissante d'imprégnateurs du type à rouleaux pinceurs pour forcer la résine dans les tissus au moyen de rouleaux rotatifs et d'un bain de résine. Un rouleau ou une brosse est utilisé pour mouiller les fibres et éliminer l'air emprisonné dans les couches. Quelques couches de fibres sont mouillées et les stratifiés

durcissent dans des conditions atmosphériques standard. Une fois ces couches durcies, d'autres couches sont ajoutées, comme le montre la Figure 1.1.

La pulvérisation est également une technique d'application en moule ouvert pour les composites. La technique de pose par pulvérisation est considérée comme une extension de la méthode de pose manuelle. Dans ce processus, le moule est d'abord traité avec un démoulage. Si une couche de gel est utilisée, il est pulvérisé dans le moule à une certaine épaisseur après l'application du démoulage. La couche de gel est ensuite durcie et le moule est prêt pour le traitement. La fibre et la résine catalysée à une viscosité de 500 à 1000 cps sont pulvérisées dans le moule à l'aide d'un pistolet de pulvérisation hacheur. Le pistolet coupe le câble de fibres continues en longueurs de faisceau de fibres courtes, puis souffle les fibres courtes directement dans le flux de résine pulvérisée de sorte que les deux matériaux soient appliqués simultanément sur la surface du moule, comme illustré à la Figure 1.2. Dans les étapes finales du processus de pulvérisation, les travailleurs compactent le stratifié à la main avec des rouleaux. La pièce composite est ensuite durcie, refroidie et retirée du moule.

Les méthodes de pose à la main et de pulvérisation sont souvent utilisées en tandem pour réduire les coûts de main-d'œuvre. Il s'agit d'un processus courant pour fabriquer des produits composites en fibre de verre tels que des baignoires, des coques et des ponts de bateaux, des ailes, des cabines de douche, des spas, des cabines de camions et d'autres formes relativement grandes et non complexes.

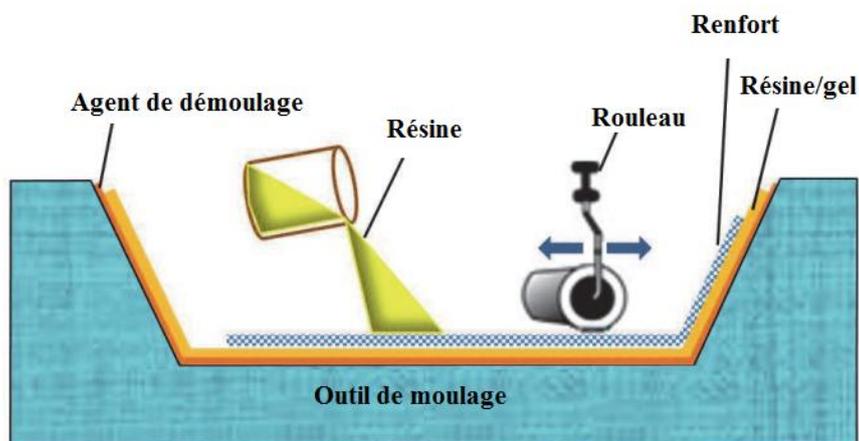


Figure 1.1 Moulage au contact

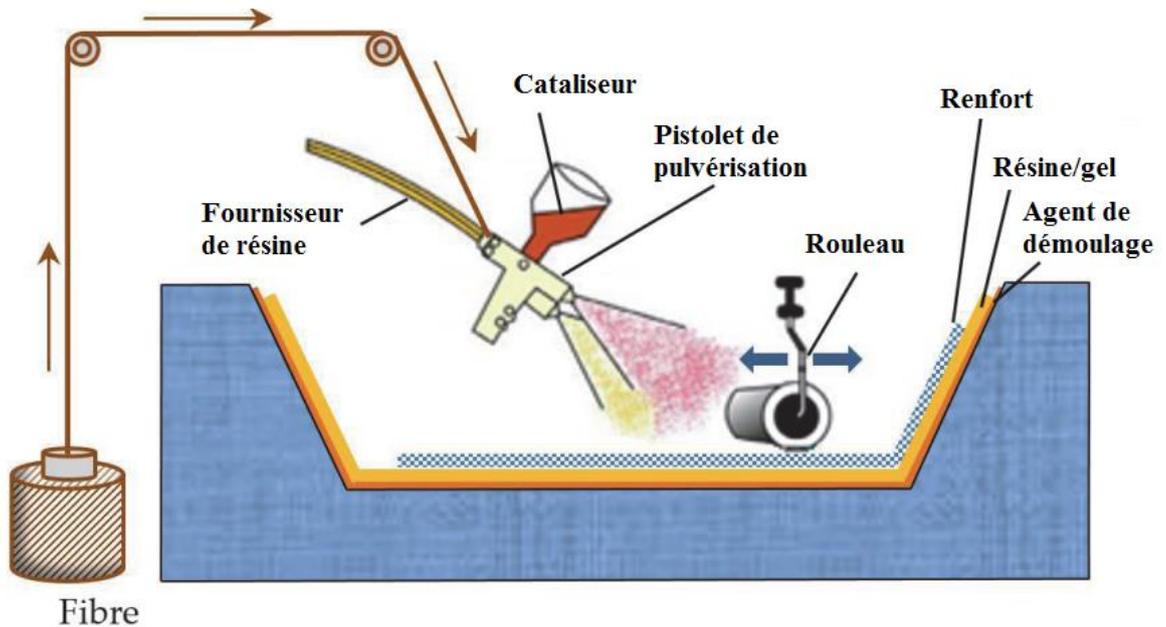


Figure 1.2 Procédé de moulage par pulvérisation

1.4.2. Processus d'infusion de résine

Avec la demande sans cesse croissante de cadences de production plus rapides, l'industrie a utilisée des procédés de fabrication alternatifs pour remplacer la pose manuelle et a encouragé les fabricants à automatiser ces processus dans la mesure du possible.

Le moulage par transfert de résine (RTM), parfois appelé moulage liquide, est un processus assez simple. Dans cette technique, le moule est d'abord traité avec un démoulage. Le renfort sec, typiquement une préforme, est ensuite placé dans le moule et le moule est fermé. La résine et le catalyseur à faible viscosité sont dosés et mélangés, puis pompés dans le moule sous une pression faible à modérée à travers les orifices d'injection, en suivant des chemins prédéfinis à travers la préforme. Une résine à faible viscosité est utilisée dans la technique RTM pour garantir que la résine pénètre à travers la préforme rapidement et complètement avant le gel et le durcissement, en particulier avec les pièces composites épaisses.

Le moulage par injection réactionnelle (RIM) injecte une résine à durcissement rapide et un catalyseur dans le moule en deux flux séparés. Le mélange et la réaction chimique se produisent dans le moule plutôt que dans une tête de distribution. Les fournisseurs de l'industrie automobile ont combiné la RIM structurelle (ou SRIM) avec des méthodes de préformage

rapide pour fabriquer des pièces structurales qui ne nécessitent pas de finition de classe A. La Figure 1.3 décrit le schéma du Processus RTM [10].

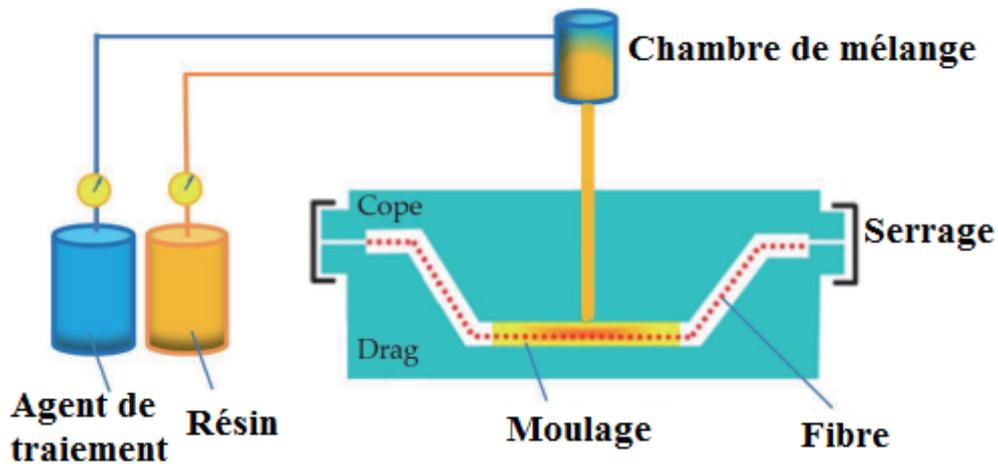


Figure 1.3 Processus RTM

1.4.3. Moulage par compression

Le moulage par compression est un processus précis et potentiellement rapide pour produire des pièces composites de haute qualité dans une large gamme de volumes. Le matériau est placé manuellement ou par robotique dans le moule. Les moitiés du moule sont fermées et la pression est appliquée à l'aide de presses hydrauliques. Le temps de cycle varie en fonction de la taille et de l'épaisseur de la pièce.

Ce processus produit des pièces complexes à haute résistance dans une grande variété de tailles. Les composites sont couramment traités par moulage par compression et comprennent des préimprégnés thermodurcissables, des thermoplastiques renforcés de fibres, des composés de moulage tels que des composés de moulage en feuille (SMC), des composés de moulage en vrac (BMC) et des rubans thermoplastiques coupés. La Figure 1.4 montre le schéma du processus de moulage par compression.

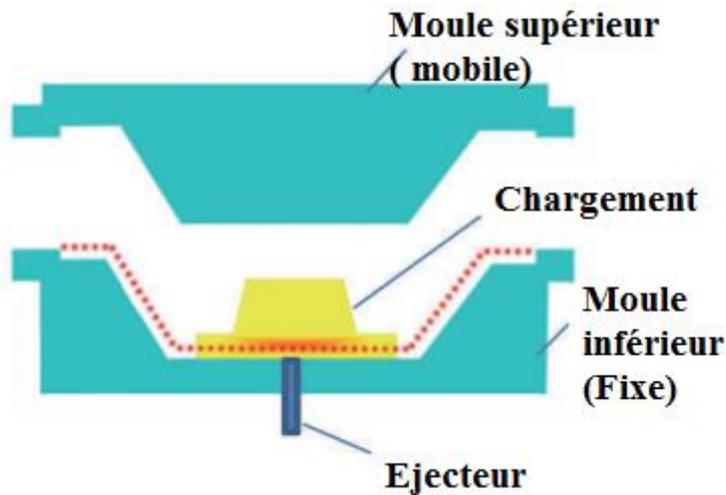


Figure 1.4 Processus de moulage par compression

1.4.4. Moulage par injection

Le moulage par injection est un processus fermé comme le montre la Figure 1.5. Il est rapide, à volume élevé, à basse pression et le plus couramment utilisé pour les thermoplastiques chargés, tels que le nylon avec de la fibre de verre hachée. Le procédé de moulage par injection est utilisé depuis près de 150 ans. Les machines de moulage par injection à vis alternative ont été introduites dans les années 1960 et sont toujours utilisées aujourd'hui [2]. Les vitesses d'injection sont généralement d'une à quelques secondes, et de nombreuses pièces peuvent être produites par heure dans certains moules à empreintes multiples.

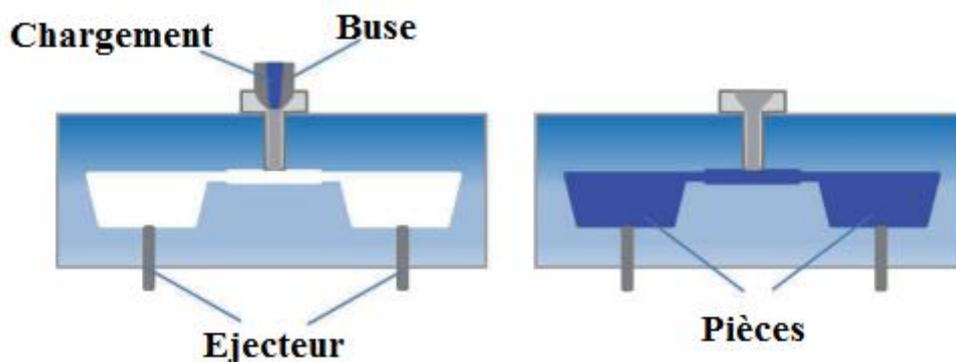


Figure 1.5 Processus du moulage par injection

1.4.5. Enroulement de filament

L'enroulement de filament est une méthode de fabrication continue qui peut être hautement automatisée et reproductible, avec des coûts de matériau relativement bas, comme le montre la Figure 1.6.

Un long outil cylindrique appelé mandrin est suspendu horizontalement entre les supports d'extrémité. Les fibres sèches passent dans un bain de résine pour être mouillées. L'instrument d'application de fibre se déplace d'avant en arrière sur la longueur d'un mandrin rotatif avec le chariot transversal, plaçant la fibre sur l'outil dans une configuration prédéterminée.

Des machines d'enroulement de filament commandées par ordinateur sont utilisées pour disposer les axes de mouvement [11, 12]. L'enroulement filamentaire est un exemple de matériaux composites aérospatiaux.

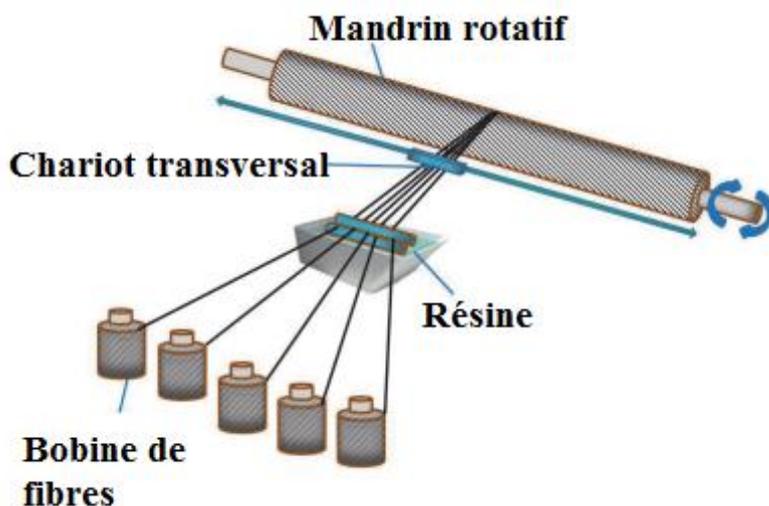


Figure 1.6 Enroulement de filament

1.4.6. Processus de pultrusion

La pultrusion de composite est une méthode de traitement pour produire des longueurs continues de formes structurales en polymère renforcé de fibres avec des sections transversales constantes. Il s'agit d'une méthode de fabrication continue qui peut être hautement automatisée. Dans ce processus, un faisceau continu de fibres sèches est tiré à travers une station de mouillage de résine chauffée.

Le faisceau mouillé est tiré dans des matrices chauffées, et la forme en coupe transversale de la fibre tirée est formée par ces matrices. La résine est durcie et les composites sont formés.

Les pièces sont ensuite fabriquées en coupant la pièce durcie longtemps. Ce processus est limité aux pièces droites à section transversale constante, telles que les poutres en I, les poutres en T ou les sections de cadre et les rails d'échelle. La Figure 1.7 montre le schéma du processus de pultrusion. La pultrusion est utilisée dans la fabrication de composants linéaires tels que des échelles et des moules.

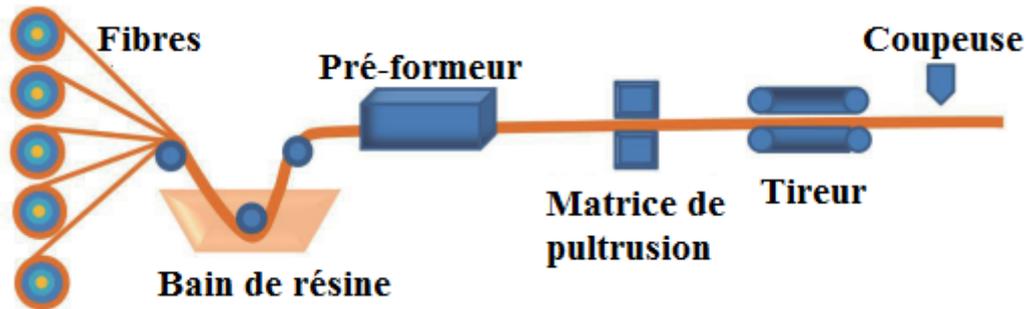


Figure 1.7 Processus de pultrusion

1.4.7. Placement automatisé des fibres

Le placement automatisé des fibres (AFP) est l'une des méthodes les plus avancées pour la fabrication et la fabrication de matériaux composites, comme le montre la Figure 1.8. Cette méthode est utilisée presque exclusivement avec un ruban continu renforcé de fibres. Un robot est utilisé pour placer un ruban renforcé de fibres et construire une structure une couche (couche) à la fois. Une bande de matériau constituée de multiples bandes étroites de ruban (câbles) est placée là où ces câbles mesurent généralement 0,125 et 0,25 pouces de large. L'utilisation de la robotique donne à l'opérateur un contrôle actif sur toutes les variables critiques du processus, ce qui rend le processus hautement contrôlable et reproductible. Cette méthode permet la fabrication de pièces hautement personnalisées car chaque pli peut être placé à différents angles pour porter au mieux les charges requises [13].

Les avantages du placement des fibres sont la vitesse de traitement et la réduction des rebuts de matériau et des coûts de main-d'œuvre. Souvent, le procédé est utilisé pour fabriquer de grandes pièces thermodurcissables aux formes complexes. Semblable au processus ATP, la pose automatisée de ruban (ATL) est un processus automatisé encore plus rapide dans lequel le ruban préimprégné, plutôt que des câbles simples, est déposé en continu pour former des pièces.

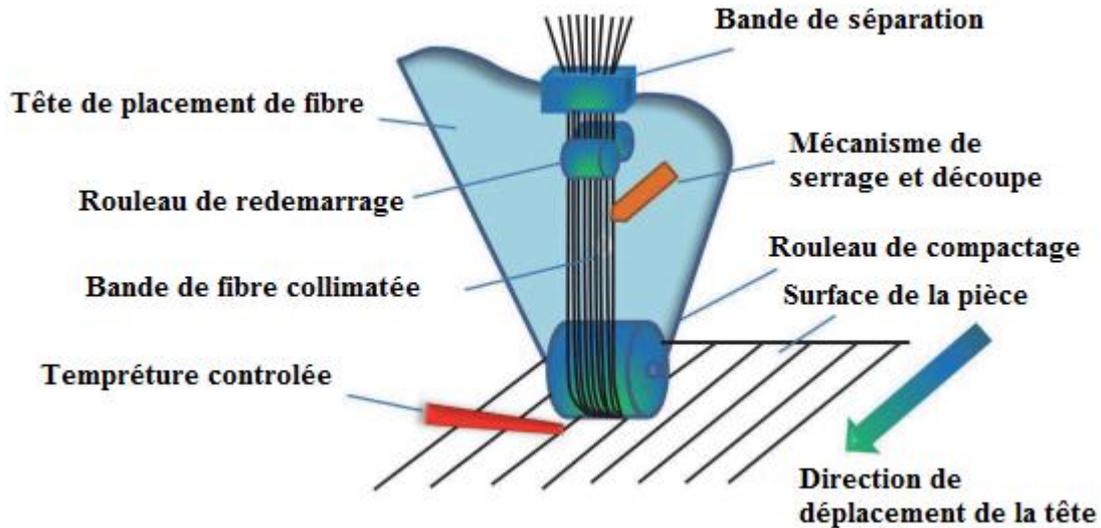


Figure 1.8 Processus de placement automatisé des fibres

1.4.8. Fabrication additive

La fabrication additive est également connue sous le nom de technique d'impression 3D. La fabrication additive est un changement radical dans le développement de concepts de prototypage rapide introduits il y a plus de 20 ans. Il s'agit d'un processus de fabrication d'un objet solide à partir d'un modèle numérique tridimensionnel, généralement en déposant plusieurs couches minces successives d'un matériau. La fabrication d'une structure composite avec une seule buse utilise un filament composite polymère et contient du polymère et des additifs tels que des microsphères de caoutchouc, des particules de fibre de verre ou de carbone, de la farine de bois, etc. comme le montre la Figure 1.9. Cette forme plus récente de production de pièces composites est née des efforts visant à réduire les coûts dans la phase de conception au prototype du développement de produits, en ciblant en particulier le domaine de fabrication d'outils à forte intensité de matériaux, de main-d'œuvre et de temps [14, 15][53–56].

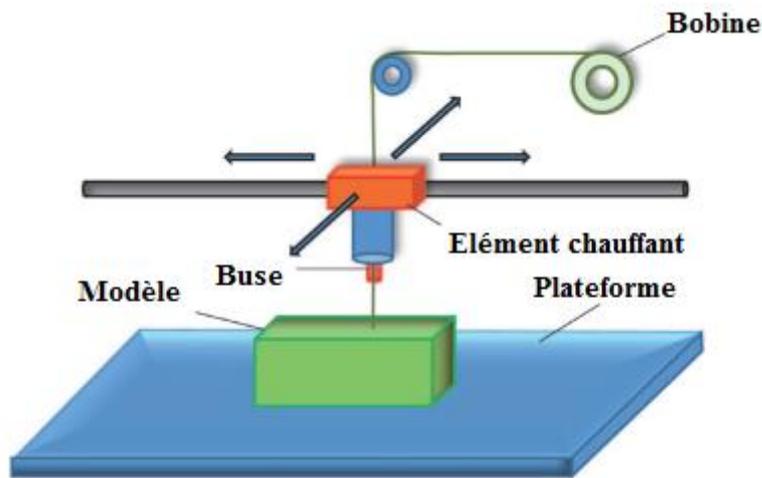


Figure 1.9 Processus d'impression 3D des composites

1.5. Propriétés composites

Les matériaux composites polymères sont légers, ce qui augmente le rendement énergétique des véhicules fabriqués à partir de composites et leur confère une stabilité structurelle. De plus, ils offrent un rapport résistance / poids élevé et une résistance thermique accrue. Les composites ont des propriétés et des applications très différentes selon le type de matrice, le renforcement, le rapport entre eux, les formulations, le traitement, etc. La force de liaison entre la fibre et la matrice polymère dans le composite est considérée comme l'un des facteurs majeurs afin d'obtenir un renforcement de fibre supérieur propriétés du composite polymère.

La croissance du marché des composites peut être attribuée à des utilisations accrues dans les applications aérospatiales, de défense et de transport. Le marché mondial des matériaux composites devrait atteindre environ 40,2 milliards de dollars d'ici 2024, et il devrait croître de 3,3% de 2019 à 2024. Le marché mondial des produits composites devrait atteindre environ 114,7 milliards de dollars d'ici 2024.

1.6. Applications composites

La forme la plus largement utilisée de polymère renforcé de fibres est une structure laminaire, réalisée en empilant et en liant des couches minces de fibre et de polymère jusqu'à ce que l'épaisseur souhaitée soit obtenue. En changeant l'orientation des fibres parmi les couches dans les structures stratifiées, un niveau spécifié d'anisotropie dans les propriétés composites peut être atteint. Les composites offrent de nombreux avantages tels que la résistance à la corrosion, la légèreté, la résistance, la réduction des coûts des matériaux, une

productivité améliorée, la flexibilité de conception et la durabilité. Par conséquent, le large éventail d'industries utilise des matériaux composites et certaines de leurs applications courantes.

1.6.1. Aérospatiale

Les grands fabricants d'équipements (OEM de l'anglais original Equipment Manufacturers) tels qu'Airbus et Boeing ont montré le potentiel de l'utilisation de matériaux composites pour des applications à grande échelle dans l'aviation. La NASA recherche en permanence des fabricants de composites pour des approches et des solutions spatiales innovantes pour les fusées et autres vaisseaux spatiaux. Les composites thermodurcis sont spécifiés pour les cloisons, les fuselages, les ailes et d'autres applications dans les applications aérospatiales commerciales, civiles et militaires. Il existe plusieurs autres applications des composites dans les domaines tels que les surfaces à feuille d'aluminium, les structures d'antenne, les aubes de compresseur, les portes de compartiment moteur, les pales de ventilateur, les volants d'inertie, les structures de transmission d'hélicoptère, les moteurs à réaction, les radars, les moteurs de fusée, les réflecteurs solaires, les structures satellites, aubes de turbine, arbres de turbine, arbres de rotor d'hélicoptères, structures de caisson d'aile, etc.

1.6.2. Appareil / entreprise

Les matériaux composites offrent une flexibilité dans la conception et la transformation ; par conséquent, les matériaux composites peuvent être utilisés comme alternatives aux alliages métalliques dans les appareils. Contrairement à la plupart des autres industries, les tendances dans le segment des appareils électroménagers évoluent assez rapidement. En outre, la conception et la fonction sont soumises à la fois aux progrès technologiques et à l'évolution des goûts des consommateurs. Les matériaux composites sont utilisés dans les appareils et les équipements professionnels tels que les panneaux d'équipement, les cadres, les poignées et les garnitures dans les appareils électroménagers, les outils électriques et de nombreuses autres applications. Les composites sont utilisés pour l'industrie de l'électroménager dans les lave-vaisselles, les sècheuses, les congélateurs, les fours, les cuisinières, les réfrigérateurs et les laveuses. Les composants de l'équipement dans lesquels étaient utilisés des composites, comprennent des consoles, des panneaux de commande, des poignées, des plaques de protection, des boutons, des boîtiers de moteur, des supports d'étagère, des garnitures latérales, des garnitures de ventilation et bien d'autres.

1.6.3. Architecture

Avec leurs qualités esthétiques, leur fonctionnalité et leur polyvalence, les matériaux composites deviennent le matériau de choix pour les applications architecturales. Les matériaux composites permettent aux architectes de créer des conceptions peu pratiques ou impossibles avec des matériaux traditionnels, d'améliorer les performances thermiques et l'efficacité énergétique des matériaux de construction et de répondre aux exigences du code du bâtiment. Les matériaux composites offrent également une flexibilité de conception et peuvent être moulés dans des formes complexes. Ils peuvent être ondulés, courbés, nervurés ou profilés de diverses manières avec des épaisseurs variables. En outre, un aspect traditionnel tel que le cuivre, le chrome ou l'or, le marbre et la pierre peut être obtenu à une fraction du coût en utilisant des matériaux composites. Par conséquent, la communauté de l'architecture connaît une croissance substantielle dans la compréhension et l'utilisation des composites dans les bâtiments commerciaux et résidentiels.

1.6.4. Automobile et transport

L'industrie automobile n'est pas étrangère aux composites. C'est l'un des plus grands marchés pour les matériaux composites. La réduction du poids est le plus grand avantage de l'utilisation de matériaux composites. Un véhicule ou un camion plus léger est plus économe en carburant car il nécessite moins de carburant pour se propulser vers l'avant. En plus de permettre des conceptions de véhicules révolutionnaires, les composites contribuent à rendre les véhicules plus légers et plus économes en carburant. Les matériaux composites sont utilisés dans les matériaux de roulement, les corps, les bielles, les vilebrequins, les cylindres, les moteurs, les pistons, etc. dans les camions et les systèmes de transport. Un certain nombre de départements des transports des États américains utilisent également des matériaux composites pour renforcer les ponts sur lesquels ces camions circulent.

1.6.5. Construction et infrastructure

La construction est l'un des plus grands marchés mondiaux pour les composites. Les composites peuvent être fabriqués pour avoir une très haute résistance et des matériaux de construction idéaux. Les composites thermodurcissables remplacent de nombreux matériaux traditionnels pour les composants architecturaux de la maison et des bureaux, notamment les portes, les luminaires, les moulures, les toitures, les cabines de douche, les piscines, les éviers de vanité, les panneaux muraux et les cadres de fenêtres. Les composites sont utilisés partout

dans le monde pour aider à construire et à réparer une grande variété d'applications d'infrastructure, des bâtiments et des ponts aux routes, aux voies ferrées et aux pilotis [16].

1.6.6. Environnements corrosifs

Les produits fabriqués à partir de matériaux composites offrent une résistance à long terme aux conditions chimiques et aux environnements de température sévères. Les composites sont souvent le matériau de choix pour les applications dans les applications de manipulation de produits chimiques, les environnements corrosifs, l'exposition à l'extérieur et d'autres environnements sévères tels que les usines de traitement chimique, les raffineries de pétrole et de gaz, la transformation de la pâte et du papier et les installations de traitement de l'eau. Les applications courantes comprennent les armoires, les conduits, les ventilateurs, les caillebotis, les hottes, les pompes et les réservoirs. Les tuyaux en composite polymère renforcé de fibres sont utilisés pour tout, des améliorations d'égouts et des projets d'eaux usées aux applications de dessalement, de pétrole et de gaz. Lorsque la corrosion devient un problème avec des tuyaux fabriqués avec des matériaux traditionnels, le polymère renforcé de fibres est une solution.

1.6.7. Électrique

Avec la croissance rapide de l'industrie électronique et avec de fortes propriétés diélectriques, y compris la résistance à l'arc, les matériaux composites se retrouvent de plus en plus dans les applications électroniques. Les applications et les composants incluent les chutes d'arc, les boucliers d'arc, les supports de bus et les composants d'éclairage, les disjoncteurs, les composants du système de contrôle, les appareils de mesure, les antennes micro-ondes, les commandes de moteur, les isolateurs de distance, les entretoises et le matériel de ligne de poteau et les cartes de circuits imprimés, l'équipement de sous-station, l'appareillage de commutation, blocs de jonction et plaques à bornes.

1.6.8. Énergie

La technologie des matériaux s'est développée depuis les débuts des fibres de verre en tant que renforts majeurs pour les matériaux composites aux fibres de carbone qui sont plus légères et plus résistantes. Les progrès des composites, en particulier ceux du département américain de l'énergie, redéfinissent l'industrie de l'énergie. Les composites permettent l'utilisation de l'énergie éolienne et solaire et améliorent l'efficacité des fournisseurs d'énergie traditionnels.

Les matériaux composites offrent aux fabricants une force et flexibilité dans le traitement avec l'avantage supplémentaire de composants et de produits légers. L'industrie éolienne a établi des records d'installation au cours des deux dernières années. Selon le Global Wind Energy Council, la tendance pour cette industrie pourrait se poursuivre, la capacité éolienne mondiale devant doubler au cours des prochaines années. Les composites jouent un rôle essentiel dans la fabrication de structures telles que les pales d'éoliennes.

1.6.9. Marine

Tout comme dans les autres domaines de l'ingénierie, le principal combat de l'architecture navale est de parvenir à une structure aussi légère que possible. L'industrie maritime utilise des composites pour aider à rendre les coques plus légères et plus résistantes aux dommages. Grâce à leur résistance à la corrosion et à leur légèreté, les applications composites marines comprennent les coques de bateaux, les cloisons, le pont, le mât, l'hélice et d'autres composants pour les bateaux et navires militaires, commerciaux et de plaisance. Les composites peuvent être trouvés dans de nombreuses autres zones d'un navire maritime, y compris les moulures intérieures et les meubles sur les super yachts [17].

1.6.10. Sports et loisirs

Les matériaux composites renforcés de fibres possèdent d'excellentes caractéristiques, notamment un moulage facile, un module d'élasticité élevé, une résistance élevée, un poids léger, une bonne résistance à la corrosion, etc. Par conséquent, les matériaux composites renforcés de fibres ont de nombreuses applications dans la production et la fabrication d'équipements sportifs.

Des cadres de vélo, des cannes à pêche de bobsleigh, des casques de football, des bâtons de hockey, des barres horizontales, des tremplins, des kayaks, des barres parallèles, des accessoires, des raquettes de tennis, à l'aviron, les fibres de carbone et les matériaux composites en fibre de verre aident les athlètes à atteindre leurs capacités de performance les plus élevées et à fournir des matériaux durables et équipement léger [18].

Dans ce chapitre, les connaissances de bases sur les matériaux composites sont données, incluant un historique, définition, renfort, matrice, méthodes de fabrication et application.

Chapitre 2 : Les Nano-Bio-Composites

2.1. Biocomposites

Ces dernières années, il y a eu des préoccupations économiques croissantes concernant l'épuisement des ressources pétrolières ainsi qu'une prise de conscience accrue des effets environnementaux de la production, de l'utilisation et de l'élimination des matières synthétiques. En outre, au cours des deux dernières décennies, plusieurs initiatives gouvernementales telles que l'Energy Policy Act de 2005 (US Public Law 109-058), la Biomass Research and Development Act de 2000 (US Public Law 106-224), la Farm Security and Rural Investment Act of 2002 (US Public Law 107-17), ont offert une incitation économique à envisager des alternatives biosourcées aux matériaux à base de pétrole [19]. Les préoccupations économiques et environnementales associées à ces initiatives gouvernementales ont encouragé la recherche d'alternatives plus respectueuses de l'environnement aux composites dérivés du pétrole. Une grande partie de cette recherche s'est concentrée sur le développement de biocomposites et d'autres matériaux naturels renouvelables.

Les biocomposites peuvent être définis au sens large comme un matériau composite qui utilise un ou plusieurs matériaux respectueux de l'environnement tels que des renforts en fibres naturelles ou des biopolymères. Les biocomposites présentent différents niveaux de respect de l'environnement en fonction de leurs matériaux constitutifs et de leur capacité à se biodégrader. Un schéma de ces catégories de composites selon la définition actuelle des biocomposites est présenté à la Figure 2.1. Les composites qui incorporent à la fois des renforts en fibres naturelles et des biopolymères sont appelés composites « verts » [19]. Selon le type de polymère utilisé, ces composites peuvent également être entièrement biodégradables, ce qui suggère le plus haut niveau d'avantages économiques et environnementaux.

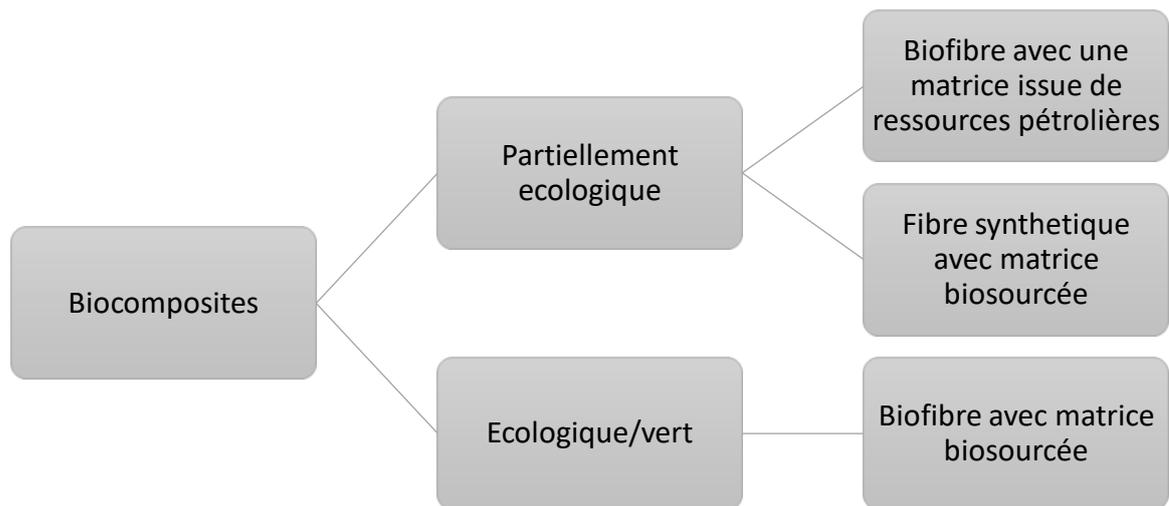


Figure 2.1 Classification des biocomposites [20]

Pour que la classe de matériaux biocomposites soit couronnée de succès et durable, il est important que leur développement suive une voie économique prometteuse. Les fibres de verre et les polymères dérivés du pétrole ont tous deux des procédés de fabrication bien développés qui garantissent que les PRFV résultants sont produits à un coût relativement bas. Bien que la plupart des biopolymères coûtent actuellement plus cher que les polymères traditionnels à base de pétrole, on s'attend à ce qu'une demande accrue et de nouveaux développements technologiques réduisent le coût de ces matériaux. De plus, le faible coût des renforts en fibres naturelles peut contribuer à réduire les coûts globaux du composite. Plusieurs chercheurs ont montré que la consommation d'énergie requise pour produire un tapis de fibres naturelles (9,7 MJ / kg), y compris la culture, la récolte et la digestion des fibres, est inférieure au quart de l'énergie nécessaire pour produire un tapis de fibres de verre comparable (54,8 MJ / kg) [21]. En outre, la densité de la plupart des fibres végétales est également environ 40% inférieure à celle des fibres de verre. Cela permet des économies de coûts supplémentaires lorsque le poids du produit est préoccupant, comme dans les applications de transport (automobile). D'après les raisons ci-dessus, il est clair que les biocomposites offrent de nombreux avantages potentiels par rapport aux composites synthétiques traditionnels.

Les biocomposites aux propriétés mécaniques élevées sont la cible de nombreux efforts de recherche ; cependant, l'état immature des biopolymères, la variabilité des propriétés des fibres et les difficultés de traitement des composites ont limité leurs performances, empêchant leur

capacité à concurrencer les matériaux composites synthétiques traditionnels. Néanmoins, l'avantage évident des biocomposites d'un point de vue environnemental a encouragé de nouveaux efforts pour développer de nouveaux matériaux ainsi que pour caractériser et améliorer les propriétés des matériaux biocomposites actuellement développés. Il est prévu qu'une industrie des biocomposites hautes performances, respectueuse de l'environnement et économiquement stable soit possible grâce à ces progrès continus.

2.2. Renforts naturels

2.2.1. Introduction

Les charges naturelles peuvent être à la fois organiques et inorganiques. À cet égard, les couches de silicates (argiles) et les nanoparticules minérales (talc), entre autres, sont les charges inorganiques les plus largement utilisées dans les matériaux composites [22]. Ce sont généralement des charges nanométriques (ce qui signifie qu'au moins une de leurs dimensions est inférieure à 100 nm) qui se sont avérées induire des changements importants dans les propriétés des composites même à de très faibles concentrations [23]. Même si ces charges ne sont ni biodégradables ni renouvelables, ce sont généralement des charges naturelles et on s'attend à ce qu'elles soient généralement inoffensives pour l'environnement une fois incorporés dans un composite. Néanmoins, leur toxicité est toujours à l'étude [24]. Les fibres organiques, en revanche, sont généralement des matières lignocellulosiques dérivées à partir de tissu végétal, donc entièrement biodégradable et renouvelable annuellement. Ils sont constitués de trois composants principaux : la cellulose, la lignine et l'hémicellulose. La cellulose est le composé le plus abondant des fibres, qui est responsable de leur résistance et de leur stabilité inhérente, tandis que l'hémicellulose contribue à maintenir la structure de la fibre et la lignine protège la matrice des attaques d'agents pathogènes. Les fibres végétales naturelles sont une alternative plus économique et plus respectueuse de l'environnement aux fibres synthétiques : ce sont des matières organiques renouvelables avec des exigences de processus à faible énergie, et donc neutres en dioxyde de carbone si elles sont compostées. De plus, ils peuvent être obtenus à partir de déchets agricoles ou de bois, contribuant à une production de matériaux plus durable [25]. De plus, ils sont moins abrasifs pour les équipements de traitement, essentiellement moins chers et présentent une densité plus faible. Des chercheurs [26, 27, 28] ont passé en revue de manière approfondie la composition et les propriétés mécaniques des fibres naturelles les plus utilisées industriellement. La densité des fibres organiques naturelles rapportées varie de 0,7 à

1,5 g / cm³, nettement inférieure à celle de la fibre de verre (2,5 g / cm³). En général, l'efficacité de renforcement des fibres végétales dépend de la nature et de la cristallinité de la cellulose, et de son alignement dans les parois cellulaires : une teneur élevée en cellulose et un faible angle des microfibrilles (MFA, défini comme l'angle que font les microfibrilles par rapport à l'axe des fibres) sont souhaitables [28].

Comparativement, les fibres de ramie, de chanvre et de lin ont montré une teneur en cellulose plus élevée et un AMF plus faible et, par conséquent, la résistance à la traction et les modules de Young les plus élevés, indiquant une résistance mécanique supérieure.

Les biofibres ont une faible stabilité thermique qui limite à la fois les conditions de traitement et la recyclabilité des composites les contenant. S'ils sont exposés à des températures de traitement élevées (généralement environ 200 ° C) pendant un certain temps, leurs propriétés mécaniques peuvent être considérablement dégradées. Par exemple, il a été examiné une baisse de 10% sur la résistance à la traction des fibres de ramie nues avec une exposition de 10 min à 200 ° C, alors que cet effet était retardé dans un composite PP / fibre de sisal signifiant que la fibre était protégée par la matrice polymère.

Un autre inconvénient majeur des charges organiques naturelles est leur hydrophilie et leur teneur en humidité. Cela affecte leurs propriétés mécaniques et leur stabilité dimensionnelle et celles des composites qui les contiennent, ainsi que l'adhérence interfaciale entre les charges et le polymère (généralement hydrophobe) qui a un impact important sur leur dispersion dans la. Par conséquent, la recherche s'est concentrée sur la modification de la surface des charges naturelles afin d'améliorer l'interaction polymère-charge et les propriétés des fibres. Même lorsque les deux composants sont essentiellement hydrophiles, l'addition de la charge non traitée pourrait conduire à des propriétés mécaniques médiocres par rapport au polymère pur si une agglomération des particules de charge se produit.

Le traitement le plus utilisé est la mercerisation (traitement alcalin) avec une solution diluée de NaOH, un traitement de base dans l'industrie du papier qui élimine partiellement la lignine, les cires et les huiles des fibres. Ce traitement déforme la structure de cellulose cristalline tassée, générant une surface de fibre plus rugueuse et une structure plus poreuse qui améliore le mouillage. La modification alcaline est généralement suivie d'une acétylation des fibres qui aide à stabiliser les parois cellulaires et à améliorer la résistance à l'eau (augmentation de l'hydrophobicité).

La Mantia et Morreale [29], ont fait un compte rendu clair de la modification chimique utilisée sur les charges naturelles, en faisant remarquer que les traitements avec le TDI (réaction avec le toluène-2,4-diisocyanate), le dicumylperoxyde et les silanes semblent être les plus efficaces en mécanique. Amélioration des propriétés, tandis que la mercerisation et l'acétylation améliorent la stabilité thermique et dimensionnelle.

Cependant, divers facteurs doivent être évalués lors du choix des traitements de charges pour les composites verts : coût (notamment dans le cas de techniques compliquées qui peuvent rendre certaines méthodes impraticables pour des applications industrielles), consommation d'énergie, type et quantité d'effluents générés, toxicité des réactifs à long terme les expositions (pour des conditions de travail sûres) et l'impact environnemental global du processus. À cet égard, les traitements au plasma suscitent un grand intérêt car ils utilisent peu d'énergie et de réactifs chimiques, ne nécessitent pas d'eau et peuvent être incorporés à des processus continus

Une autre alternative, pour produire des composites verts avec des composants à adhérence interfaciale et dispersion de la charge améliorés, est l'ajout de petites quantités d'un troisième composant qui agit comme compatibilisant entre la charge et la matrice polymère en formant des liaisons chimiques (de type covalent ou de type Van der Waals) avec les deux parties [29].

L'utilisation d'un compatibilisant non toxique et de préférence biosourcé doit être étudiée de préférence pour le développement de nouveaux biocomposites verts durables.

2.2.2. Fibres lignocellulosiques comme agents de renforcement

Les charges sont utilisées dans les polymères pour améliorer les propriétés et diminuer le coût des produits finis. Les charges courantes et conventionnelles des polymères sont les fibres de verre et de carbone, le kevlar, la silice, le carbonate de calcium, l'argile, le graphite, le noir de carbone et les nanotubes de carbone. L'utilisation de fibres synthétiques comme agents de renforcement dans les matrices plastiques confère aux composites la durabilité souhaitée et les propriétés structurelles requises dans de nombreuses applications. Cependant, la crise énergétique, l'épuisement des ressources pétrolières et les préoccupations environnementales croissantes ont conduit à une demande croissante de ressources renouvelables. Contrairement aux fibres artificielles, les fibres naturelles en tant que ressources renouvelables ne posent pas de problèmes environnementaux dans leur processus de fabrication et d'élimination. De plus, les fibres naturelles présentent certains avantages tels que légèreté, faible coût, renouvelable,

biodégradabilité, recyclabilité, flexibilité, respectueux de l'environnement, polyvalence et haute résistance spécifique.

En fonction des ressources utilisées, les fibres naturelles sont classées en trois groupes distincts, y compris les fibres animales, minérales et végétales. Les fibres animales telles que la laine, la soie et les poils sont utilisées à des fins de renforcement et ont des protéines comme composant principal. Les fibres minérales comme l'amiante ont également été appliquées pour renforcer les polymères. Cependant, leurs applications ont des effets cancérigènes par inhalation et ingestion. Les fibres végétales, qui sont des matières lignocellulosiques, contiennent de la cellulose comme constituant principal. Il a été rapporté à plusieurs reprises que les fibres végétales ont une résistance et une rigidité plus élevées que les fibres animales. Par conséquent, les fibres végétales sont les agents de renforcement les plus appropriés pour les matrices polymères parmi toutes les fibres naturelles.

Les fibres végétales ont acquis une place particulière en tant qu'agents de renforcement sur le marché des composites au cours des dernières décennies et aujourd'hui, les biocomposites à base de fibres végétales sont largement utilisés dans différentes industries, des secteurs de l'automobile aux secteurs de la construction. Il existe une large gamme de plantes fibreuses, plus de 2000 espèces, qui peuvent être appliquées comme agents de renforcement dans les polymères. Cependant, seules les plantes à haute teneur en fibres ont été utilisées à l'échelle industrielle, en raison de la possibilité d'extraction de fibres facile et efficace. Les fibres les plus importantes utilisées dans les composites à base de polymères sont les fibres de lin, de chanvre, de jute, de ramie, de kénaf, de sisal, de coco, d'abaca et de feuilles d'ananas.

Les fibres lignocellulosiques ont un potentiel suffisant pour remplacer les fibres synthétiques telles que les fibres de verre dans les polymères de renforcement. En plus de leur capacité de renouvellement et de biodégradabilité, les fibres naturelles ont été considérées comme des agents de renforcement bénéfiques en raison de leurs propriétés favorables telles qu'une faible densité et des performances mécaniques appropriées.

En général, les avantages des fibres lignocellulosiques dans les composites à base de polymères par rapport aux fibres synthétiques peuvent être brièvement mentionnés comme suit: durabilité et renouvelable, accessibilité facile et coût inférieur, biodégradabilité, recyclabilité thermique, résistance spécifique acceptable et autres propriétés spécifiques, extraction facile des fibres, faible densité, bonnes propriétés thermiques, traitement plus convivial et moins d'usure des outils, pas d'irritation cutanée et récupération d'énergie améliorée.

Leurs principaux inconvénients peuvent être décrits comme suit: résistance inférieure, en particulier résistance aux chocs, absorption d'humidité et gonflement des fibres plus élevés, températures de traitement maximales limitées, mauvaise résistance au feu, qualité variable (les propriétés des fibres végétales dépendent fortement de la variété de culture, de l'écotype, de la maturité, lieu de culture, processus de rouissage et outils de traitement des fibres.), moins de durabilité (l'adhérence interfaciale de la matrice polymère et des fibres doit être modifiée) et les fluctuations de prix. Malgré certains inconvénients dans les propriétés, les fibres végétales ont été généralement acceptées comme l'alternative la plus prometteuse des fibres synthétiques dans de nombreuses applications de composites polymères.

Toutes les fibres végétales sont naturellement lignocellulosiques et comprennent de la cellulose, de l'hémicellulose, de la lignine, de la pectine et des cires, à l'exception des fibres de coton. En fait, plus de 80% du poids séché des fibres lignocellulosiques comprennent la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. La petite partie restante est constituée d'autres composants fibreux tels que la pectine, les cires et les protéines. La teneur en cellulose de chaque fibre détermine la résistance et le module de la fibre. La plupart des propriétés des fibres naturelles, y compris les caractéristiques mécaniques, dépendent du type de cellulose, de l'angle de la microfibre, du degré de polymérisation et de la teneur globale en cellulose de la fibre.

La composition des divers composants des fibres est contrôlée par la nature des fibres et le sol et les conditions environnementales dans lesquelles la plante est cultivée. Les fibres lignocellulosiques sont classées en sept groupes en fonction de leurs origines comme :

1. Fibres de liber / tige, y compris le jute, le lin, le chanvre, la ramie, la Mesta, le kénaf et la roselle
2. Fibres de fruits comme la fibre de coco et le palmier à huile
3. Fibres d'herbe / roseaux comme le bambou, la bagasse, le maïs, le sabai, le viol, l'herbe d'éléphant, l'alfa et le canari
4. Fibres de feuilles, y compris ananas, sisal, banane, abaca, henequen, agave et raphia
5. Fibres de graines contenant du coton, du kapok, de l'asclépiade et du luffa
6. Fibres de tige comme le blé, le maïs, l'avoine, le riz et le seigle
7. Fibres de bois de feuillus et de résineux.

Les fibres libériennes en tant qu'agents de renforcement sont noyées dans la couche externe de liber et englobent la tige de la plante, stabilisant ainsi la plante. Avec les teneurs en cellulose les plus élevées, les fibres libériennes fournissent un effet de renforcement efficace dans les biocomposites.

Il a été rapporté que les fibres des feuilles améliorent la ténacité du composite. De plus, les fibres des graines et des fruits auraient éventuellement un comportement élastomère des composites. Les différences dans les compositions chimiques et les caractéristiques physiques se traduisent par un large éventail de propriétés pour les fibres végétales.

2.2.3. Structure et composition

La structure et la composition chimique des fibres naturelles pourraient être influencées par les conditions climatiques, l'âge et le processus de dégradation des plantes vivantes. L'eau est le composant chimique majeur d'une plante vivante. Après séchage, les parois cellulaires végétales se sont avérées contenir différentes quantités de cellulose, d'hémicellulose, de lignine et également une petite quantité de pectines et de cires [30]. Les microfibrilles de cellulose unidirectionnelle renforcent la matrice mélangée avec de l'hémicellulose et de la lignine. Les pectines sont un nom collectif pour les hétéro-polysaccharides, sert à donner de la flexibilité à une plante. Les cires constituent la dernière partie des fibres et se composent de différents types d'alcools. La composition chimique varie de plante à plante, et fluctue également dans différentes parties de la même plante, par exemple, la teneur en lignine dans la racine et le noyau de la tige est plus élevée que celle des fibres [30].

2.2.4. Propriétés de la fibre naturelle

Les propriétés intrinsèquement physiques et chimiques des fibres naturelles sont les principales forces motrices de leur utilisation pour renforcer les matériaux composites. Ces propriétés comprennent un coût relativement faible, une apesanteur et une biodégradabilité, avec avantages supplémentaires d'une disponibilité abondante [31]. Cependant, à l'exception des bienfaits bien acceptés des fibres naturelles mentionnées ci-dessus, les fibres naturelles sont faibles aux caractéristiques de hautes performances par rapport aux fibres synthétiques. Comprendre les caractéristiques des fibres sont essentielles pour utiliser largement les fibres naturelles et améliorer la performance des biocomposites dérivés de fibres naturelles.

2.3. Fibre de palmier dattier

2.3.1. Introduction

Il peut être difficile d'enregistrer la première émergence dans l'histoire du palmier dattier, mais il était bien connu 4000 ans avant JC, où il a été utilisé pour construire le temple lunaire près d'Ore, au sud de l'Irak [32]. La deuxième preuve de l'enracinement profond du palmier dattier vient de la vallée du Nil, où le palmier dattier était pris comme symbole de l'année et la nervure médiane du palmier comme symbole du mois dans le hiéroglyphique.

Mais la culture du palmier dattier en Égypte a eu lieu 2 000 à 3 000 ans plus tard qu'en Irak. Le palmier dattier a été l'un des pivots de la vie économique et donc sociale et culturelle de cette région depuis l'Antiquité. Dans l'Égypte ancienne, les têtes de piliers dans les temples ressemblaient au sommet de plus en plus de palmier dattier. Le palmier dattier est apparu fréquemment sur les murs des temples dans différents contextes, révélant son importance dans la vie en Égypte. Les feuilles de palmier étaient fondamentales dans les anciennes maisons de Nubie et de Haute-Égypte. Les toits étaient construits avec des troncs et des feuilles de palmier fendus et les murs intérieurs étaient recouverts d'ornements en feuilles de palmier. Jusqu'à présent, le palmier dattier constitue un élément de base dans plusieurs traditions survivantes en Nubie et sud de l'Égypte, où un palmier est planté à chaque naissance d'un enfant. Ainsi, quand il devient adulte, le palmier dattier est devenu de nombreux palmiers qui seront la base de sa nouvelle vie après mariage. En conséquence, le palmier dattier a joué un rôle majeur dans la formation de la culture et du patrimoine en Égypte jusqu'à nos jours.

Sur le plan économique, les palmiers dattiers constituent une part importante des plantations vitales de chaque village de Haute. De plus, les produits annuels du palmier dattier sont utilisés dans de nombreux métiers traditionnels par les cultivateurs et les artisans en Égypte ; jouant ainsi un rôle énorme dans le soutien des sociétés rurales contre l'immigration vers les villes urbaines, comme le palmier dattier l'artisanat et les cultures soutiennent plus d'un million de familles en Égypte.

Ainsi, l'importance du palmier dattier ne dépend pas seulement des multiples utilisations du fruit dans l'alimentation, les spiritueux, les produits pharmaceutiques, cosmétiques et médicinaux, mais aussi du grand nombre de produits secondaires largement utilisés dans la construction et l'artisanat. Les nervures médianes et les troncs de palmier ont été utilisés pour la toiture d'une manière qui survit encore dans les oasis de l'ouest et dans les zones rurales pauvres zones en Égypte. Par conséquent, le patrimoine technique associé aux produits de la

taille du palmier dattier est toujours en plein essor car leur bon marché et leur abondance les qualifiaient de matières premières pour plusieurs industries traditionnelles avec un savoir-faire qui remonte à l'Égypte ancienne.

2.3.2. Répartition des palmiers dattiers dans le monde

Les racines historiques de la culture du palmier dattier ont encore un impact énorme sur la situation actuelle de la distribution du palmier dattier dans le monde. Historiquement, la culture du palmier dattier est née en Irak. Maintenant, le Sahara, L'Afrique du Nord, la péninsule arabique et l'Iran acquièrent les plantations de palmiers dattiers les plus denses du monde, comme le montre la carte mondiale de la FAO (de l'anglais « The Food and Agriculture Organizations ») sur la production annuelle de dattes (Barreveld 1993). Dernières statistiques de la FAO sur le nombre des palmiers dattiers ont montré que l'Arabie saoudite, l'Algérie, l'Iran, l'Irak et l'Égypte occupent les plus hauts rangs en nombre de palmiers dattiers au monde, comme le montre la Figure 2.2.

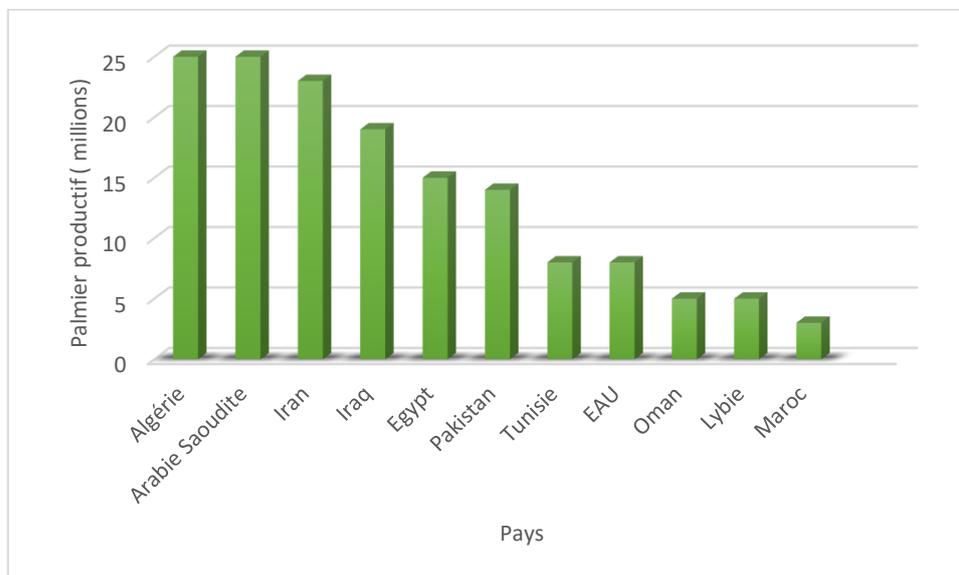


Figure 2.2 Distribution des palmier dattier dans le monde [33].

Les palmiers dattiers (Figure 2.3) peuvent vivre jusqu'à 100 ans et plus, atteignant une hauteur maximale de 24 m.



Figure 2.3 Un palmier dattier

2.3.3. Fibre de palmier dattier

Le palmier dattier est typiquement cultivé dans les oasis sahariennes. Celui originaire d'Afrique du Nord, est largement cultivé de l'Arabie au Golfe persique, où il forme la végétation caractéristique des oasis. Il est également cultivé aux Canaries, dans le nord de la Méditerranée et dans la partie sud des États-Unis. C'est une plante sensible au froid qui pousse sur tout type de sol, à condition qu'elle soit fertile et bien drainée. Dans régions au climat doux, il est cultivé en extérieur, en position ensoleillée, principalement utilisé comme plante ornementale pour son aspect élancé et le feuillage.

Il existe plus de 2 600 espèces de palmiers. On pourrait penser que c'est un arbre qui a un tronc alors que c'est une monocotylédone qui ne contient pas de bois ou de tronc mais a un stipe. De plus, c'est une plante dioïque contenant donc des palmiers mâles et des palmiers femelles. Le palmier a un tronc très élancé, atteignant 30 m de haut, visiblement recouvert par les gaines des feuilles mortes. Les feuilles, rassemblées en un certain nombre de 20–30 maximum, forment une couronne apicale clairsemée (Figure 2.4). Ils sont pennés, longs jusqu'à 6 m ; les feuilles supérieures sont ascendantes, les basales courbées vers le bas, avec des segments coriaces, linéaires, rigides et piquants, de couleur verte [34].

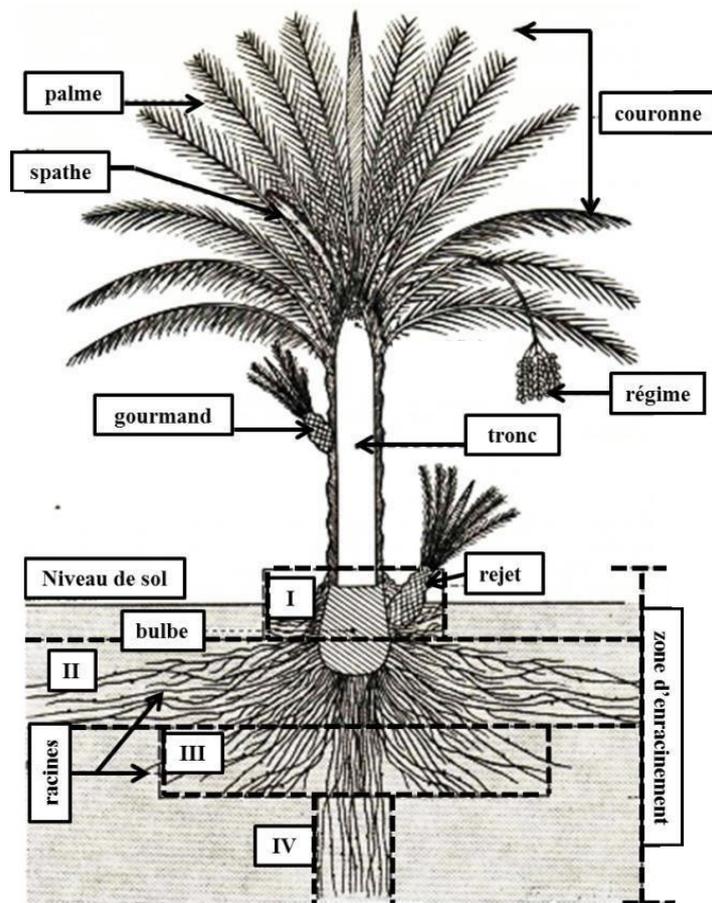


Figure 2.4 Représentation schématique d'un palmier dattier

2.3.3.1. Structure de la fibre

Afin de mieux comprendre la structure physique des fibres de palmier dattier et l'influence des différents composants et constituants, un diagramme de la microstructure d'une fibre est présenté sur la Figure 2.5.

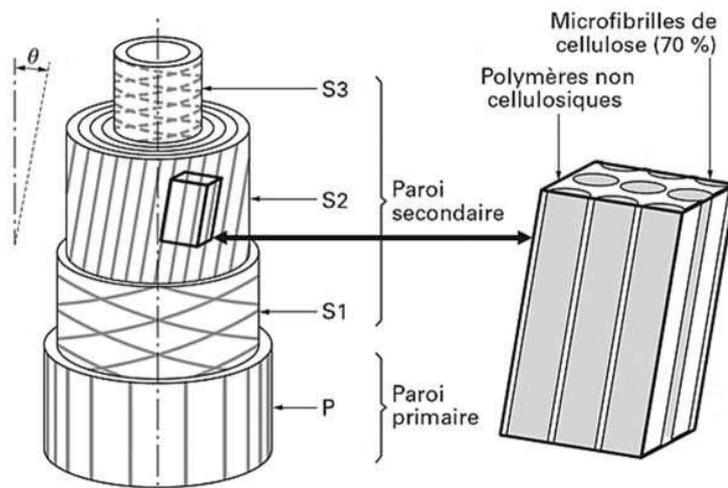


Figure 2.5 Structure d'une fibre végétale

La fibre végétale peut être représentée schématiquement sous forme de tube, avec la lumière en son centre, un canal vide permettant le transfert de la sève et de l'eau, et 4 parois cellulaires superposées les unes aux autres. La paroi primaire est généralement constituée de faisceaux de cellulose mal ordonnés les fibres, tandis que les parois secondaires S3, S2 et S1 sont constituées de faisceaux semi-cristallins orientés hélicoïdalement. Ces faisceaux, communément appelés microfibrilles, assurent la résistance mécanique de la fibre. De plus, ces microfibrilles sont généralement immergées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine de composition variable. La lignine est hydrophobe, prévient les attaques bactériennes et rigidifie suffisamment les microfibrilles de cellulose pour résister au vent et à la gravité. L'hémicellulose agit comme un liant entre les microfibrilles de cellulose et la lignine. D'autres composés tels que les cires, les pectines et même les minéraux sont également cruciaux dans l'organisation des fibres végétales et peuvent également se retrouver en plus petites quantités dans leur structure.

2.3.3.2. Microfibrilles de cellulose

Dans les parois secondaires des fibres et principalement la paroi S2 (la plus influente en raison de sa grande épaisseur), la cellulose est présente dans la forme de faisceaux de microfibrilles orientées dans différentes structures hélicoïdales. Le niveau de cellulose dans les fibres, le degré de la polymérisation de la cellulose et l'angle des spirales sur chaque paroi varient pour chaque plante et ont une influence directe sur leurs propriétés mécaniques. Plus la teneur en cellulose est élevée et l'angle des spirales est plus petit, plus la résistance des fibres est importante [34]. Les microfibrilles de cellulose consistent en une séquence ordonnée de phases amorphes et cristallines et sont dites semi-cristallines. Généralement pour les fibres

telles que le coton, le lin ou la ramie, la cristallinité de la cellulose est élevée (environ 65 à 70%). La Figure 2.6 montre schématiquement l'organisation et la juxtaposition des différentes macromolécules à l'intérieur des parois végétales.

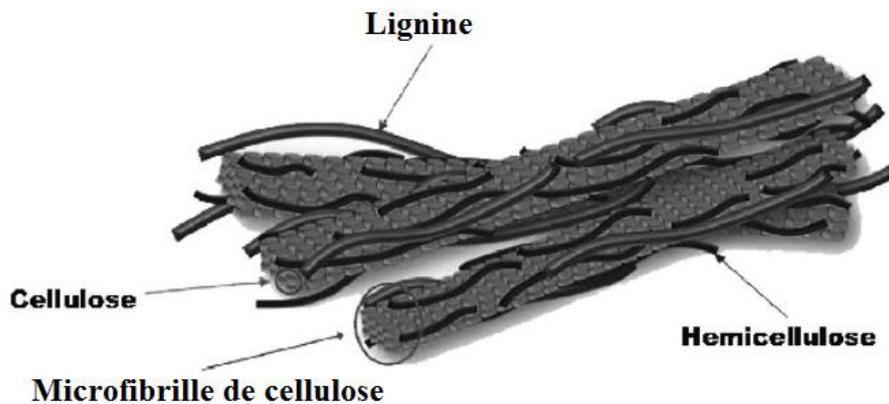


Figure 2.6 Représentation de la structure d'arrangement de la lignine, Hémicellulose, et les microfibrille de cellulose.

2.3.3.3. Hémicellulose

L'hémicellulose est un hétéropolysaccharide composé de 13 unités monomères classées en deux familles, les furanoses (hétérocycles avec 5 éléments) et pyranoses (cycle avec 6 éléments). Cette diversité dans la composition chimique engendre la formation de nombreuses variétés des hémicelluloses. De plus, l'hémicellulose est un polymère amorphe, en raison de nombreuses ramifications et d'un degré de polymérisation généralement faible (de l'ordre de 200). L'hémicellulose possède de nombreux groupes hydroxyles accessibles, notamment grâce aux principales chaînes constituées de xyloglucanes, qui favorisent l'adhésion aux microfibrilles de cellulose.

2.3.3.4. Lignine

La lignine, comme la cellulose et l'hémicellulose, est un polymère hydrocarboné. Contrairement à ces polymères glucidiques, cependant, la lignine est composée de parties aromatiques et aliphatiques. Sa biosynthèse a lieu par l'attaque de différentes enzymes sur son précurseur, la phénylalanine, et un acide aminé. Trois unités monomères peuvent être obtenues lors de l'attaque sur la phénylalanine, où les unités H (hydroxyphényl), G (guaiacyl) et S (syringyle) correspondant respectivement à l'acide coumaryle, à l'alcool coniférylique et à l'alcool synapylique. En fonction, dépendamment sur la nature et l'emballage de chaque plante, ils peuvent être trouvés dans des proportions différentes. Ces monomères réagissent ensuite les

uns avec les autres par Polymérisation radicalaire, formant une multitude de possibilités structurelles et empêchant une connaissance précise de la composition de la lignine pour chaque plante. La lignine est un polymère peu réactif, hydrophobe et totalement amorphe. Ses propriétés sont proches d'une matière plastique. Jusqu'à récemment, la lignine était considérée comme un sous-produit indésirable qui devait être éliminé ou réduit en teneur dans les plantes ou le bois.

2.3.4. Méthodes d'extraction de fibre

Il existe quatre grandes familles de procédés d'extraction de fibres végétales ; le processus physique, le processus mécanique, le processus chimique et le processus biologique. Le choix du bon procédé dépend du type et de l'âge de la plante ainsi que de l'organe d'extraction. Dans certains cas, le couplage de plusieurs processus est nécessaire.

2.3.4.1. Processus physique

L'explosion de pression par la vapeur est un moyen très efficace de séparation des fibres, des microexplosions se produisent alors dans les cellules les plus fragiles. Ce cycle est répété dix fois (8 à 11 fois), ce qui entraîne l'explosion du lamelles moyennes qui est un adhésif intercellulaire. Au final, la séparation des fibres sera complétée par un lavage à la course de l'eau. Il existe également des processus basés sur les ultrasons et d'autres processus basés sur les micro-ondes.

2.3.4.2. Processus mécanique

Ce processus peut être réalisé manuellement ou à l'aide d'une machine, dans le cas de Bambou les méthodes utilisées sont les suivantes :

- La méthode manuelle : Généralement, les fibres sont séparées à l'aide d'un couteau et d'un peigne après avoir été battues.

- Méthode par laminage ou pressage : Par broyage sous presse ou par laminage ou par combinaison des deux traitements, les fibres sont détachées les uns des autres. Ceci est répété plusieurs fois de suite jusqu'à ce que les fibres soient séparées autant que possible.

2.3.4.3. Processus chimique

L'extraction chimique se fait généralement par des solutions alcalines (NaOH, KOH...). La méthode chimique réduit partiellement le diamètre de la fibre.

2.3.4.4. Processus biologique

Rouissage naturel, une opération connue depuis des siècles, Il est basé sur l'activité de micro-organismes, ce qui implique un temps d'extraction plus long que d'autres processus. Plusieurs procédés de rouissage sont utilisés :

- Rouissage au champ : Après avoir déraciné la plante du sol tout en conservant les racines, la plante est laissée sur le sol (plusieurs semaines pour le lin). Il est exposé à différents facteurs climatiques (soleil, pluie, vent) afin de favoriser le développement de microorganismes. Ces derniers attaquent la matière pectique qui relie les faisceaux de fibres entre eux. Cette action permet une fibre plus facile extraction et raffinage. Enfin, cette étape est suivie d'un lavage à l'eau qui conduit à des fibres bien séparées de chaque autre. C'est un processus peu coûteux, qui nécessite peu de travail. Par contre, il nécessite une grande surface. Depuis, la plante est soumise aux conditions climatiques, où nous n'avons pas le contrôle total du processus.

- Rouissage en étang : Ce procédé consiste à immerger dans l'eau les différentes parties de la plante à partir desquelles l'extraction sera effectuée. Cette technique est relativement longue en raison du développement naturel de bactéries, anaérobies qui grâce à des matériaux enzymatiques sont capables de dégrader les macromolécules végétales qui lient les faisceaux fibreux entre elles. Même si cette méthode a donné d'excellents résultats, elle n'est plus utilisée pour des raisons sanitaires et environnementales de nos jours. En effet cette méthode consomme une quantité importante d'eau.

- rouissage enzymatique : ce procédé vise à remplacer le rouissage classique (au champ et en étang) pour éviter la pollution de l'eau, et réduire le temps de traitement. C'est un processus peu polluant et hautement reproductible. Grâce à l'enzymologie, les fibres sont extraites directement par l'utilisation d'un mélange d'enzymes. En touchant le moins possible sur la cellulose, ce qui est intéressant pour l'industrie.

2.4. Biopolymères

L'industrie du plastique est en plein essor en raison de l'infini applications de ces matériaux dans des industries telles que l'emballage, l'automobile, les produits du bâtiment, meubles et biens de consommation. Traditionnellement, la majorité de ces matériaux sont dérivés de matières premières pétrolières en raison de leurs propriétés mécaniques élevées et durabilité. Biocomposites fabriqués à partir de produits synthétiques traditionnels et dérivés du pétrole les polymères ont été largement développés au cours des dernières décennies. Thermoplastique polymères tels que le polypropylène (PP) et le polyéthylène (PE) ainsi que thermodurcissables les polymères de polyester, d'époxy et de polyuréthane sont les matériaux de matrice les plus couramment utilisés dans les composites renforcés de fibres naturelles. L'incorporation de fibre naturelle les renforts dans ces résines font clairement alors mieux d'un environnement perspectif des composites traditionnels de polymère renforcé de fibre de verre (PRFV) ; pourtant, ils font peu pour résoudre les problèmes de diminution des ressources pétrolières et de l'espace d'enfouissement L'approvisionnement en pétrole n'est pas renouvelable et s'est également avéré peu fiable ces dernières années, ce qui a fait augmenter sensiblement le coût de ces matériaux. Additionnellement, les plastiques dérivés du pétrole ne se dégradent pas, ce qui signifie qu'ils doivent soit être incinérés, causant des émissions nocives ou éliminées dans un espace d'enfouissement réduit. Rechercher intérêts dans les biopolymères, définis au sens large comme des polymères biodégradables et / ou dérivés de ressources renouvelables [19], ont augmenté dans le monde au cours des derniers décennies. Les plastiques biodégradables dérivés du pétrole sont la réponse de certains scientifiques à préoccupation concernant l'accumulation de déchets plastiques non dégradables. Ces polymères ont offert aux scientifiques une alternative possible aux problèmes d'élimination des déchets généralement associés aux polymères dérivés du pétrole traditionnels souvent sans avoir à sacrifier les propriétés exceptionnelles des plastiques non dégradables. Cependant, cela ne s'attaque au problème de la hausse des coûts des plastiques en raison des pénuries de combustibles fossiles. L'instabilité de l'approvisionnement en pétrole et les problèmes environnementaux liés à ses produits ont conduit de nombreux chercheurs à rechercher des matières premières alternatives pour les plastiques, dont la majorité sont renouvelable et basé sur l'agriculture. Les biopolymères dérivés de ressources renouvelables offrent une solution similaire à l'élimination des déchets, mais ont l'avantage supplémentaire de réduire la dépendance sur la diminution des ressources pétrolières De toute évidence, les deux peuvent être considérés comme avantageux pour faire progresser et soutenir la technologie des matériaux respectueux de l'environnement.

Pour cette étude, il était intéressant de développer un biocomposites qui a optimisé les propriétés de respect de l'environnement et performances, donc, uniquement des biopolymères avec de bonnes propriétés et biodégradables les capacités ont été étudiées pour une utilisation en tant que matériaux de matrice composite. Mohanty et al [35] ont passé en revue l'état des technologies des biopolymères et présenté les structures, synthèse et propriétés de nombreux polymères biodégradables courants issus de la synthèse et les ressources renouvelables. Depuis le moment de cet examen, cependant, plusieurs recherches notables des efforts ont été signalés sur de nouveaux matériaux biopolymères pour composites

2.4.1. Polymères biodégradables à base de pétrole

Il existe actuellement un grand nombre de produits biodégradables disponibles dans le commerce polymères dérivés de ressources pétrolières [35]. En particulier, les polyesters aromatiques tels que PCL et PBS, polyesters aliphatiques-aromatiques tels que Eastman's Eastar Bio® et BASF's Ecoflex® et les amides de polyester tels que les BAK 1095 et 2195 de Bayer sont les polymères biodégradables les plus reconnus [19]. Ces polymères biodégradables présentent propriétés mécaniques similaires à celles des polymères dérivés du pétrole traditionnels qui peut être bénéfique lorsque l'on tente de les utiliser à la place de polymères conventionnels. Il est important de prendre en compte les paramètres de traitement de ces polymères lors de leur sélection pour une application spécifique, car ils peuvent varier considérablement. Le poly (ϵ -caprolactone), PCL, est un semi-cristallin solide et semi-rigide polymère thermoplastique avec un module entre celui de basse et haute densité polyéthylène [35]. PCL a une transition vitreuse de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, un point de fusion bas autour de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, et une faible viscosité, ce qui le rend facilement traité par fusion. En raison de sa faible température de fusion il est généralement mélangé avec d'autres polymères. De plus, le PCL possède une bonne résistance à eau, huile, solvants et chlore.

Les polybutylène succinates disponibles dans le commerce, PBS, ont été développés par Showa Highpolymer sous le nom commercial Bionelle®. Ces matériaux seraient des polymères thermoplastiques semi-cristallins blancs de poids moléculaire à transition vitreuse température comprise entre -45 et $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et un point de fusion d'environ 90 à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [35]. Ces les polymères ont une densité d'environ $1,25\text{ g/cm}^3$ et des propriétés de résistance à la traction et de rigidité entre PE et PP, et LDPE et HDPE, respectivement.

Les amides de polyester ont été introduits pour la première fois en 1995 par la Bayer Corporation sous le nom BAK 1095, deux ans plus tard, l'amide de polyester de qualité moulage

par injection, BAK 2195, a été introduit. Ces polymères sont réputés pour leur haute ténacité et leur résistance à la traction déformation à la rupture avec des propriétés mécaniques et thermiques similaires à celles du polyéthylène.

Les BAK 1095 et 2195 ont des points de fusion de 125 et 175 ° C, respectivement [19]. Ces les polymères sont uniques en ce qu'ils se décomposent en eau, en dioxyde de carbone et en biomasse dans des conditions aérobies à des taux comparables à ceux d'autres matériaux compostables.

2.4.2. Polymères dérivés de ressources biologiques

Il a été reconnu que les plastiques dérivés de ressources renouvelables biosourcées offrent des avantages à la fois économiques et environnementaux aux États-Unis. Premièrement, en utilisant des ressources renouvelables telles que les cultures agricoles dont le pays dépend les approvisionnements étrangers en pétrole seront réduits. De plus, l'utilisation de matériaux naturels est conformément au soutien croissant en faveur d'alternatives respectueuses de l'environnement dans la science et La technologie. Au cours de la dernière décennie, plusieurs initiatives gouvernementales ont offert incitation économique à envisager des alternatives biosourcées aux matériaux à base de pétrole [35].

Certaines des technologies les plus développées dans le domaine des plastiques biosourcés sont les polyesters aromatiques tels que les PHA issus de la fermentation bactérienne et le PLA du maïs ainsi que les polymères dérivés de ressources renouvelables telles que la cellulose (acétates de cellulose), les amidons, (amidon esters), et des protéines ou des huiles de plantes telles que le soja. La demande pour ces matériaux devrait augmenter de plus de 20% par an avec une amélioration de l'économie augmentation de la production et des ventes [19].

2.5. Nanocomposite

Récemment, une grande fenêtre d'opportunité s'est ouverte pour surmonter les limites des composites polymères traditionnels à l'échelle micrométrique - composites polymères chargés à l'échelle nanométrique - dans lesquels la charge est <100 nm dans au moins une dimension (Figure 2.7). Bien que certains composites nanochargés (polymères chargés de noir de carbone [36] et de silice fumée [37, 38] soient utilisés depuis plus d'un siècle, la recherche et le développement de polymères a considérablement augmenté ces dernières années, pour plusieurs raisons. Premièrement, des combinaisons de propriétés sans précédent ont été observées dans certains nanocomposites polymères [39]. Par exemple, l'inclusion de

nanoparticules équi-axées dans les thermoplastiques, et en particulier dans les thermoplastiques semi-cristallins, augmente la limite d'élasticité, la résistance à la traction et le module de Young [40] par rapport au polymère pur. Une fraction volumique de seulement 0,04 silicates de type mica (MTS) dans l'époxy augmente le module sous la température de transition vitreuse de 58% et le module dans la région caoutchouteuse de 450% [41]. De plus [42], la perméabilité de l'eau dans le poly(ϵ -caprolactone) diminue d'un ordre de grandeur avec l'ajout de 4,8% de silicate en volume. Yano et coll. [43] ont montré une diminution de 50% de la perméabilité des polyamides à une charge de 2% de MTS.

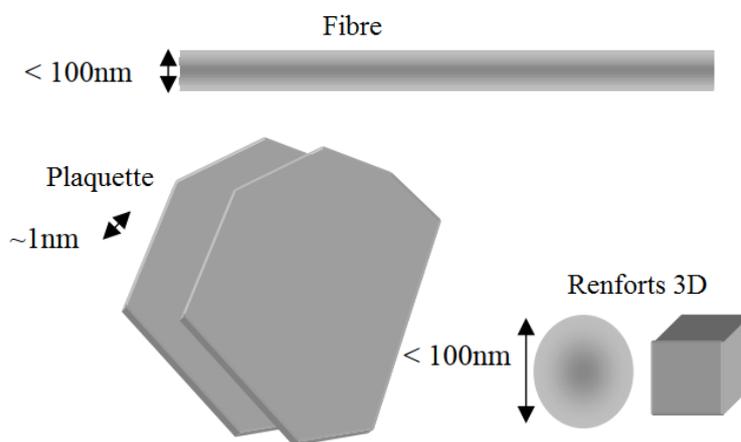


Figure 2.7 Schématisation des nanorenforts

La « découverte » des nanotubes de carbone au début des années 90 [44] est une deuxième raison de la forte augmentation des efforts de recherche et développement. Bien qu'un examen plus attentif ait montré que des nanotubes ont été observés depuis les années 1960 [45], ce n'est qu'au milieu des années 1990 qu'ils ont été fabriqués dans les quantités requises pour l'évaluation des propriétés des composites. Les propriétés de ces nanotubes de carbone, en particulier la résistance et les propriétés électriques, sont très différentes de celles du graphite et offrent des possibilités intéressantes pour les nouveaux matériaux composites.

Troisièmement, un développement significatif dans le traitement chimique des nanoparticules et dans le traitement in situ des nanocomposites a conduit à un contrôle sans précédent de la morphologie de ces composites. Il a également créé une capacité presque illimitée de contrôler l'interface entre la matrice et le remplisseur.

C'est donc une période passionnante pour étudier les nanocomposites, en raison des combinaisons uniques de propriétés réalisables et du potentiel élevé de développement commercial réussi. Bien que la communauté technique ait fait des progrès dans le traitement des nanocomposites, nous commençons tout juste à rassembler les équipes interdisciplinaires nécessaires pour comprendre, personnaliser et optimiser les propriétés. Nous avons cependant à portée de main la possibilité de modifier la taille, la forme, la fraction volumique, l'interface et le degré de dispersion ou d'agrégation. Ainsi, les opportunités peuvent devenir illimitées lorsque la théorie et l'expérience ont rassemblé suffisamment d'informations pour guider le développement ultérieur.

Une question pertinente abordée tout au long de ce chapitre est : Qu'est-ce qui est unique aux nanocharges par rapport aux charges traditionnelles à l'échelle micrométrique, et comment les composites se comparent-ils à leurs homologues macroscopiques ? La différence la plus évidente est la petite taille des charges. Par exemple, de très petites nanoparticules ne diffusent pas la lumière de manière significative, et il est donc possible de fabriquer des composites avec des propriétés électriques ou mécaniques modifiées qui conservent leur clarté optique. De plus, la petite taille signifie que les particules ne créent pas de fortes concentrations de contraintes et ne compromettent donc pas la ductilité du polymère. Un concept similaire s'applique pour la force de claquage électrique. La petite taille des nanocharges peut également conduire à des propriétés uniques des particules elles-mêmes. Par exemple, les nanotubes à simple paroi sont essentiellement des molécules, exemptes de défauts, et ont un module aussi élevé que 1 TPa et des résistances pouvant atteindre 500 GPa. Les particules monocristallines qui sont optiquement actives, mais qui sont ingérables à l'échelle macro peuvent être combinées dans un polymère pour obtenir le gain optique du matériau et la facilité de traitement offerte par le polymère.

En plus de l'effet de la taille sur les propriétés des particules, la petite taille des charges conduit à une surface interfaciale exceptionnellement grande dans les composites. L'augmentation de la surface au-dessous de 100 nm est dramatique. L'interface contrôle le degré d'interaction entre la charge et le polymère et contrôle ainsi les propriétés. Par conséquent, le plus grand défi dans le développement de nanocomposites polymères peut être d'apprendre à contrôler l'interface. Ainsi, il semble pertinent de définir la région interfaciale et de discuter de ses propriétés.

Comme défini dans les composites traditionnels, la région interfaciale est la région commençant au point de la fibre où les propriétés diffèrent de celles de la charge en vrac et se terminant au point de la matrice où les propriétés deviennent égales à celles de la bulkmatrix. Il peut s'agir d'une région de chimie modifiée, de mobilité de chaîne polymère modifiée, de degré de durcissement modifié et de cristallinité modifiée. La taille de l'interface a été signalée comme étant aussi petite que 2 nm et aussi grande que 50 nm environ. Il est montré que l'espacement inter-particulaire en fonction de la taille des particules pour un composite de nanoparticules idéalement dispersé : pour des fractions de faible volume, la matrice entière fait essentiellement partie de la région interfaciale. Par exemple, pour des particules de 15 nm à une charge de 10% en volume, l'espacement inter particulaire est seulement 10 nm. Même si la région interfaciale n'est que de quelques nanomètres, très rapidement l'ensemble de la matrice polymère a un comportement différent de celui de la masse. Si la région interfaciale est plus étendue, alors le comportement de la matrice polymère peut être modifié à des charges beaucoup plus petites. Par conséquent, en contrôlant le degré d'interaction entre le polymère et la nanocharge, les propriétés de la matrice entière peuvent être contrôlées.

Pour mettre en œuvre les nouvelles propriétés des nanocomposites, les méthodes de traitement qui conduisent à une distribution granulométrique, une dispersion et des interactions interfaciales contrôlées sont essentielles. Les technologies de traitement des nanocomposites sont différentes de celles des composites avec des charges micrométriques, et les nouveaux développements dans le traitement des nanocomposites sont parmi les raisons de leur succès récent.

Ce chapitre met en évidence ce que nous pensons être des concepts importants pour comprendre et développer des nanocomposites polymères. Nous commençons par une description des charges de nanotubes ou de nanofibres, des charges en forme de plaque et des charges équiaxées. Nous introduisons ensuite la région interfaciale et tentons de donner une large compréhension de la façon de la contrôler, sans trop fouiller dans la chimie impliquée. Ceci est suivi d'une section sur le traitement des composites. Enfin, nous décrivons certaines des propriétés qui ont été obtenues dans les composites polymères nanochargés.

2.5.1. Charges à l'échelle nanométrique

Les charges à l'échelle nanométrique se présentent sous de nombreuses formes et tailles. Pour faciliter la discussion, nous avons regroupé les nanocharges en trois catégories (Figure 2.7). Les charges de fibre ou de tube ont un diamètre <100 nm et un rapport d'aspect d'au moins

100. Les rapports d'aspect peuvent être aussi élevés que 10^6 (nanotubes de carbone). Les nanocharges en forme de plaque (figure 2.7) sont des matériaux stratifiés ayant généralement une épaisseur de l'ordre de 1 nm, mais avec un rapport hauteur / largeur dans les deux autres dimensions d'au moins 25. Les nanocharges tridimensionnelles (3D) sont des particules relativement équi-axées < 100 nm dans leur plus grande dimension. C'est un moyen pratique de discuter des nanocomposites de polymère, car les méthodes de traitement utilisées et les propriétés obtenues dépendent fortement de la géométrie des charges.

2.6. Nanotubes de carbone

2.6.1. Définition

La nanotechnologie est devenue la première ligne du développement de la science et de la technologie. Les NTC sont considérés comme l'un des éléments constitutifs les plus importants de cette nouvelle technologie. En raison de la combinaison de propriétés électroniques, thermiques et mécaniques, l'intérêt de la communauté scientifique pour les applications potentielles des NTC dans les composites, l'électronique, les ordinateurs, le stockage de l'hydrogène, la médecine efficace, les capteurs et de nombreux autres domaines se sont développés rapidement. En fait, la NASA développe des matériaux prenant avantage de la résistance mécanique et du module élevés des NTC pour les applications dans les missions spatiales. On pense que les composites renforcés de NTC peuvent conduire à la production de matériaux avec la plus grande résistance spécifique (s_{max} / r) jamais fabriquée par les humains.

Un NTC peut être considéré comme une feuille de graphène roulée pour obtenir un cylindre avec un diamètre de quelques nanomètres à quelques micromètres de longueur, et demi fullerène à chaque fin [46]. Il existe plusieurs types de NTC, y compris les NTC à simple paroi (SWCNT de l'anglais Single Walled Carbon Nanotube), NTC à double paroi (DWCNT de l'anglais Double Walled Carbon Nanotube) et NTC à parois multiples (MWCNT de l'anglais Multi Walled Carbon Nanotube) (Figure 2.8). Les SWCNT sont constitués d'un seul cylindre. Les DWCNT sont constitués de deux cylindres concentriques et les MWCNT sont formés par un agencement concentrique de plusieurs NTC séparés par une distance de 0,34 nm les uns des autres. Toutes les couches de Les MWCNT sont maintenues ensemble uniquement par de faibles interactions de van der Waals, et la force de cette interaction est beaucoup plus petite que les liaisons C-C dans le plan de la feuille de graphène. Une liaison C-C a une énergie de 3-7 kJ / mol. L'énergie nécessaire pour rompre une seule liaison C-C est de $5,76 \cdot 10^{19}$ J. Des études ont montré que le mouvement des couches internes des MWCNT se produit de manière

télescopique en raison de faible frottement entre les couches. Les forces de friction statique et dynamique entre les couches ont des valeurs $<2,3 \cdot 10^{14}$ N et $<1,5 \cdot 10^{14}$ N, respectivement. Cela signifie que l'énergie nécessaire pour rompre une liaison C-C est d'environ 100 mille fois supérieure à l'énergie nécessaire pour séparer deux couches de graphène sur les MWCNT [47].

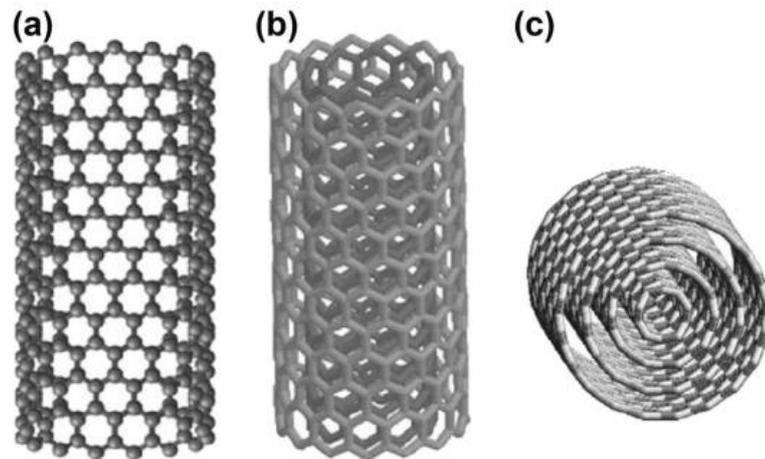


Figure 2.8 Schéma d'un nanotube de carbone (a) simple paroi (SWCNT) (b) double parois (DWCNT) (c) multi parois (MWCNT)

2.6.2. Histoire des NTC

La plupart des études publiées attribuent la découverte de tubes creux en graphite avec des diamètres de l'ordre du nanomètre à l'article d'Iijima en 1991 [44]. Le concept de SWCNTs a été développé en 1993 dans deux articles indépendants publiés dans la revue Nature, une œuvre de Iijima et une autre de Bethune. Cependant, un article publié beaucoup plus tôt par Oberlin en 1976 montre une image illustrant un nanotube, éventuellement un SWCNT (Figure 2.9). Les auteurs n'ont pas précisé s'il s'agissait de la structure d'un nanotube et en raison de problèmes de grossissement des microscopes de celui-ci, le nombre de parois formant le nanotube ne peut pas être déterminé. Ainsi, la structure est considérée comme un SWCNT ou un DWCNT.

L'article d'Iijima en 1991 a démontré la possibilité de développer des CNT sans avoir besoin de catalyseurs et stimulé la recherche sur les MWCNT [8]. La possibilité de la croissance des filaments de carbone par la décomposition thermique de gaz riches en hydrocarbures a été signalée pour la première fois en 1889.

Avec l'invention du microscope électronique à transmission (TEM) en 1939, des progrès significatifs ont été réalisés dans la caractérisation des filaments de carbone. En 1952,

Radushkevich [48] a publié ce que l'on pense être la première image TEM de la nature tubulaire des filaments de carbone d'un diamètre de nanomètres (Figure 2.10).

Selon plusieurs auteurs, Radushkevich devrait recevoir un crédit pour la découverte que les filaments de nano-carbone peuvent avoir une structure tubulaire, c'est-à-dire la découverte de NTC [49]. Cependant, l'article d'Iijima en 1991, montrant des images haute résolution des NTC (Figure 2.11), a provoqué un changement sans précédent dans la science du carbone [44].

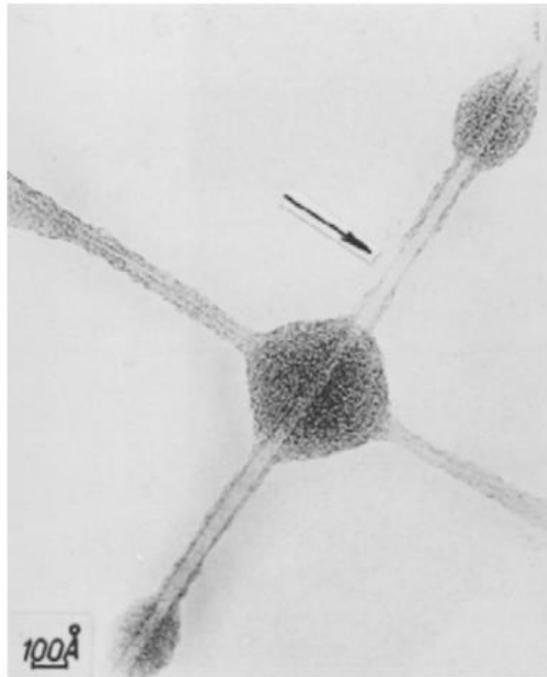


Figure 2.9 Un des premiers micrographes représentant un nanotube de carbone simple paroi [50]

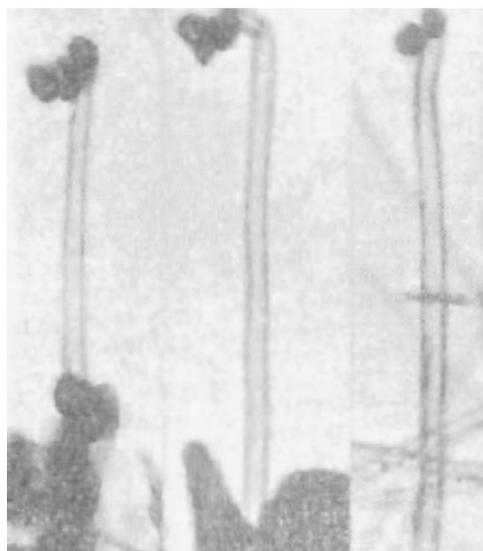


Figure 2.10 Microscopie électronique à transmission de basse résolution montrant trois fibres de carbone creuses [48]

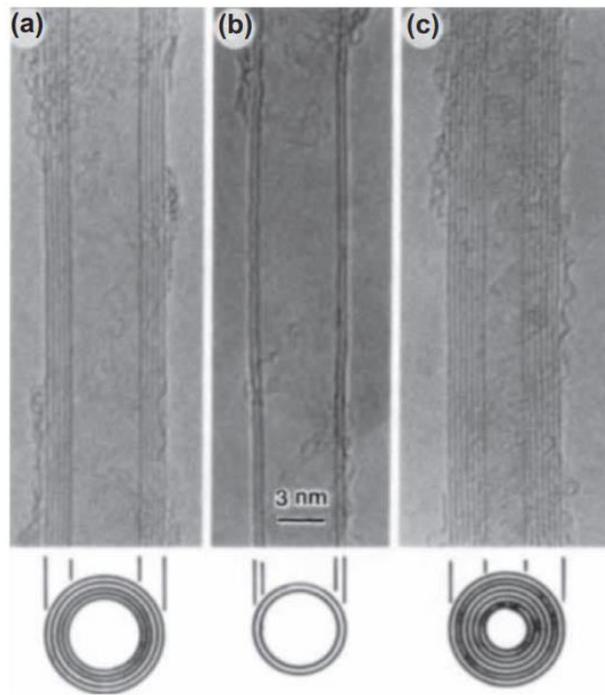


Figure 2.11 Micrographies au microscope électronique à transmission de nanotubes de carbone à parois multiples constitués de (a) cinq, (b) deux et (c) sept couches concentriques de graphène [51]

2.6.3. Structure des NTC

Il existe plusieurs façons de définir la structure des NTC. Une possibilité est d'envisager que les NTC sont obtenus en roulant une feuille de graphène dans une direction spécifique, en gardant la circonférence de la section transversale. Les propriétés du graphène sont régies par les liaisons carbone-carbone avec une longueur de liaison de 0,142 nm. Comme la structure microscopique des NTC est étroitement liée au graphène, les tubes sont généralement étiquetés en fonction des vecteurs associés à la forme de treillis (nid d'abeille réseau) disposition des atomes de carbone formant la feuille de graphène. En outre, la similitude avec le graphène permet de dériver des équations pour le calcul de diverses propriétés des NTC [47].

La structure atomique des NTC peut être décrite en termes d'hélicité ou la chiralité définie par le vecteur chiral, Ch , et l'angle chiral, q . Dans la Figure 2.12, une feuille de graphène avec un vecteur chiral et un angle défini peuvent être vus (Figure 2.13).

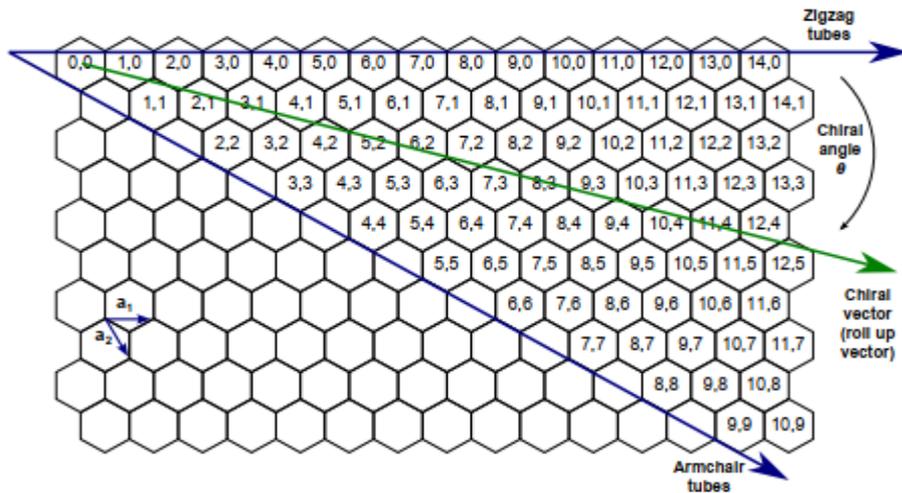


Figure 2.12 Schéma montrant comment l'enroulement des feuilles de graphène forme des nanotubes de carbone [47]

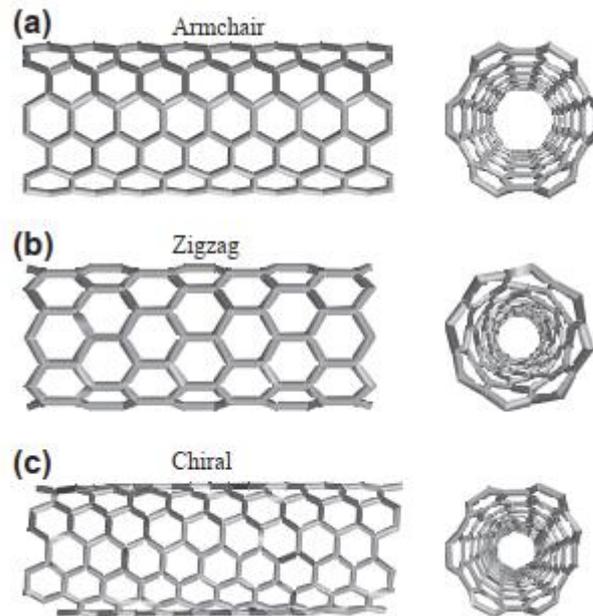


Figure 2.13 Schéma d'un nanotube de carbone (a) Armchair (b) Zigzag et (c) Chiral

2.6.4. Propriétés mécaniques des CNT

Les résultats expérimentaux et théoriques montrent que les NTC sont l'un des matériaux les plus puissants connus de l'homme [19,20]. Les nanotubes sont formés par des liaisons carbone : le type de liaison le plus puissant de la nature. Étant donné que de nombreux atomes de carbone forment un nanotube, la force requise pour briser un NTC doit être énorme. La liaison covalente qui maintient les atomes de carbone en position sous-tend la haute résistance mécanique de la structure d'un NTC. On sait depuis longtemps que le graphite a un module de

1,06 TPa dans le plan et, en raison des liaisons sp², les CNT présentent des propriétés similaires. En conséquence, plusieurs études se sont concentrées sur la faisabilité de l'utilisation des NTC comme renforcement pour obtenir des composites plus légers à ultra-haute résistance.

Alors que la valeur de résistance spécifique de l'acier est de $1,54 \cdot 10^2$ kN m / kg, la résistance spécifique des nanotubes est de l'ordre de $48,5 \cdot 10^3$ kN m / kg. Cette combinaison d'une résistance extrêmement élevée associée à une faible densité fait du nanotube l'un des matériaux les plus attractifs pour les applications nécessitant un faible poids et une résistance élevée, telles que les avions, les navettes spatiales, les éoliennes, les bateaux, etc.

Malgré les difficultés expérimentales évidentes, plusieurs études expérimentales sur les propriétés mécaniques des NTC ont été publiées. En 1997, la première mesure directe de l'élasticité des NTC a été réalisée par Wong. L'expérience a été réalisée sur des NTC produits par décharge d'arc à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Un module de 1,28 TPa a été obtenu. De plus, la première mesure de la résistance mécanique a été réalisée, donnant une valeur de 14 GPa. Deux ans plus tard, d'autres chercheurs ont obtenu un module de 810 410 GPa pour les MWCNT et 1 TPa pour les SWCNT. D'autres techniques telles que la spectroscopie micro-Raman ont été utilisées pour accéder aux propriétés mécaniques des NTC. L'expérience menée par Yu en 2000 est peut-être la plus intéressante, lorsqu'un test mécanique des clusters individuels de MWCNT et de SWCNT a été effectué en faisant fonctionner une cellule de pesée à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage (SEM de l'anglais scanning electron microscope) (Figure 2.14).

Pour les SWCNT, une résistance maximale allant de 13 à 52 GPa et un module entre 320 et 1470 GPa ont été signalés. Quant aux MWCNT, la résistance de la paroi externe mesurée était de 11 GPa, le module était de 270 GPa et un allongement à la rupture de 12% a été obtenu. A noter que l'allongement à la rupture des fibres de carbone est généralement inférieur à 3%. A titre de comparaison, la résistance maximale de l'acier haute performance est de 1,2 GPa. Le Tableau 2.1 compare les propriétés mécaniques des nanotubes à d'autres matériaux.

Les propriétés mécaniques des NTC ont également été explorées d'un point de vue théorique et une concordance entre l'expérience et les simulations a été observée. Il est à noter que les SWCNT se trouvent généralement sous forme de faisceaux (Figure 2.15) et que le glissement entre les tubes affecte les propriétés mécaniques. Dans le cas des MWCNT, la faible interaction entre les couches se traduit par un mauvais transfert de charge des couches externes vers les couches internes. Une des raisons qui entrave la comparaison des résultats

expérimentaux pour les propriétés des NTC est la difficulté de produire des NTC avec des caractéristiques similaires (taille, longueur, etc.). La probabilité de trouver deux nanotubes identiques sur un échantillon macroscopique est très faible. De plus, l'établissement de normes pour la caractérisation des nanotubes est très lent, et ce n'est que récemment qu'une norme a été proposée et celle-ci n'envisage que les SWCNT [47].

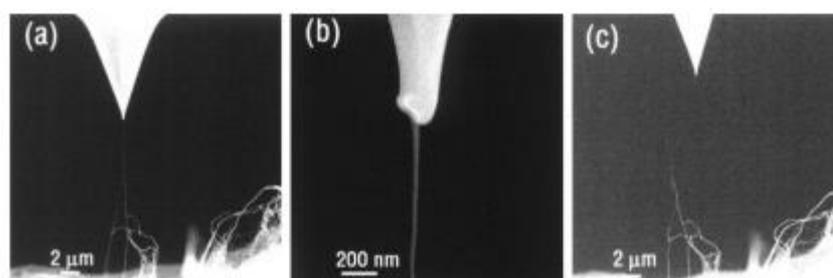


Figure 2.14 Images SEM montrant (a) des faisceaux de nanotubes de carbone (NTC) sous tension appliquée par la sonde d'un microscope à force atomique, (b) un zoom montrant la pointe du microscope à sonde et les NTC, et (c) la rupture du faisceau des NTC

Tableau 2.1 Propriétés mécaniques des matériaux

Matériau	ρ (g/cm ³)	E (GPa)	σ_m (GPa)	ε (%)
SWCNT	1.33	1054	150	12
MWCNT	2.6	1200	150	12
Fibre de carbone	1.93	588	3.82	0.7
Fibre de verre	2.48	86	4.58	5.4
Kevlar	1.44	112	3.00	2.4
Aluminium	2.83	73	0.46	10
Acier	7.65	204	1.38	6
Epoxy	1.25	3.5-5.5	0.005	4
ρ : Masse volumique ; E : Module d'Young ; σ_m : Resistance maximale ; ε : Allongement à la rupture				

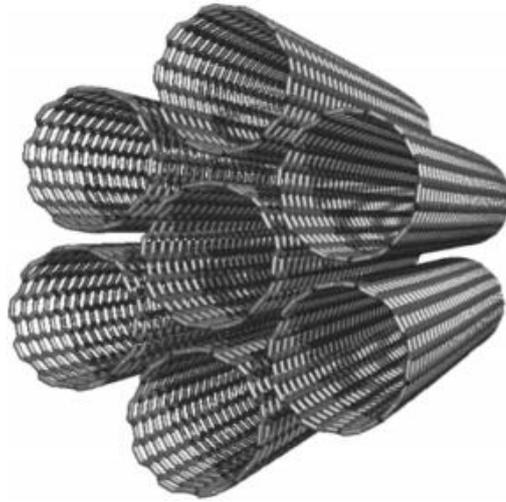


Figure 2.15 Un faisceau idéalisé de nanotubes de carbone à paroi unique

2.6.5. Propriétés de transport des CNT

2.6.5.1. Conductivité électrique

Les propriétés électriques des NTC sont en grande partie une conséquence de son unidimensionnel structure (1D) et la structure électronique particulière du graphite. Le graphite est considéré comme un semi-métal, mais en fonction du vecteur chiral lié aux entiers (n, m) , les NTC peuvent être métalliques (conducteurs) ou semi-conducteurs. Un nanotube est métallique lorsque $n \equiv m \pmod{3}$ ou lorsque $m - n$ ou $n + m$ sont des multiples de 3, ou m et n prennent des valeurs qui satisfont la relation $jm - nj \equiv 3i \pmod{3}$ (où i est un entier) comme $(3, 0)$, $(7, 1)$, $(8, 5)$, etc. Par conséquent, tous les nanotubes en fauteuil sont métalliques car $n \equiv m \pmod{3}$. Pour tous les autres cas, $jm - nj \not\equiv 3i \pmod{3}$, les nanotubes sont des semi-conducteurs avec un énergie de bande interdite d'environ 0,5 eV. La Figure 2.16 montre un nanotube déroulé et indique quels tubes sont conducteurs et lesquels sont semi-conducteurs en termes de n et m .

En moyenne, un tiers des SWCNT sont métalliques et les deux tiers sont des semi-conducteurs. Des procédés chimiques peuvent être utilisés pour séparer les nanotubes métalliques des nanotubes semi-conducteurs, mais la synthèse d'un seul de ces types de nanotubes est toujours un défi. En général, les MWCNT se comportent comme des conducteurs

unidimensionnels à conductivité électrique élevée. Leurs propriétés métalliques proviennent de la structure multicouche composée de tubes aux propriétés électriques différentes, où un couplage électronique entre les couches se produit.

Dans les conducteurs 1D, les électrons ne se déplacent que dans une direction et, dans ces circonstances, la diffusion des électrons est réduite et la résistance électrique des CNT est faible. En raison du confinement, la conduction électrique est considérée comme quantifiée, et comme le libre parcours des électrons est de l'ordre du nanomètre, la conduction est balistique.

De plus, comme la résistivité du nanotube est constante, les CNT sont idéales pour les applications dans des courants élevés. En fait, les CNT peuvent conduire la densité de courant électrique la plus élevée jamais vue mesurée pour tout matériau : 10^9 A / cm². Les résultats expérimentaux montrent que la conductivité électrique des SWCNT métalliques peut atteindre 10^6 S / m et pour les tubes semi-conducteurs, 10 S / m. Pour les faisceaux de SWCNT, la conductivité varie de 10^4 à 10^6 S / m. Les MWCNT ont une conductivité de $2 \cdot 10^7$ S / m. Le Tableau 2.2 compare la conductivité électrique des NTC avec différents matériaux [47].

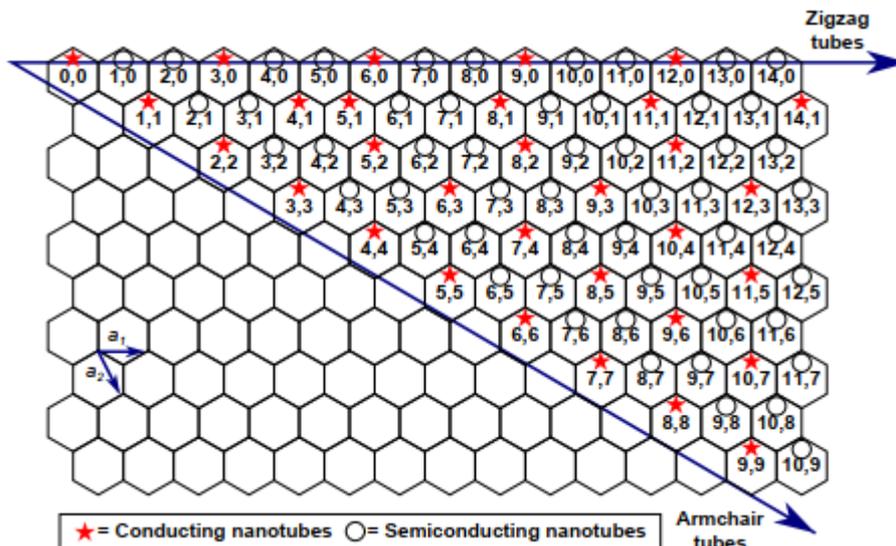


Figure 2.16 Les nanotubes de carbone semi-conducteurs sont représentés par des cercles vides et les conducteurs par des étoiles.

Tableau 2.2 Conductivité électrique (σ) des matériaux

Matériau	σ (S/m)
NTC	$10^6 - 10^7$

Cuivre	6×10^7
Argent	6.3×10^7
Fer	10^7
Fibre de verre	10^{-14}
Fibre de carbone	$2-14 \times 10^6$
Epoxy	10^{-8}

2.6.5.2. Conductivité thermique

Avant la découverte des NTC, le diamant était considéré comme le meilleur conducteur de chaleur connu. La conductivité thermique des NTC peut atteindre le double de la conductivité du diamant. La conductivité thermique est un facteur clé de la dissipation thermique. Dans les solides, la chaleur peut être transportée par des phonons. De même, dans les NTC, la chaleur spécifique et la conductivité thermique est déterminée par les phonons.

Des études théoriques suggèrent que la conductivité thermique des SWCNT individuels peut atteindre 6000 W / m K dans la direction axiale mais est très faible dans la direction radiale. Des valeurs allant jusqu'à 3000 W / m K ont été obtenues expérimentalement pour MWCNT. A titre de comparaison, la conductivité thermique de divers matériaux est indiquée dans le Tableau 2.3. De plus, les NTC sont stables à des températures allant jusqu'à 2800 C sous vide.

Tableau 2.3 Conductivité thermique (k) des matériaux

Matériau	$k \text{ (W/m K)}$
SWCNT	> 3000
Graphite	3000
Aluminium	120
Cuivre	400

Argent	420
Fer	80
Fibre de verre	0.046-1.13
Fibre de carbone	140-800
Epoxy	0.12

2.6.6. Méthodes de production des NTC

Les nanotubes de carbone (CNT) peuvent être synthétisés à l'aide de diverses méthodes. Les méthodes courantes sont la décharge à l'arc, l'ablation au laser, la vapeur chimique dépôt (CVD), et conversion de monoxyde de carbone à haute pression (HiPco).

Diverses adaptations et améliorations de ces méthodes ainsi que les nouvelles tendances de production de NTC est en constante évolution. La production de NTC à haute pureté et uniformité, à faible coût et à grande échelle reste la plus grande préoccupation de la communauté scientifique, et l'industrie travaille sur ce sujet.

Dans cette section, les méthodes les plus importantes de production de NTC et leurs avantages et les inconvénients seront examinés.

2.6.6.1. Décharge d'arc

La décharge d'arc était la méthode utilisée pour préparer les CNT à parois multiples (MWCNT) par Iijima en 1991 [52]. Dans cette méthode, un arc plasma AC est généré entre deux électrodes maintenues dans une atmosphère inerte comme décrit dans la Figure 2.17. La température élevée entre les électrodes (3000 à 4000 °C) provoque une sublimation du carbone.

Le graphite sublimé est déposé au niveau de l'électrode négative ou des parois de chambre où le processus est effectué. Ces gisements contiennent des NTC.

Pour réaliser les électrodes CNT à paroi unique (SWCNT) sont dopées avec un catalyseur des particules, telles que NiCo, CoY ou NiY [53, 54]. Nanotubes produits par ces méthodes sont généralement enchevêtrés et ont des longueurs variables. Cependant, les tubes sont de

haute qualité avec de faibles quantités de défauts. La Figure 2.18 montre un système de décharge d'arc utilisé dans la production de SWCNT en laboratoire.

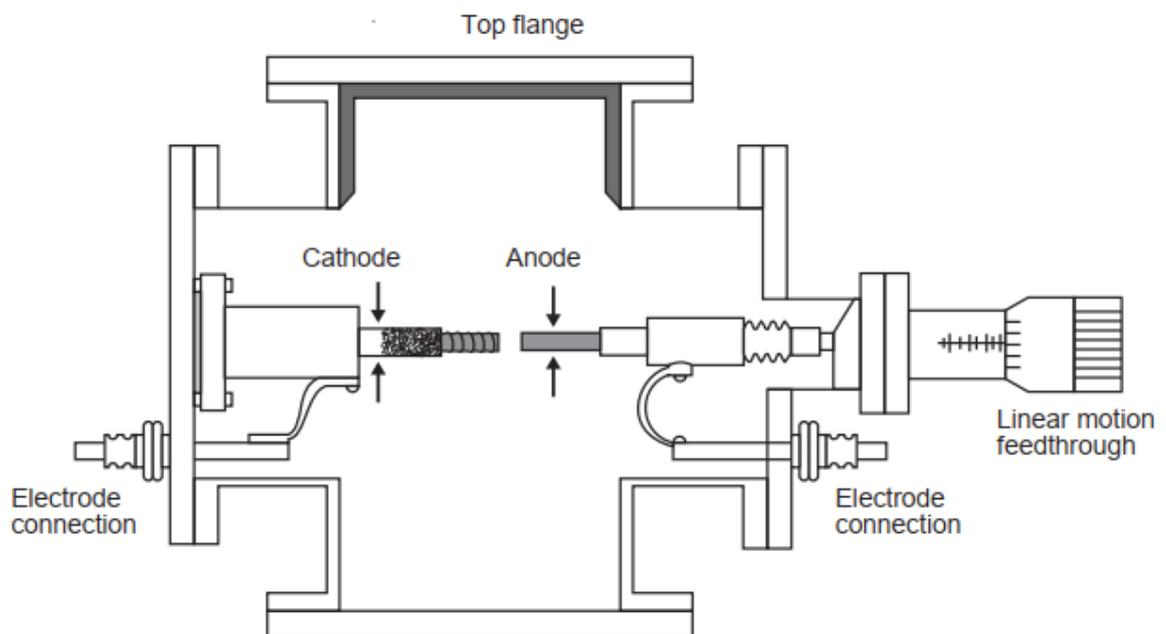


Figure 2.17 Illustration schématique de la méthode de décharge à l'arc.



Figure 2.18 Système de décharge à l'arc de laboratoire pour la production de nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT)

2.6.6.2. Ablation au laser

L'ablation au laser a été la première méthode utilisée pour la synthèse des fullerènes. Dans cette méthode, un le graphite cible est vaporisé par rayonnement laser à des températures

élevées (1200 C) sous débit constant de gaz inertes, comme illustré à la Figure 2.19. La vaporisation laser produit diverses espèces de carbone qui s'accumulent dans le collecteur refroidi par l'eau. Des SWCNT de diamètre uniforme peuvent être produits lorsque la cible en graphite est dopée avec de petites quantités de métaux de transition tels que le nickel et le cobalt.

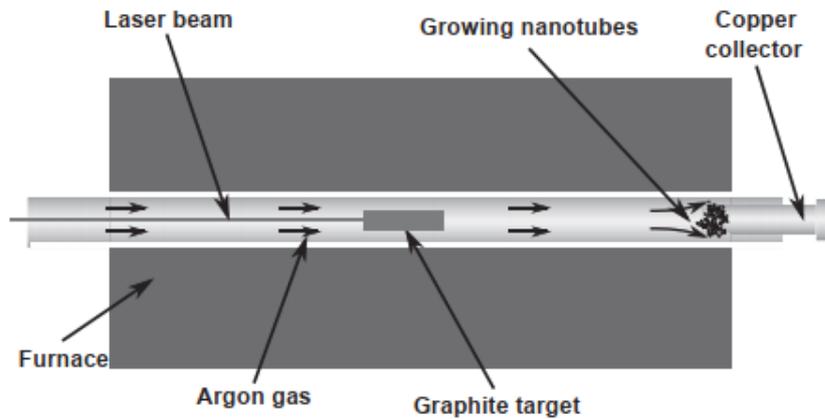


Figure 2.19 Schéma du processus d'ablation au laser.

2.6.6.3. Dépôt chimique en phase vapeur

Le CVD est utilisé pour la production de filaments et de fibres de carbone depuis le Années 60. Dans ce procédé, un gaz riche en carbone est décomposé en un substrat en présence de particules de catalyseur métallique à des températures relativement élevées (w600 C ou plus), comme illustré à la Figure 2.20. Au cours du processus, les nanotubes sont nucléés et développés par des atomes de carbone résultant de la décomposition du précurseur. Les basses températures utilisées dans ce processus, comparé à d'autres méthodes, réduit le coût de production. Dans De plus, le dépôt de particules de catalyseur sur le substrat permet la formation de nouvelles structures. Cependant, les CNT produits via cette méthode ont généralement une grande quantité de défauts. La Figure 2.21 illustre en images la croissance du graphène via CVD et SWCNT tandis que la Figure 2.22 montre un exemple réel de la synthèse d'un MWCNT via CVD. La synthèse peut être réalisée avec différentes sources de carbone (gaz), catalyseurs, substrats et températures.

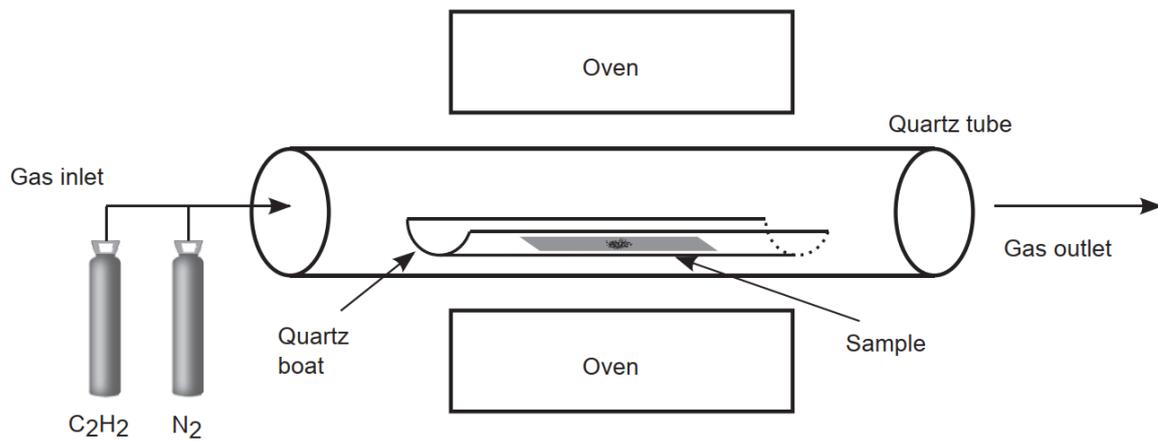


Figure 2.20 Schéma de l'appareil utilisé pour la synthèse de nanotubes de carbone (NTC) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

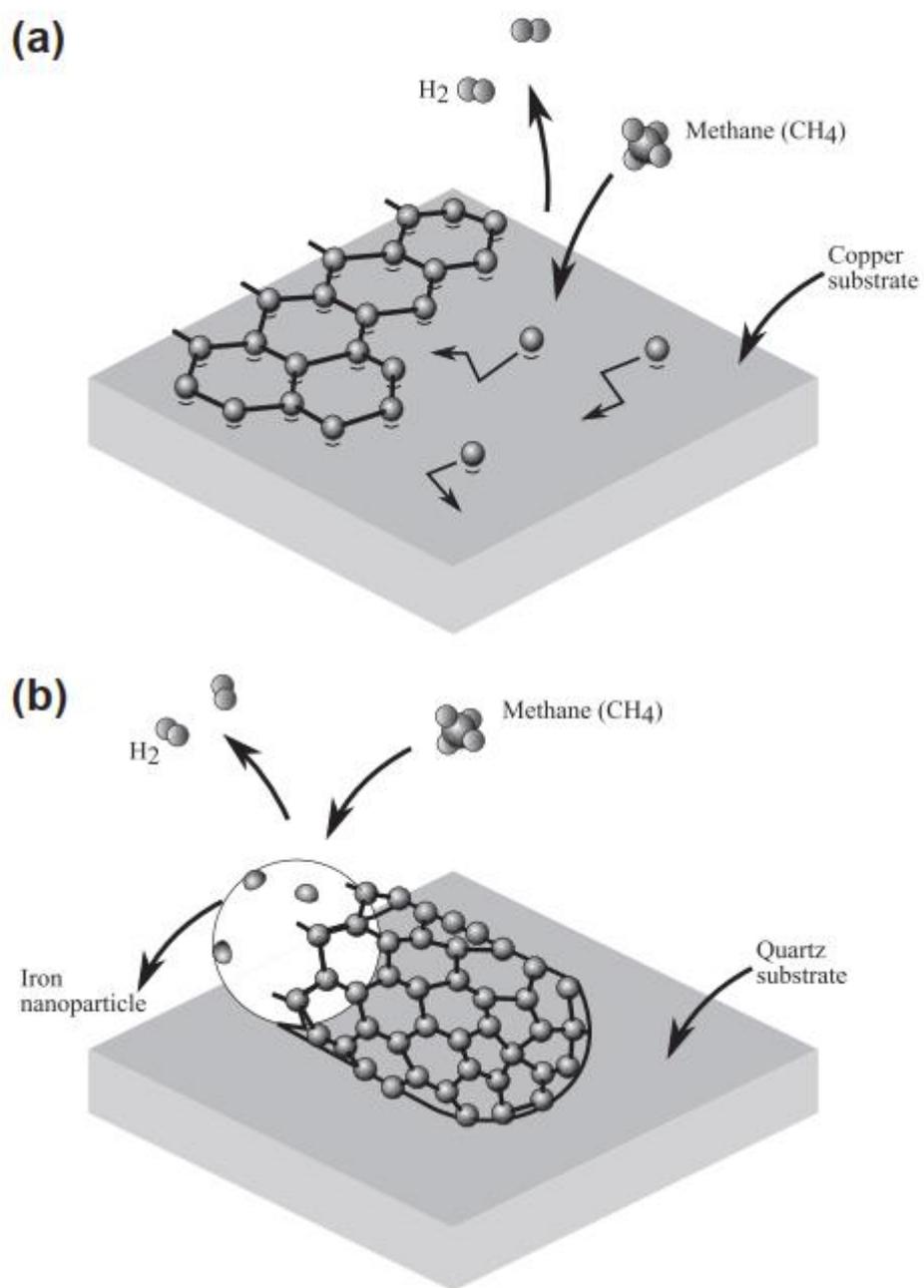


Figure 2.21 Illustration de la croissance de différentes structures par dépôt chimique en phase vapeur (CVD).

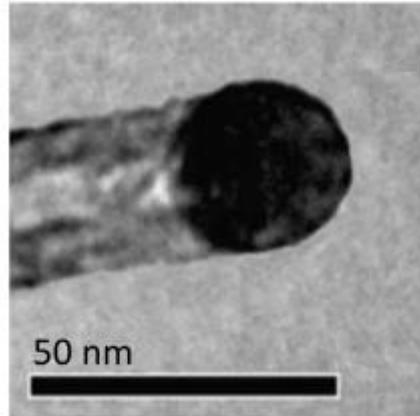


Figure 2.22 Nanotube synthétisé par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) en utilisant des nanoparticules de nickel comme catalyseur. Le catalyseur est visible depuis l'extrémité du nanotube.

2.6.6.4. Conversion de monoxyde de carbone à haute pression

La méthode appelée HiPco a été créée à la Rice University (Texas, USA). Cette méthode est utilisée pour la production de SWCNT à travers le flux continu de gaz (CO) et précurseur de catalyseur Fe (CO) 5 dans un réacteur chauffé (Figure 2.23). Le diamètre moyen de SWCNT HiPco est d'environ 1,1 nm et le rendement synthétique est de 70%.

Généralement, les nanotubes produits par ce procédé ont une excellente intégrité structurale, mais le taux de production est relativement faible.

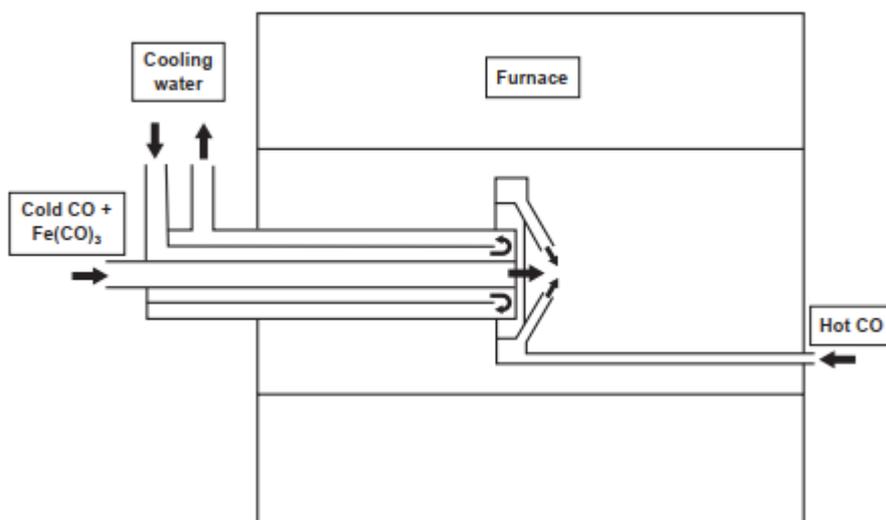


Figure 2.23 Schéma du réacteur utilisé pour la production de monoxyde de carbone sous nanotubes haute pression (HiPco).

2.6.7. Coût et capacité de production des NTC

Le rendement de la synthèse des NTC, la quantité de carbone amorphe et la pureté des NTC varient considérablement selon la méthode de production adoptée [55]. Les méthodes de décharge à l'arc et d'ablation au laser produisent généralement des nanotubes en grammes et sont donc relativement chers. Actuellement, la méthode de CVD produit le plus quantités de nanotubes et à des prix inférieurs, mais des imperfections dans la structure des NTC sont courants.

En 2006, la capacité de production mondiale de NTC était supérieure à 300 tonnes par an. Bayer Material Science fonctionnait avec une capacité de production de 60 tonnes par an en 2007. En 2010, la société a ouvert la plus grande usine de production de NTC dans le monde, avec une capacité de production de 200 tonnes par an [55]. La production des SWCNT en 2009 étaient estimés à environ des centaines de kilogrammes dans le monde, avec une cadence de production pouvant atteindre 50 g / h. On s'attend à ce que dans les 5 à 10 prochaines années, les applications des nanotubes croître et, par conséquent, la demande de qualité et le taux de production de NTC devraient augmenter, tandis que le prix diminue. En fait, le prix des CNT a été considérablement réduit ces dernières années, avec une pureté et des fournisseurs variables.

Les prix des NTC sont fonction du diamètre, de la longueur, de la pureté et de la méthode de fabrication. Pour les SWCNT, les CNT à double paroi (DWCNT) et les MWCNT, les prix (en dollars \$) par gramme sont respectivement de l'ordre de 32 à 2500, 21 à 1600 et 0,5 à 136. A titre de comparaison, pour les fibres de carbone, le prix au gramme peut varier entre 0,037 et 1,8 (dollars \$).

2.7. Nano particule d'argile

2.7.1. Minéraux d'argile

Du point de vue chimique, ce terme signifie une classe de la grande catégorie des phyllosilicates hydratés, de même, sur la base des connaissances géologiques, cette argile constituant la fraction à grains fins des roches, sédiments et sols. Loin de cette définition qui en crée une ambiguïté et pour grosso modo, les minéraux argileux sont essentiellement aluminosilicates hydratés avec une granulométrie très fine et une formule chimique générale $(Ca, Na, H) (Al, Mg, Fe, Zn)_2 (Si, Al)_4O_{10} (OH)_2 - xH_2O$, où x représente la quantité d'eau variable. Généralement, les minéraux argileux peuvent être largement classés en deux catégories : les argiles naturelles et synthétiques comprennent la montmorillonite, l'hectorite, sépiolite, laponite, saponite, rectorite, bentonite, vermiculite, biedellite, kaolinite, chlorite, en

tant qu'argile naturelle et synthétique, telle que diverses couches doubles hydroxydes, montmorillonite synthétique, hectorite, etc.

La Figure 2.24 résume la principale classe d'argile.

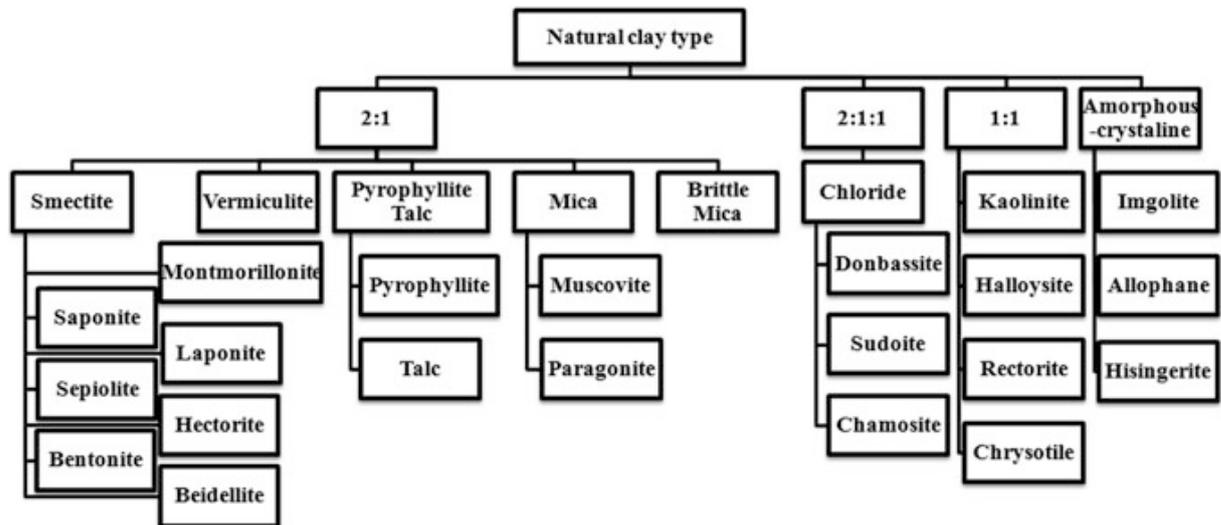


Figure 2.24 Types de l'argile naturelle [56]

2.7.2. Nano-argiles

Les nano-argiles sont le bon exemple de nanomatériaux naturels et sont généralement utilisés pour un minéral argileux ayant une structure de phyllosilicate ou de feuille avec une épaisseur d'environ 1 nm et surfaces d'environ 50 à 150 nm dans une dimension [57]. Les nano-argiles sont donc le terme général pour la nanoparticule de silicates minéraux en couches ayant un rapport hauteur / largeur élevé. Selon la morphologie des nanoparticules et la composition chimique des nano-argiles sont organisées en diverses classes telles que l'illite, l'halloysite, la bentonite, la kaolinite, la montmorillonite, hectorite et chlorite (Pavlidou et Papaspyrides 2008). Les chercheurs ont exploré que les nano-argiles peuvent être obtenus à partir de minéraux argileux bruts en moins d'étapes [58], au lieu de plusieurs techniques générales de synthèse de nanoparticules.

La structure en couches permet au matériau de gonfler ou de rétrécir en fonction de sa tendance à l'absorption d'eau. De plus, la pureté et la capacité d'échange cationique du la nano-argile est l'une des propriétés critiques, car elle fournit l'activité de surface requis pour l'inclusion de modificateurs et pour les traitements de surface.

Les produits nano-argiles sont généralement modifiés avec des sels d'ammonium et sont souvent appelés « nano-argiles ou organoargiles organiquement modifiés ».

Les organoargiles sont l'un des hybrides organiques inorganiques attractifs et prometteurs nanomatériaux généralement utilisés pour la modification des polymères et des composites à base de polymères. La modification des surfaces d'argile les rend organophiles pour les rendre compatibles avec les propriétés hydrophobes polymères organiques.

Les chercheurs ont déclaré que la structure des nano-argiles ou sa dispersion dans les résines sont de différents types et peuvent être caractérisés comme des phases séparées, intercalées ou exfoliées illustrées sur la Figure 2.25.

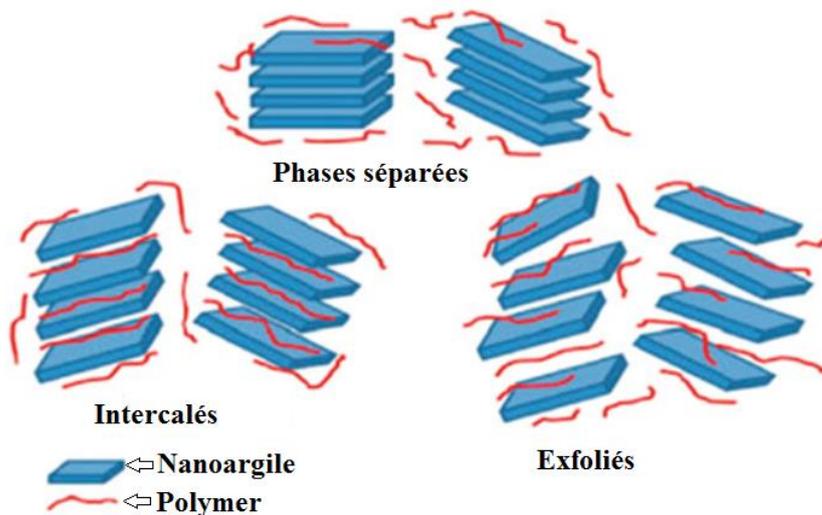


Figure 2.25 Mécanismes de dispersion des nanoargiles dans la résine [59]

2.7.3. Nanoargiles MMT

Les nanoargiles MMT, depuis 1847, ont suscité de nombreux intérêts de recherche dans la décennie passée. Le MMT a d'abord été étiqueté pour sa présence dans le minéral Montmorillon dans le département de la Vienne (France) plus de 50 ans avant la découverte de la bentonite aux États-Unis. Pourtant, chimiquement, il s'agit d'hydroxyde de silicate de sodium calcium aluminium magnésium hydraté $(\text{Na, Ca})_{0,33}(\text{Al, Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Le plus généralement, il est fusionné avec la muscovite, la chlorite, l'illite, la kaolinite et la cookéite. Le fer, le potassium et d'autres cations sont les substitués courants, mais leurs ratios varient cependant fortement selon la source. Nanoargiles MMT sont similaires à l'argile saponite, appartient à un groupe de phyllosilicates extrêmement doux minéraux ayant des

particules nanométriques extrêmement petites, à grains fins structure. Le MMT se forme généralement sous forme de cristaux microscopiques et sont dérivé du minerai de bentonite, formant une structure d'argile lamellaire anisotrope. Le MMT est une sous-classe ou un membre du groupe des smectites naturelles (argile 2: 1), ayant 2 feuilles tétraédriques prenant en sandwich une feuille octaédrique centrale. Ainsi, le MMT est constitué de couches d'aluminosilicate substituées en surface par du métal cations empilés dans des piles multicouches de taille * 10 µm. Les particules sont en forme de plaque avec un diamètre moyen d'environ 1 µm avec des dimensions de surface généralement de 300 à plus de 600 nm, ce qui donne un rapport hauteur / largeur inhabituellement élevé. MMT se caractérise par une meilleure capacité d'échange cationique et Charge octaédrique à 50% (due à la substitution isomorphe de Mg par Al).

Le MMT naturel est hautement hydrophile. La tendance de la teneur en eau du MMT varie considérablement et son volume augmente considérablement lorsqu'il absorbe de l'eau.

Les chercheurs ont également synthétisé du MMT modifié par modification de la surface de l'argile, comme les polymères sont généralement organophiles, la nanoargile non modifiée se disperse avec grand effort dans les polymères. Après modification (« compatibilisation ou intercalation de surface »), le MMT peut devenir compatible (organophile) avec les polymères pétroliers conventionnels et se disperser facilement dans les polymères pour de meilleures propriétés en nanocomposites.

2.7.4. Nanoargile Halloysite (HNT)

Les nanoargiles d'halloysite ont d'abord été signalés par Berthier comme une argile di-octaédrique 1: 1 minéral du groupe kaolin en 1826, et ses gisements sont largement trouvés dans les sols de pays comme la France, la Chine, la Belgique, la Nouvelle-Zélande et Australie. Les HNT sont uniques et polyvalents en blanc et en rouge léger nanomatériaux (Figure 2.26 (a)), formés naturellement dans la terre pendant des millions d'années, en raison de la déformation causée par l'inadéquation du réseau entre le dioxyde de silicium adjacent et couches d'oxyde d'aluminium. L'halloysite brute semblable à de la pierre est facilement broyé en poudre (Figure 2.26(b)).

HNT est l'aluminosilicate double couche naturel ($\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_5 (\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), structure tubulaire creuse ultra-minuscule avec des diamètres généralement inférieurs à 100 nm et avec des longueurs allant généralement d'environ 500 nm à plus 1,2 µm. Le modèle HNT et sa

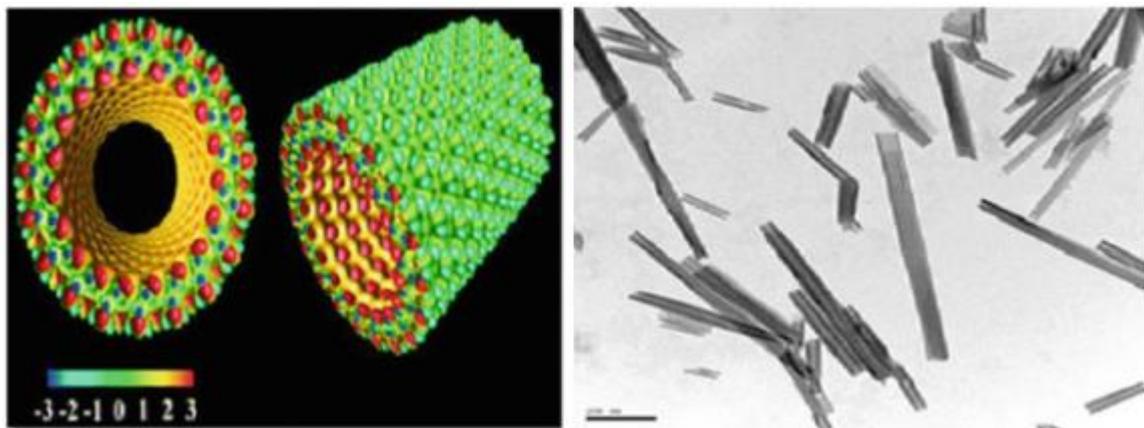
micrographie SEM sont présentés dans Figure 2.27 a et b. Les HNT sont rapidement apparus comme une matière première pour l'avenir en raison de étant une nature relativement moins chère, abondante et durable par rapport à la nature commerciale et CNT coûteux. Ils sont chimiquement similaires à l'argile de kaolin avec plusieurs applications intéressantes dans l'industrie de la construction. Récemment, des chercheurs ont développé deux types de nanotubes halloysite des modèles (à paroi simple et à parois multiples) pour amplifier efficacement sa nanotechnologie applications



(a)

(b)

Figure 2.26 Halloysite (a) pure (b) en poudre



(a)

(b)

Figure 2.27 HNT (a) modélisé (b) Image TEM (de l'anglais Transmission electron microscopy)

2.7.5. Propriétés mécaniques de la plaque d'argile

La prédiction des propriétés mécaniques des polymères renforcés de nano-argiles nécessite principalement l'extraction des propriétés mécaniques de nano-argiles isolés. Caractériser les propriétés mécaniques des plaquettes d'argile se divise en deux groupes principaux comme méthodes expérimentales et numérique.

Accéder à une seule plaquette d'argile sans le milieu intermédiaire entre l'argile et le polymère est presque impossible. Par la suite, différentes méthodes expérimentales ont été utilisées pour extraire les propriétés mécaniques de nano-argiles agrégée. Ces méthodes comprennent la mesure directe de la compressibilité, la mesure acoustique, des mesures telles que la diffusion de Brillouin, la mesure par ultrasons et la diffusion inélastique des neutrons. Dans ces directs méthodes, propriétés mécaniques des nano-argiles agrégés sont réellement mesurées et les mêmes propriétés sont supposé pour une seule plaquette de nano-argile. En tant que technique indirecte, propriétés mécaniques de la nano-argiles / les composites polymères sont mesurés par simple traction des tests. Ensuite, les propriétés mesurées et les propriétés mécaniques de la résine pure sont introduites dans les équations de micromécanique et les propriétés mécaniques de la nano-argile agrégée sont calculées en théorie.

Les tentatives expérimentales d'extraction mécanique les propriétés des nano-argiles sont résumées dans le Tableau 2.4.

E11 et E22 reflétés dans le tableau 1 sont des modules dans le plan tandis que E33 est dans la direction perpendiculaire aux feuilles d'argile. Une différence considérable entre E33 et E11 ou E22 est censé être originaire de l'influence de la galerie dans la mesure expérimentale. Ainsi, on s'attend à ce que E33 soit égal au module dans le plan pour le cas de la nano-argile isolée. Mais, cette hypothèse n'a pas été approuvée, car aucune mesure expérimentale directe réussie ne peut être actuellement trouvé dans la littérature.

L'impossibilité d'effectuer des tests directs sur une seule plaquettes d'argile, la différence entre les nanostructures des argiles, l'incertitude dans l'acquisition de données à partir de mesures indirectes, variations considérables des propriétés du matériau d'un échantillon à une autre et les coûts élevés de la conduite d'expériences à nano-échelle sont autant d'obstacles encourageant les chercheurs à utiliser des approches de modélisation numériques pour prédire les propriétés mécaniques des nano-argiles.

Tableau 2.4 Caractérisation expérimentale du module de la nanoargile

Chercheurs	Année	Type d'argile	Module d'Young (GPa)	Méthodes
Aleksandrov and Ryzhova [60]	1961	Muscovite	E11=178 E22=178 E33=55	Mesure par ultrason
Caslavsky and Vedam [61]	1971	Muscovite	88–149	Flexion pure
Vaughan and Guggenheim [62]	1986	Muscovite	E11=181 E22=178 E33=59	Par diffusion
Collins et al. [63]	1992	Muscovite	E33 5 59.2	Diffusion inélastique des neutrons
McNeil and Grimsditch [64]	1993	Muscovite	E11=176.5 E22=179.5 E33=61	Par diffusion
Faust and Knittle [65]	1994	Muscovite	81	Mesure de compressibilité
Pavase et al. [66]	1999	Muscovite	65	Mesure de compressibilité
Smyth et al. [67]	2000	Muscovite	75	Mesure de compressibilité
Wang et al. [68]	2001	MMT	51	Extrapolation à partir des données époxy / argile
Pawly et al. [69]	2002	Pyrophyllite	49	Mesure de compressibilité

Prasad et al. [70]	2002	dicite	6.2	Microscopie acoustique à force atomique
Vanorio et al. [71]	2003	MMT	14	Extrapolation de la mesure acoustique
Zhang et al. [72]	2009	muscovite	79.3 ± 6.9	Test de nanoindentation

Dans ce chapitre, il a été question de définir en détails les structures, composition, méthodes de fabrication et propriétés des composants d'un nanobiocomposite et particulièrement les fibres de palmier dattier, les nanoparticules d'argiles et nanotubes de carbone. Le choix du matériau considéré est donc logiquement justifié d'une part par un contexte écologique et abondance de la fibre de palmier dattier en Algérie et d'autre part par les propriétés uniques que peuvent procurer les nanoparticules au composite.

Chapitre 3 : Comportement mécanique des matériaux composites et état de l'art

3.1. Contrainte :

Lorsqu'un corps matériel est soumis à un ensemble de forces en équilibre, les forces internes sont générées à l'intérieur du corps. Une coupe sur un plan arbitraire du corps révèle une force différentielle \vec{F} , agissant sur une zone, ΔA , comme le montre la Figure 3.1. Ce vecteur de force sert à équilibrer les charges externes sur le corps et peut être décomposé en une force normale (F_n) et une force de cisaillement (F_s , de l'anglais shear force). Comme son nom l'indique, F_n agit normalement à la surface coupée, tandis que F_s agit parallèlement à la surface. L'ordre de grandeur de ces forces dépend de la taille de la zone de coupe, ΔA . Les forces totales agissant sur la surface de coupe est intégrale sur la surface totale des forces différentielles. La contrainte est définie comme l'intensité de la charge par unité de surface.

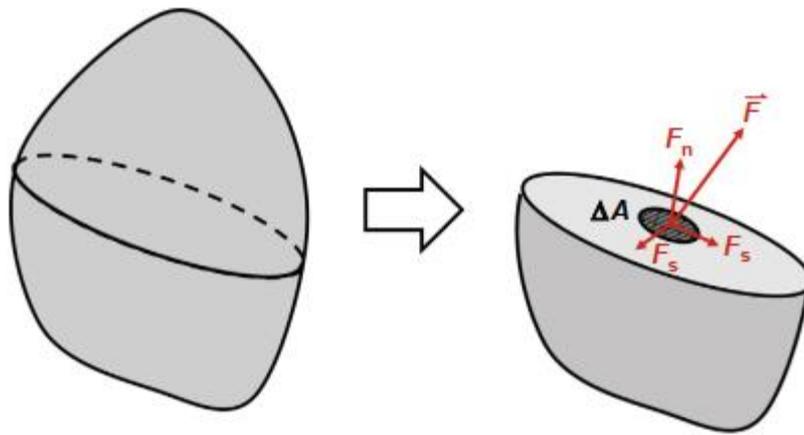


Figure 3.1 Composantes de la force normale F_n et de cisaillement F_s de la force d'équilibre interne \vec{F} , agissant sur une surface ΔA , d'un plan de coupe arbitraire du corps.

La contrainte en un point donné d'un corps, indépendamment de l'emplacement et de l'orientation du plan de coupe, peut être entièrement défini par ce que l'on appelle le tenseur des contraintes. On considère un élément cubique infinitésimal pris dans un matériau en un point d'intérêt, illustré à la Figure 3.2.

Les composantes de contrainte normale et de cisaillement peuvent être calculées pour chaque face du cube et combiné sous forme de matrice pour produire le tenseur de contrainte, composé de neuf contraintes composants, présentés dans Eq.(3.1).

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

Chaque composante du tenseur de contrainte est donnée sous la forme σ_{ij} ou τ_{ij} , où σ se réfère à la contrainte normale, τ fait référence à une contrainte de cisaillement (en anglais Shear), « i » est la direction normale à la face sur laquelle la contrainte agit, et « j » est la direction de la composante de contrainte. On peut montrer que le tenseur des contraintes est symétrique, donc :

$$\tau_{12} = \tau_{21}$$

$$\tau_{13} = \tau_{31} \quad (3.2)$$

$$\tau_{23} = \tau_{32}$$

Le tenseur de contraintes peut alors être réécrit en termes de six composantes de contraintes indépendantes

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{12} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{13} & \tau_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

Alternativement, une notation contractée, illustrée dans le

Tableau 3.1, peut être utilisée pour exprimer le composant de contrainte.

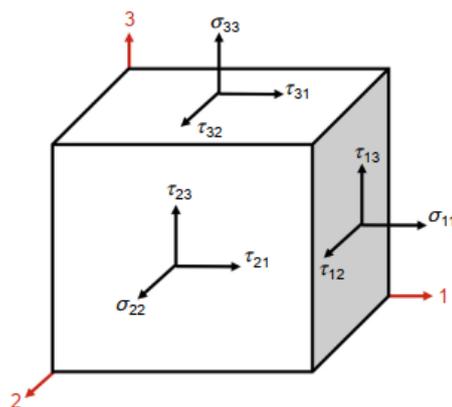


Figure 3.2 Contrainte sur un élément cubique infinitésimal

3.2. Déformation

Lorsqu'un corps est déformé sous une contrainte appliquée, le déplacement d'un point sur le corps peut être décrit par rapport à sa position initiale comme une déformation. Considérons un cas unidimensionnel, où une barre est déformée en tension, comme illustré à la Figure 3.3. Un déplacement, u , est appliqué à la barre de longueur initiale, L , provoquant une augmentation de la longueur de ΔL .

La déformation dans la barre peut alors être décrite par Eq. (3.4).

$$\varepsilon_x = \lim_{\Delta L \rightarrow 0} \frac{\Delta L}{L} = \frac{d_u}{d_x} \quad (3.4)$$

Tableau 3.1 Notation tensorielle et contractée de la contrainte

Tensorielle	Contractée
σ_{11}	σ_1
σ_{22}	σ_2
σ_{33}	σ_3
τ_{23}	τ_4
τ_{31}	τ_5
τ_{12}	τ_6

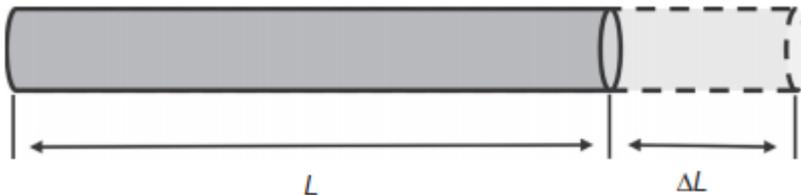


Figure 3.3 Déformation d'une barre dans une direction

Dans le cas tridimensionnel plus général, comme sur la Figure 3.4, le vecteur de déplacement, \vec{u} , peut être décrit par trois composantes : u , v et w . Le vecteur de déplacement se traduira par six déformations, indiquées dans les équations. (3.5) à (3.10), où ε_{xx} , ε_{yy} et ε_{zz} sont les

déformations normales dans les directions x, y et z, respectivement, et γ_{xy} , γ_{xz} et γ_{yz} sont des déformations de cisaillement dans le plan xy, xz et yz, respectivement.

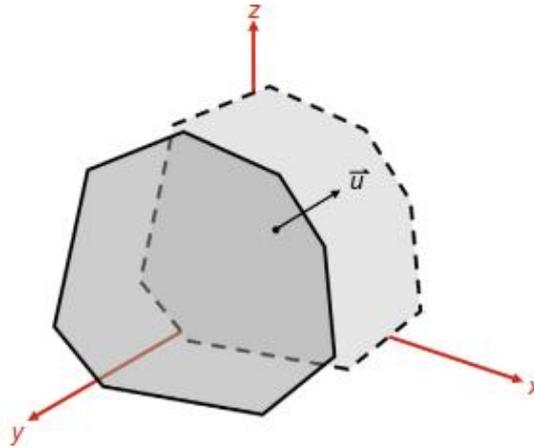


Figure 3.4 Déplacement d'un point arbitraire d'un corps déformé dans 3 dimensions

$$\epsilon_{xx} = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (3.5)$$

$$\epsilon_{yy} = \frac{\partial v}{\partial y} \quad (3.6)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{\partial w}{\partial z} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \quad (3.8)$$

$$\gamma_{xz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \quad (3.9)$$

$$\gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \quad (3.10)$$

Semblable à la contrainte, les déformations peuvent être exprimées en notation tensorielle, comme indiqué dans Eq. (3.11). Le tenseur de déformation est symétrique, constitué des six composantes de déformations indépendantes telles que calculés ci-dessus.

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} & \frac{\gamma_{xy}}{2} & \frac{\gamma_{xz}}{2} \\ \frac{\gamma_{xy}}{2} & \varepsilon_{yy} & \frac{\gamma_{yz}}{2} \\ \frac{\gamma_{xz}}{2} & \frac{\gamma_{yz}}{2} & \varepsilon_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

3.3. Relation Contrainte déformation

3.3.1. Loi de Hooke généralisée

La contrainte et la déformation d'un matériau élastique linéaire anisotrope peuvent être liées à l'aide de la loi de Hooke généralisée, illustrée dans l'équation. (3.12) en termes de notations contractées pour la contrainte et la déformation. Dans cette équation, la contrainte et la déformation sont liées par la matrice de rigidité, [C], constituée de 36 constantes. La matrice de rigidité peut être simplifiée en se basant sur la symétrie des matériaux.

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad i, j = 1, \dots, 6 \quad (3.12)$$

3.3.2. Matériau anisotrope

Pour un matériau anisotrope, on peut montrer que la matrice de rigidité est symétrique ($C_{ij} = C_{ji}$), et donc le nombre de constantes indépendantes se réduit à 21. Cette équation est représentée sous forme matricielle dans l'équation. (3.13).

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = [C] \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{34} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

De même, la déformation peut être écrite en termes de contrainte en prenant l'inverse de la relation contrainte-déformation, résultant en Eq. (3.14), où la matrice de souplesse, [S], peut être défini comme étant égal à l'inverse de la matrice de rigidité. Comme pour la matrice de rigidité, la matrice de souplesse est également symétrique ($S_{ij} = S_{ji}$). Cette relation est montrée en notation matricielle dans l'Eq. (3.15).

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad i, j = 1, \dots, 6 \quad (3.14)$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} = [S] \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & S_{34} & S_{25} & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{14} & S_{24} & S_{34} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{15} & S_{25} & S_{35} & S_{45} & S_{55} & S_{56} \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & S_{46} & S_{56} & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

3.3.3. Matériau monoclinique

Lorsqu'un matériau a un plan de symétrie, le matériau est appelé « Monoclinique ». Dans ce cas, la matrice de rigidité est réduite à 13 constantes élastiques indépendants, résultant en la matrice de rigidité représentée dans l'Eq. (3.16). De même, la matrice de souplesse est réduite à Eq. (3.17). Les matériaux monocliniques sont relativement rares dans la pratique et ne sont généralement pas représentatifs des matériaux composites.

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & C_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{45} & C_{55} & 0 \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & S_{16} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & S_{26} \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & S_{36} \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & S_{45} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{45} & S_{55} & 0 \\ S_{16} & S_{26} & S_{36} & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (3.17)$$

3.3.4. Matériau orthotrope

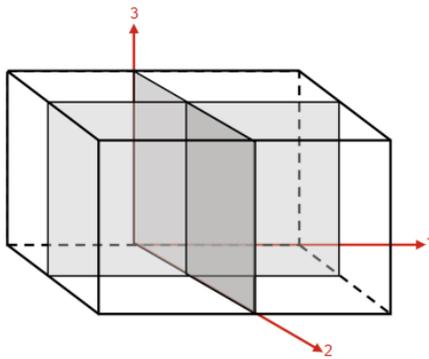


Figure 3.5 Plans de symétrie dans un matériau orthotrope

Un matériau monoclinique suivant deux plans perpendiculaires est dit orthotrope. De plus, un matériau qui possède deux plans de symétries perpendiculaires possède obligatoirement le troisième et ce type de matériau est dit orthotrope (Figure 3.5). Pour un matériau orthotrope, le nombre des constantes élastiques sont réduites à neuf et les matrices de rigidité et de souplesse qui en résultent sont comme indiqué dans les équations. (3.18) et (3.19), respectivement. Pour un tel matériau, la contrainte et déformation normales et de cisaillements sont découplées, ce qui signifie que les contraintes normales ne provoquent pas des déformations de cisaillement, et les contraintes de cisaillement ne provoquent pas de déformations normales (ce n'est pas le cas pour les matériaux anisotropes). De nombreuses structures composites peuvent être envisagées se comporter comme des matériaux macroscopiquement orthotropes, tels qu'une lame composite, où les fibres sont disposées dans un réseau rectangulaire, ainsi que plates, tissées et tressées.

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \quad (3.18)$$

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{23} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \quad (3.19)$$

3.3.5. Transversalement isotrope

Les matrices de rigidité et de souplesse peuvent être encore simplifiées dans le cas où il y a un plan dans lequel les propriétés du matériau sont égales dans toutes les directions. Ce type de matériau est appelé transversalement isotrope. Pour ce type de matériau, les matrices de rigidité et de souplesse sont réduites à Eqs. (3.20) et (3.21), respectivement, et se composent de seulement cinq constantes élastiques indépendantes. Les lames unidirectionnelles sont souvent traitées en tant que matériaux transversalement isotropes, dans l'hypothèse où les fibres sont tassées dans un arrangement carré (Figure 3.6 (a)). Dans ce cas, la lame est transversalement isotrope autour du plan 2-3 car les propriétés du matériau dans la direction 2 et la direction 3 sont identiques, ce qui signifie que les indices 2 et 3 dans les matrices de rigidité et de souplesse sont interchangeables. Si les fibres d'une lamelle sont supposées être tassées dans un

agencement rectangulaire (Figure 3.6 (b)), alors l'isotropie transversale se décompose et la lamelle est traitée comme un matériau orthotrope normal.

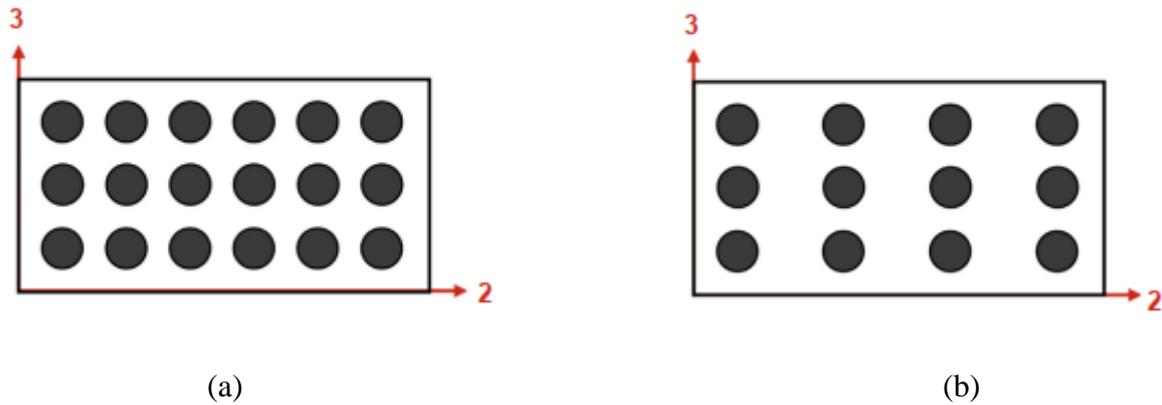


Figure 3.6 Vue en coupe d'un composite avec des fibres : (a) arrangement carré des fibres (b) arrangement rectangulaire des fibres

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{23} & C_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{22} - C_{23})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} \end{bmatrix} \quad (3.20)$$

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{23} & S_{22} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (S_{22} - S_{23})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

5.3.6. Isotrope

Enfin, dans le cas d'un matériau isotrope, il existe une infinité de plans de la symétrie et les propriétés des matériaux sont les mêmes dans toutes les directions. Dans ce cas, les matrices de rigidité et de souplesse peuvent être exprimées en termes de seulement deux constantes, comme indiqué dans les équations. (3.22) et (3.23). Ceci est souvent vrai pour les métaux et alliages et est applicable pour les composites contenant un renforcement de fibres courtes orienté de manière aléatoire et donc pas de propriétés de matériau orientées préférentiellement.

$$[C] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (C_{11} - C_{12})/2 \end{bmatrix} \quad (3.22)$$

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (S_{11} - S_{12})/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (S_{11} - S_{12})/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (S_{11} - S_{12})/2 \end{bmatrix} \quad (3.23)$$

3.4. Etat de l'art sur comportement mécanique des composites renforcés par des NTC

Outre les travaux expérimentaux, trois approches principales ont été utilisées pour la modélisation des nanocomposites, à savoir : (i) la modélisation atomistique ; (ii) mécanique hybride atomistique-milieux continus ; et (iii) la mécanique des milieux continus. En incrustant le NTC dans le polyéthylène, Liu et Yang [73] ont simulé le processus d'extraction du NTC du polyéthylène en utilisant le logiciel de dynamique moléculaire (MD) (Materials Studio). Les relations entre le déplacement et l'énergie potentielle moyenne ou la contrainte moyenne et les propriétés mécaniques ont été calculées à l'échelle atomique. Han et Elliot [74] ont présenté des simulations MD classiques de composites polymères / NTC construits en incorporant un SWNTC dans deux matrices polymères amorphes différentes. Les résultats ont montré que les résultats de la dynamique moléculaire correspondaient très bien aux résultats obtenus à partir de la règle du mélange. Liao et Li [75] ont étudié les caractéristiques interfaciales d'un système composite de polystyrène renforcé de NTC par des simulations de mécanique moléculaire et des calculs d'élasticité. Ils ont constaté que la contrainte de cisaillement interfaciale du système NTC -polystyrène est d'environ 160 MPa, ce qui est nettement plus élevé que la plupart des systèmes composites polymères renforcés de fibres de carbone. Wong et coll. [76] ont examiné les propriétés mécaniques des couches minces NTC / polystyrène et NTC / époxy. Les résultats ont montré que ces polymères adhéraient bien aux NTC à l'échelle nanométrique et que la contrainte de cisaillement interfaciale du polymère NTC (à 0 K) était d'environ 138 MPa et 186 MPa pour les NTC / époxy et NTC / polystyrène, respectivement. Pour le modèle continu, le comportement macroscopique observé est évalué sans tenir compte de la structure atomistique et moléculaire discrète. Odegard et coll. [77] ont proposé que le nanotube, le polymère local près du nanotube et l'interface nanotube / polymère puissent être modélisés comme une fibre

continue efficace en utilisant une méthode de modélisation continue équivalente à de petites longueurs.

En utilisant une approche multi-échelles, Gao et Li [78] ont développé un modèle de décalage de cisaillement pour les composites polymères renforcés au NTC. Avec le nanotube modélisé à l'échelle atomique et la déformation de la matrice analysée par la méthode des éléments finis (MEF), Li et Chou [79] ont rapporté une modélisation multi-échelle du comportement en compression des composites NTC / polymère. Seidel et Lagoudas [80] ont modélisé les propriétés élastiques effectives de composites renforcés en NTC en utilisant des cylindres composites technique de micromécanique en conjonction avec le Mori-Tanaka et techniques auto-cohérentes.

Fidelus et coll. [81] ont examiné les propriétés thermomécaniques des nanocomposites à base d'époxy avec de faibles fractions pondérales (de 0,01% en poids à 0,5% en poids) de SWNTC et de MWNTC orientés au hasard avec une prédiction du module par la règle de mélange. Pour la plupart des approches équivalentes des milieux continus, la théorie d'Eshelby [82, 83] est cruciale dans la modélisation des nanocomposites. Sur la base de l'approche Eshelby-Mori-Tanaka [84], Formica et Lacarbonara [85] ont utilisé un modèle continu pour les composites à base de NTC. Shi et coll. [86] ont étudié l'effet de l'ondulation des nanotubes et de l'agglomération d'élastiques propriétés des composites renforcés NTC. De plus, Li et al. [87] ont étudié les mécanismes de renforcement des composites époxy renforcés par SWNTC en utilisant plusieurs modèles micromécaniques et ont constaté que les résultats des modèles Halpin-Tsai et Mori-Tanaka sont cohérents avec les résultats expérimentaux.

3.4.1. Dispersion des NTC

Une dispersion homogène et stable des NTC dans différentes matrices polymères s'avère être une difficulté majeure, ce qui limite le plus souvent les performances des matériaux composites. Un autre problème important est le réglage de l'adhérence interfaciale [88] entre les NTC et la matrice polymère particulière, qui influence également les performances mécaniques des composites polymères renforcés par NTC. Une détermination expérimentale de la résistance interfaciale est encore une procédure difficile. Des progrès ont été accomplis dans ce domaine, mais dans une certaine mesure, s'appuie sur des prédictions théoriques [88]. Le transfert des contraintes de la matrice vers les renforts s'effectue via l'interface, qui peut être influencée par la fonctionnalisation chimique des surfaces des NTC [89].

Le transfert des propriétés individuelles des NTC (qui sont beaucoup plus élevées que celles des charges conventionnelles comme les fibres de carbone (CF de l'anglais Carbon Fiber) et les fibres de verre (GF de l'anglais Glass Fiber)) dans des matrices polymères plus faibles et la transformation ultérieure en composites avec des propriétés mécaniques supérieures est toujours un défi. De nombreuses études [90, 91] ont montré ces dernières années une influence positive de l'ajout de NTC sur les propriétés mécaniques de différents polymères, y compris les résines époxy [88]. Ces études ont abordé l'importance de divers paramètres critiques pour améliorer les performances structurelles finales telles que la dispersion [92], la surface modification des NTC [93] et type de NTC [94].

Seul un nombre limité d'études couvrant les composites triphasés (NTC, fibres et matrice) [95] ont été rapportés. Par exemple, Gojny et al. [95] ont utilisé le moulage par transfert de résine conventionnel (RTM) et ont rapporté une augmentation de la résistance au cisaillement interlaminaire (ILSS) de 20% en raison de la modification de surface des NTC par des groupes amine. Dans [96], les NTC ont été alignés perpendiculairement à la surface de la fibre afin d'augmenter l'ILSS. Les auteurs ont obtenu une augmentation de 30% de l'ILSS. Récemment, Yokozeki et al. [97] ont rapporté l'utilisation de NTC en forme de coupe dans une technique préimprégnée pour améliorer les performances mécaniques. Un net retard de l'apparition et de l'accumulation de fissures dans la matrice a été observé.

3.4.2. NTC ondulés

De nombreuses observations expérimentales ont montré qu'en général, Les NTC existent sous une forme incurvée dans des composites polymères renforcés de nanotubes (NRPC) [98]. Bogetti et coll. [99] a développé une analyse de modèle basé sur la théorie des plaques stratifiées 2D pour étudier l'influence de l'ondulation des plis sur la rigidité et la réduction de la résistance des constructions stratifiées. Hsiao et Daniel [100] ont introduit un modèle constitutif analytique pour déterminer les propriétés élastiques des composites carbone / époxy unidirectionnels et croisés en fonction de l'ondulation des fibres. Telegadas et Hyer [101] ont utilisé l'analyse des contraintes technique pour prédire la pression de rupture de cylindres composites multicouches épais imparfaits, l'imperfection étant due à la couche ondulation. Chou et Takahashi [102] ont prédit la contrainte de traction - réponse à la déformation des composites flexibles à fibres ondulées. Chun et coll. [103] a étudié théoriquement l'effet de l'ondulation des fibres sur le comportement non linéaire des composites unidirectionnels sous traction et charges de compression.

Plus récemment, Li et Chou [104] ont simulé des nanotubes ondulés en utilisant polygones. Shao et coll. [105] montrent que l'ondulation et le décollement peuvent réduire considérablement l'effet de rigidification des NTC.

Les modules efficaces se révèlent très sensibles à l'ondulation lorsque celle-ci est petite, et cette sensibilité diminue avec l'augmentation de l'ondulation.

3.5. Etat de l'art sur comportement mécanique des composites renforcés par des nanoargiles

Afin de prédire les propriétés élastiques efficaces, les méthodes analytiques (comme Mori et Tanaka, Halpin et Tsai, techniques auto-cohérentes) et numériques (technique d'homogénéisation basée sur l'élément de volume représentatif et la méthode des éléments finis) sont souvent préférées aux approches expérimentales. Au cours de la dernière décennie, plusieurs travaux ont utilisé diverses techniques pour modéliser des composites nano-argile / polymère. Fornes et Paul [106] ont obtenu les propriétés du composite nylon – argile en utilisant la théorie des composites. Luo et Daniel [107] caractérisent le comportement mécanique du nanocomposite polymère / argile. Odegard et coll. [108] ont également obtenu les propriétés mécaniques de composites polymères nanoparticules. Hbaieb et coll. [109] ont obtenu la rigidité du nanocomposite polymère / argile. Plus récemment, Wang et al. [110] ont présenté la prédiction et l'amélioration de la résistance à la traction et à la rupture de l'époxy / argile a nano composites. Wang et coll. [111] ont utilisé un modèle d'éléments finis 3-D pour obtenir les propriétés élastiques d'un composite polymère nano-renforcé. Chia et coll. [112] ont présenté une méthode d'éléments finis 3-D pour comprendre l'effet des nanoparticules sur les propriétés mécaniques du nanocomposite d'argile époxy en utilisant élément de volume représentatif (VER). Zhu et Narh [113] ont utilisé une simulation numérique pour obtenir le module de traction d'un composite nano argile / polymère.

Étant donné que les simulations MD sont intensives en calcul et prennent beaucoup de temps, les études MD menées sur la nanoargile / polymère sont simplement limitées pour obtenir les propriétés mécaniques de la nanoargile / polymère jusqu'au niveau micro. Une plus grande attention doit être portée au rôle de l'interphase entre les plaquettes de nanoargile dans les particules floclées ou entre la nanoargile et le polymère dans les particules exfoliées et intercalées où la mobilité des chaînes polymères varie au voisinage de la nanoargile. De plus, toutes les études sur la simulation la morphologie floclée s'est concentrée sur la simulation de

deux plaquettes adjacentes [114, 115] et il est vital d'étudier l'influence du nombre de couches de silicate accommodées dans les morphologies intercalées et floculées. Les propriétés obtenues de ces études ne peuvent pas être considérées comme les propriétés mécaniques de la nanoargile / polymère et une modélisation informatique supplémentaire est nécessaire pour convertir les propriétés au niveau micro en propriétés au niveau macro. Par conséquent, des techniques de modélisation en continu ont été utilisées pour prédire les propriétés mécaniques de la nanoargile / polymère à des échelles plus élevées que micro.

La modélisation en continu de la nanoargile / polymère est réalisée soit théoriquement soit numériquement. Des règles micromécaniques sont utilisées pour le premier, tandis que le dernier est fait sur la base de l'emploi de FEM. En tant que filière principale des études menées sur la base de la modélisation du continuum, les règles micromécaniques sont directement appliquées à la nanoargile / polymère en négligeant le rôle de l'interphase entre la nanoargile et le polymère. La mise en œuvre directe de règles de micromécanique n'est pas autorisée pour les nanocomposites, car les points de départ de la micromécanique sont placés au niveau micro. Ainsi, au lieu d'utiliser des mécaniques propriétés de la nanoargile dérivée à l'échelle nanométrique.

Il a déjà été prouvé que les propriétés mécaniques du polymère pénétrant dans l'espace de la galerie entre les couches de nanoargile dans la morphologie intercalée sont différentes de celles du polymère pur.

En raison des rapports hauteur / largeur élevés des plaquettes de nanoargile, elles ne restent pas nécessairement droites dans une matrice hôte.

Dans certaines modélisations FEM de nanoargile / polymère, l'interphase entre la nanoargile et le polymère est négligée et une liaison parfaite est considérée [109]. Certains auteurs ont modélisé cette phase intermédiaire entre la nanoargile et le polymère dans leurs modèles MEF comme un continuum milieu [116] tandis que l'interaction entre la nanoargile et le polymère a lieu à travers un espace d'interaction moléculaire. L'épaisseur et les propriétés mécaniques de cette région spécifique reste à déterminer.

La majorité des études supposaient simplement une morphologie exfoliée [116] ou intercalée [117]. Certaines études ont simulé la combinaison d'exfoliés et d'intercalaires [118]. Presque tous les chercheurs ne négligent pas seulement l'existence de la morphologie floclée, mais supposent également des nombres fixes de couches de nanoargile dans les particules intercalées.

Les méthodes numériques sont devenues un outil d'homogénéisation efficace pour prédire le comportement de tels matériaux, car ils permettent de simuler des microstructures similaires aux vrais, sous tout type de chargement, ainsi qu'en tenant compte les interactions entre les niveaux micro et macro [119, 120]. Malgré l'efficacité de ces approches numériques, les modèles micromécaniques explicites restent attractifs pour leur facilité de mise en œuvre et leurs capacités à tester différents paramètres dans le but d'optimiser leurs propriétés.

L'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites a incité de nombreux auteurs à développer des modèles micromécaniques susmentionnés pour prédire le comportement de ces matériaux. Kojima et coll. [121] et Shelley et al. [122] ont utilisé la règle des mélanges pour estimer le module d'élasticité des nanocomposites polyamide-6 / argile. Brune et Bicerano [123] ont étudié l'effet d'une exfoliation incomplète et de la déviation des plaquettes par rapport à l'orientation parfaite biaxiale dans le plan sur la rigidité en compression des nanocomposites en utilisant l'équation Halpin – Tsai.

Luo et Daniel [124] ont appliqué la méthode de Mori – Tanaka pour calculer le module des nanocomposites polymère / argile pour diverses variations paramétriques liées aux propriétés matérielles et géométriques et à la morphologie de la microstructure / nanostructure.

Dans leur analyse, Mesbah et al. [125] ont supposé la présence d'une interphase entre les deux phases (polyamide-6 et argile) et ont considéré l'épaisseur de l'interphase comme une échelle de longueur caractéristique. Ils ont estimé la fraction de la région interphase en utilisant l'approche proposée par Kojima. Ils ont conclu que pour les particules orientées au hasard, il n'y a pas d'amélioration majeure de la rigidité du nanocomposite en raison de la transition morphologique de l'état intercalé à l'état exfolié.

3.6. Interphase/Interface :

3.6.1. Introduction

Comprendre la structure et les propriétés de l'interface nanocharge / matrice 2D et la région interfaciale 3D résultante ou « interphase » qui se développe est la clé du contrôle et de l'optimisation des propriétés des nanocomposites (Figure 3.7).

Les interactions 2D sont essentielles car :

1. Les interactions interfaciales nanocharge / matrice déterminent l'état de dispersion des particules de charge et la quantité de surface interfaciale.
2. Ces interactions 2D ont un impact sur la structure et les propriétés de la région interfaciale 3D.

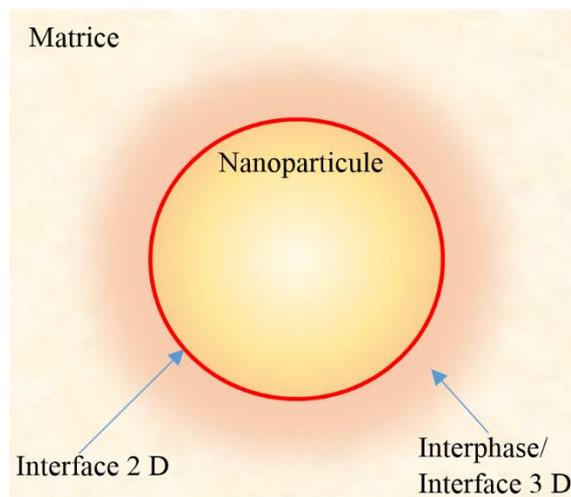


Figure 3.7 Illustration de l'interface 2D matrice/Nanoparticule et de l'interface 3D résultante

La région interfaciale 3D est une région avec des propriétés différentes de la matrice polymère. En raison du grand rapport entre la surface interfaciale et le volume nanocomposites, cette région peut constituer une partie importante de la masse. Par exemple, dans un nanocomposite polymère rempli de nanoparticules sphériques monodispersées à 10 nm à 5% en volume, même si l'épaisseur de la région interfaciale est aussi petite que 5 nm, la fraction volumique de cette région interfaciale peut être aussi élevée que 35% en volume. À mesure que le niveau de charge de nanocharges augmente, cela devient une fraction volumique encore plus importante du composite. La région 3D contrôle les performances des nanocomposites de deux manières principales :

1. Les changements de structure ou de chimie dans cette région peuvent changer radicalement la structure composite.
2. Les changements de mobilité impactent fortement les propriétés du composite, en particulier, les propriétés mécaniques et diélectriques.

Pour modéliser et / ou prédire les propriétés d'un nanocomposite, il est essentiel d'inclure les propriétés de la région interfaciale. Cette inclusion doit se produire d'une manière spatialement spécifique et non en tant que propriété moyennée en volume en raison du rôle de la percolation, des concentrations de contraintes et des défauts sur les propriétés de masse des composites. Cependant, nous n'avons pas encore une compréhension complète de la façon de contrôler la structure et les propriétés de la région interfaciale, ce qui réduit l'impact des nanocomposites polymères dans les applications haut de gamme. Ce manque de compréhension et de contrôle

de la région interfaciale est attribuable, en partie, au défi de mesurer la structure et les propriétés de la région interfaciale en raison de sa petite taille et de sa nature intégrée.

Ce chapitre abordera en détail l'impact de l'interface 2D sur la propension à la dispersion des nanocharges dans des conditions de quasi-équilibre, abordera brièvement son rôle dans des conditions de traitement cinétique et fournira un résumé de ce que l'on sait actuellement sur la structure de l'interface 3D. Région. En outre, nous discutons de trois approches clés pour déterminer les propriétés d'interface, notamment : l'analyse mécanique dynamique pour comprendre les processus thermomécaniques et de relaxation, la spectroscopie diélectrique pour comprendre les changements de permittivité ainsi que les processus de relaxation diélectrique, et le rôle que joue l'informatique des matériaux dans le développement d'une compréhension quantitative approfondie de interactions interfaciales.

3.6.2. Contrôle de la dispersion

Pour optimiser la quantité de surface interfaciale, les nanoparticules doivent être bien réparties et bien dispersées [126]. Il est bien connu que même dans la limite athermique (pas d'attraction ou de répulsion entre la matrice et la particule), il pourrait y avoir des forces de déplétion entraînées par l'entropie qui favorisent l'agglomération des nanoparticules. Au fur et à mesure que l'attraction particule-particule augmente, cette force motrice augmente. Cette interaction peut être atténuée en attachant des ligands de surface aux nanoparticules qui modifient les interactions interfaciales.

3.6.3. Structure de l'interface

Au fur et à mesure que les interactions thermodynamiques sont réglées entre la nanocharge et la matrice, la structure de la région interfaciale résultante change. Par exemple, dans les matrices thermodurcissables et élastomères, le degré de réticulation chimique / physique peut être impacté par la présence de nanoparticules de surface modifiée. Dans les matrices polymères thermoplastiques semi-cristallines, la surface des particules peut avoir un impact sur la cristallisation de la matrice, et pendant la cristallisation, l'alignement des chaînes polymères de la matrice peut provoquer ou empêcher l'agglomération de nanoparticules [127]. Dans le cas d'une brosse en polymère nanoparticules greffées dispersées dans des polymères amorphes, en fonction de la densité du greffon et de la longueur de la brosse, la matrice peut pénétrer dans la brosse (brosse humide) ou être repoussée de la brosse (brosse sèche), ce qui, à son tour, détermine la structure de la région interfaciale.

3.6.4. Propriétés de l'interface

L'importance scientifique et technologique des études de structure d'interface réside principalement dans leurs implications pour la personnalisation des propriétés d'interface. À noter, la mobilité de la matrice et / ou des chaînes polymères en brosse dans la région interfaciale avec une structure définie a conduit à une discussion significative dans la littérature [128]. La morphologie polymères greffées a également un impact sur la mobilité de la chaîne polymère au voisinage de la surface de la particule ainsi que sur la capacité à transférer la contrainte de la matrice à la particule. De plus, l'ajout d'une molécule hautement polaire peut entraîner des changements significatifs de la permittivité diélectrique ou de la résistance à la rupture diélectrique [129].

3.6.5. Mesure et modélisation de l'interface

Une clé pour comprendre la structure et les propriétés interfaciales est la capacité de les mesurer. Il existe deux méthodes générales pour déterminer les propriétés de l'interface :

Mesures directes et indirectes. Les mesures directes utilisent une sonde locale avec une résolution nanométrique pour « voir » l'interface ou mesurer directement les propriétés. Par exemple, l'analyse mécanique dynamique nano (nano DMA) a été utilisée pour mesurer les propriétés viscoélastiques locales avec une résolution nanométrique [130]. Les méthodes indirectes peuvent également être une approche puissante pour estimer les propriétés d'interface. Dans ce cas, les modifications des propriétés de masse sont surveillées en fonction de la charge des particules ou des modifications systématiques des ligands de surface des nanoparticules, et les modifications des propriétés sont attribuées à la région interfaciale. Par exemple, la spectroscopie de photoluminescence peut fournir des informations utiles sur le piégeage et le transfert de charge à l'interface [131]. En utilisant une approche de problème inverse, des modèles d'éléments finis qui incluent explicitement la matrice et les propriétés des renforts peuvent être utilisés pour gérer la dispersion de nanocharges de manière explicite, puis ajuster les propriétés d'interface pour correspondre aux résultats expérimentaux. En utilisant cette approche indirecte, les propriétés d'interface peuvent être déduites. Une approche puissante qui est développée pour comprendre l'interface et concevoir des nanocomposites est l'informatique des matériaux. L'informatique combine à la fois des modèles empiriques et des premiers principes, l'exploration de données, une validation expérimentale ciblée et, en fin de compte, des paramètres de traitement. En combinant l'informatique avec des modèles d'éléments finis (MEF), les propriétés d'interface peuvent être déduites. Une fois que les

relations entre la chimie de l'interface et les propriétés sont développées, l'informatique peut être utilisée pour créer une boucle de conception qui devrait conduire à une introduction plus rapide des matériaux nanocomposites polymères sur le marché.

Dans ce chapitre, le comportement des matériaux composites est développé. Un état de l'art des différentes méthodes utilisées pour prédire les propriétés élastiques des nanocomposites à base de nanotubes de carbone et nano particules d'argiles est ensuite présenté.

*Chapitre 4 : Méthodologie et modélisation
du nanobiocomposite*

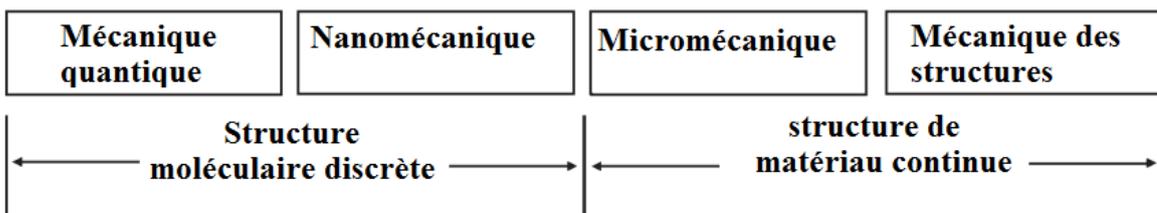
4.1. Techniques de modélisation

Les propriétés mécaniques des matériaux nanométriques sont déterminées à travers diverses modélisations, ces modélisations couvrent une large marge de temps et dimensions comme le montre la Figure 4.1. La Figure 4.2 donne différentes techniques de modélisation des matériaux.

Méthodes de modélisation



Outils de modélisation



Echelle de longueur (m)



Echelle de temps (s)



Figure 4.1 Différentes échelles de temps et dimensions utilisées pour la détermination des propriétés mécaniques des nanocomposites [132]

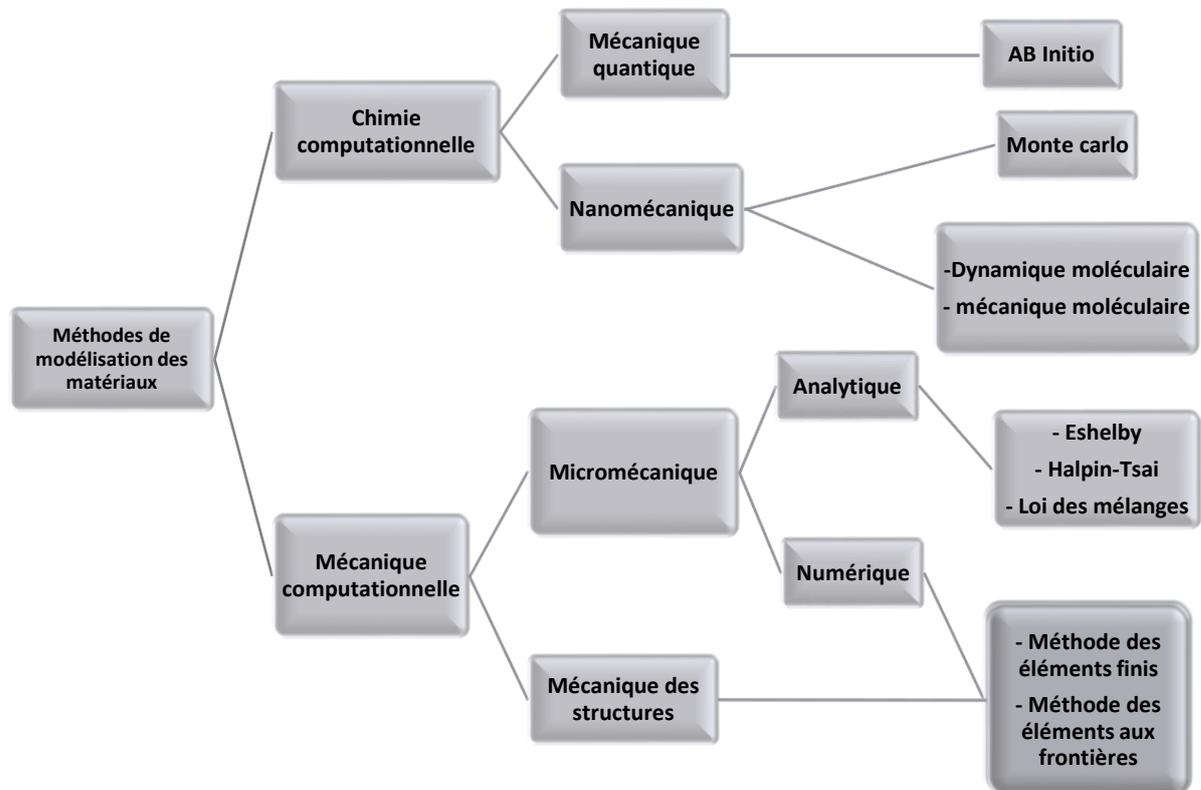


Figure 4.2 Diagramme des techniques de modélisation des matériaux [132]

Les études récentes utilisent les approches en mécanique continues pour la modélisation des nanocomposites et ceci car les modélisations à l'échelle moléculaire sont limitées aux petites échelles de temps et dimensions ce qui limitent leurs utilisations surtout pour des applications en engineering. Concernant les approches en mécanique continues, les renforts sont considérés homogènes et isotropes.

4.2. Volume Élémentaire Représentatif (VER)

Trois VER à l'échelle nanométrique ont été proposés [133], et qui sont représentés dans la Figure 4.3 :

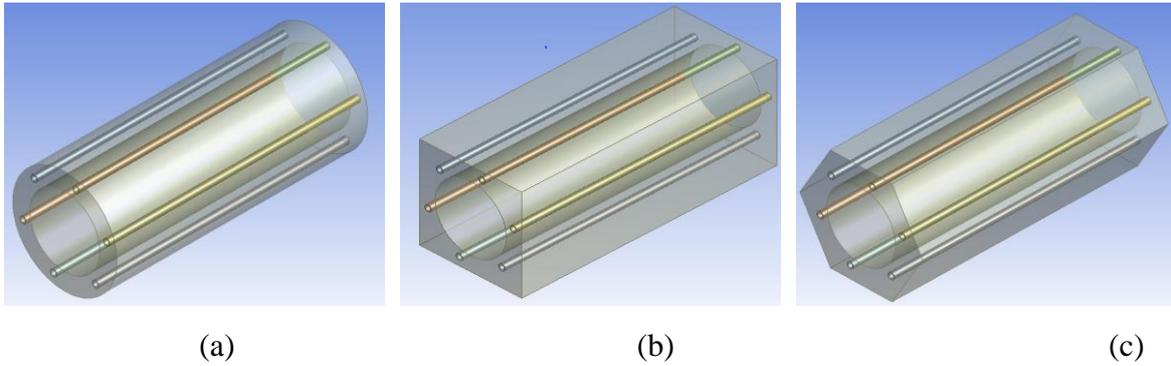


Figure 4.3 Trois VER possible pour l'analyse des nanocomposite. (a) VER cylindrique ; (b) VER carré ; (c) VER hexagonal

Concernant les VER cylindriques, même s'ils sont faciles à utiliser et admettent l'application de model FEM en 2D axisymétrique, ils peuvent conduire à des erreurs car il y a des parties du matériau qui sont ignorées et qui ne sont pas couvertes par les éléments cylindriques [134]. Seuls les VER hexagonal et carré seront pris pour cette étude.

Concernant cette étude il sera question d'étudier en premier temps notre matériaux en considérant les VER hexagonal et carré, les résultats obtenus numériquement seront comparés aux résultats analytiques en utilisant la loi des mélanges « Rule Of Mixture » (ROM). Pour le reste de l'étude les seuls résultats seront obtenus numériquement en utilisant l'élément représentatif carré (VER carré) et ceci pour voir le comportement de notre matériau quant à la variation de certains paramètres.

4.3. Approche numérique

4.3.1. Introduction

En général, les problèmes d'ingénierie peuvent être résolus sur la base de paramètres connus. Pour des problèmes complexes, de nombreux paramètres sont inconnus par exemple, paramètre d'écoulement autour des aubes de turbo jets, champ magnétique autour des bobines mobiles, profil de température entre les composites, cinétique d'absorption d'eau autour des fibres, etc. Les paramètres inconnus infinis peuvent être prédits en divisant le domaine en plusieurs petits éléments finis. Chaque petit élément fini transfère les variables de champ entre les éléments voisins via des points spécifiés appelés nœuds. À tout moment et image, la variable de champ peut être calculée à l'aide des fonctions d'interpolation.

4.3.2. Comment effectuer une MEF

La méthode des éléments finis MEF peut être divisé en trois étapes principales : le prétraitement, le solveur et le post-traitement, comme le montre la Figure 4.4.

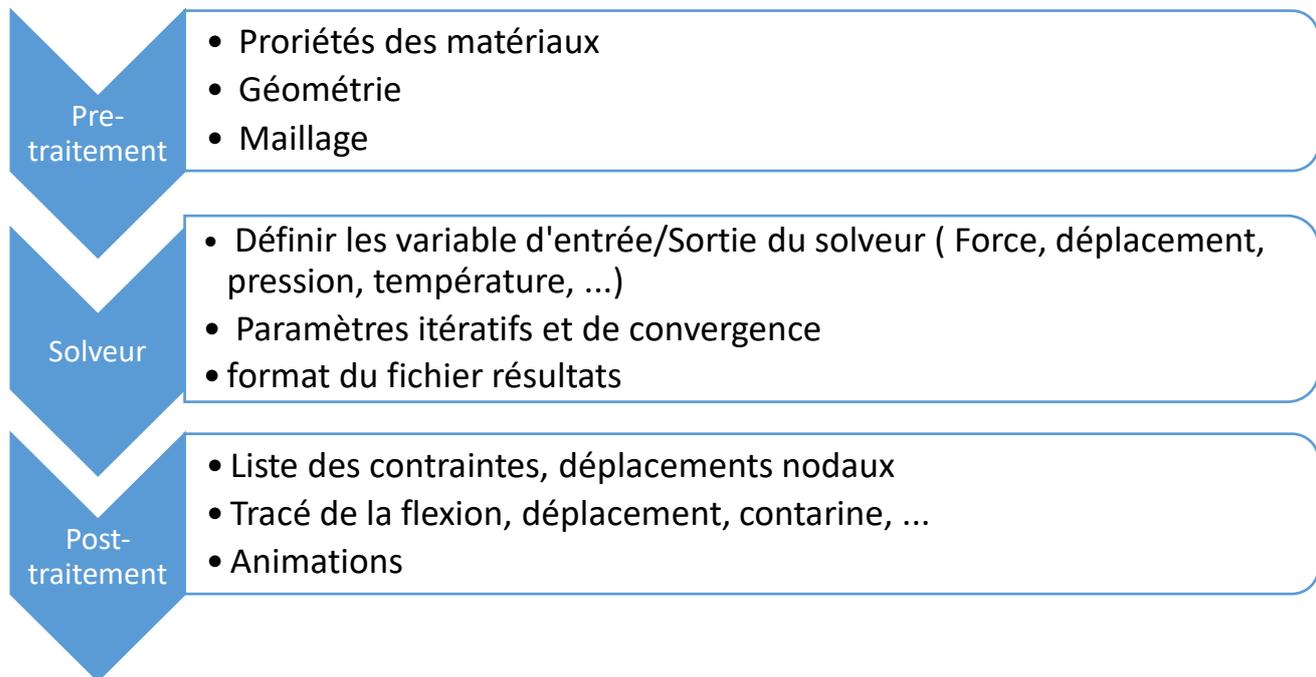


Figure 4.4 Méthode des éléments finis "MEF"

4.3.3. Prétraitement

Le prétraitement est le processus de démarrage initial pour préparer la MEF à exécuter la résolution du problème d'ingénierie. Au stade du prétraitement, différentes variables de MEF telles que le modèle géométrique de maillage, les propriétés du matériau et les conditions aux limites doivent être définies.

Le prétraitement, également appelé préparation de modèle, est souvent l'étape la plus efficace de MEF. Le processus de fractionnement du modèle physique en petits morceaux (éléments finis) est appelé maillage, comme le montre la Figure 4.5. De nombreux types d'éléments différents sont utilisés dans MEF. Généralement, les formes de ligne représentent des poutres ou des ressorts utilisés dans un modèle unidimensionnel. L'élément quadrilatère représente des triangles et des carrés dans un modèle de cadre bidimensionnel. Les éléments hexaèdre ou tétraèdre représentent un modèle solide 3D. Les modèles hexaèdres sont le maillage préféré pour les géométries simples en raison du temps de simulation réduit. Pour les surfaces courbes, les maillages tétraèdres sont préférés à l'hexaèdre pour des résultats précis.

Le choix d'un type de maillage approprié et du nombre d'éléments de maillage détermine la qualité des résultats de la simulation est appelée convergence de maillage (sera discutée dans la section résultats et discussion partie des nano-argiles).

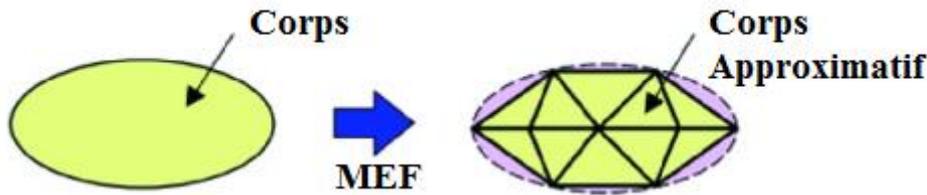


Figure 4.5 Représentation d'un corps par MEF

Après avoir choisi un maillage approprié, la propriété matérielle du modèle doit être définie. En général, MEF a deux types de propriétés de matériau, solide et fluide. Pour des résultats précis, la définition des propriétés du matériau est un paramètre critique. Les propriétés matérielles réelles du solide ou du fluide doivent être déterminées à l'aide d'une méthode expérimentale. Les propriétés des matériaux telles que la résistance à la traction, le module de flexion, la densité, le coefficient de Poisson, la conductivité thermique et sont appliquées pour les solides. Des propriétés telles que la viscosité, le coefficient de diffusion, la température et d'autres paramètres pertinents sont appliquées aux fluides.

Pour définir l'environnement MEF approprié, les conditions aux limites sont les paramètres de contrôle pour définir les problèmes. Les conditions aux limites définissent les limites de l'équation dominante et fournissent des résultats précis dans la MEF. Il existe de nombreuses conditions aux limites basées sur la nature du domaine du matériau telles que l'entrée d'écoulement, la sortie d'écoulement, le glissement de paroi, la conduction thermique, l'isolation, les vecteurs normaux, les vecteurs tangentiels et les fuites.

4.3.4. Solveur

Le solveur est la deuxième étape du processus FEM où le calcul numérique réel est effectué sur la base de l'entrée fournie à l'étape de prétraitement. Le solveur utilise les informations topologiques du modèle par éléments finis et résout les équations différentielles selon l'algorithme défini par le fournisseur de logiciel respectif. L'étape du solveur exécute le calcul sans aucune interférence de la part de l'utilisateur ou du concepteur de logiciels. L'équation élémentaire des éléments finis est présentée dans l'équation (4.1). Cette équation est la

combinaison de l'équation dominante (différentielle) et des conditions aux limites. Pour chaque élément, Eq. (4.1) est définie en fonction des propriétés du matériau (K) et de son comportement (U). La combinaison et la collection de toutes les équations élémentaires individuelles sont appelées ensemble d'équations algébriques simultanées. Le comportement des éléments est le résultat final, calculé en fonction de l'action (F) effectuée sur les éléments comme indiqué dans l'Eq. (4.2).

$$[K]\{U\} = \{F\} \quad (4.1)$$

$$\{U\} = [K]^{(-1)}\{F\} \quad (4.2)$$

4.3.5. Post-traitement

Le post-traitement est la dernière étape de la visualisation du résultat de la simulation MEF particulière. Les résultats sont représentés sous forme de graphiques, de contours, de tableaux et d'animations. Le post-traitement affiche le paramètre de résultat du modèle MEF en pression, vitesse, relation contrainte-déformation, température, flèche, charge, etc. Les résultats sont visualisés dans l'interface graphique avec tous les motifs de couleur techniquement connus sous le nom de contour. Le modèle 3D MEF peut être visualisé dans des plans de coupe et personnalisé à n'importe quel emplacement du modèle. En amont du post-traitement, une technologie de suivi des particules est disponible, ce qui peut aider à identifier le mouvement de chaque élément du modèle en phase transitoire.

4.4. MEF pour le nanobiocomposite :

4.4.1. Introduction

La méthode des éléments finis « MEF » peut être utilisée pour le calcul numérique. Elle a également été utilisée pour la prédiction des propriétés mécaniques de composites nanostructurés.

La MEF implique la discrétisation d'un VER pour lequel les solutions élastiques conduisent à la détermination du champ de contraintes.



Figure 4.6 VER considéré pour la discrétisation du nanobiocomposite

Comme représenté sur la Figure 4.6, la fibre de palmier dattier est maintenue dans la partie centrale de l'élément représentatif tandis que la matrice est renforcée avec les nanotubes de carbone entourés d'une interphase.

L'analyse des nanocomposites se fera avec le logiciel Ansys qui est l'un des rares codes ayant des capacités spéciales pour analyser les matériaux nanocomposites. La première étape consiste à définir la géométrie puis les propriétés du matériau Tableau 4.1, Tableau 4.2 et Tableau 4.3 . Le diamètre de la fibre de palmier dattier est de 60 nm et a une longueur de 600 nm. La fraction volumique de CNT est fixée à 0,1% pour tous les calculs dont la variable est autre que V_{NTC} .

L'étape suivante consiste à définir et appliquer les charges et les conditions aux limites Figure 4.7.

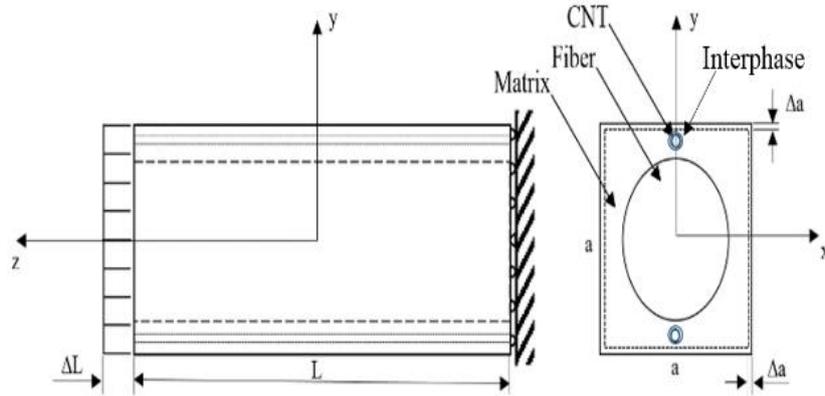


Figure 4.7 VER sous une traction uniaxiale ΔL

Après cela et avant de résoudre notre problème, nous devons discrétiser notre modèle en éléments. Le maillage est établi à l'aide des éléments de brique avec raffinement pour les nanoparticules, Interphase et les parties de la matrice qui les entourent Figure 4.8 pour les NTC et la Figure pour les nanoargiles. Les éléments en brique à 8 nœuds, 24 degrés de liberté nous amènent à une réduction significative du nombre d'éléments, de plus, les éléments brique donnent plus de précision dans une analyse des contraintes par éléments finis, c'est ce qui nous a motivé à choisir ce type d'éléments.

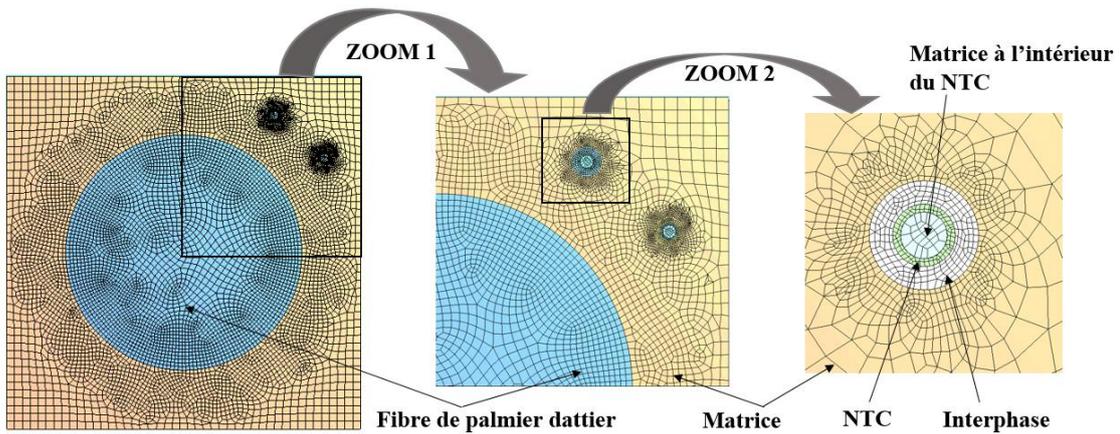


Figure 4.8 Maillage du VER carré contenant deux CNT avec interphase avec un zoom sur les parties raffinées

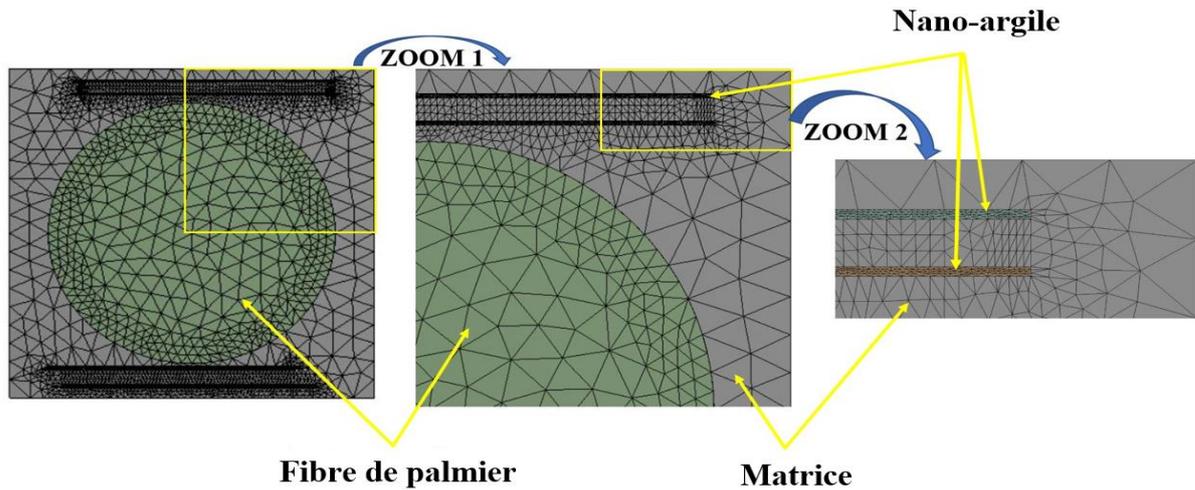


Figure 4.9 Maillage du VER carré contenant quatre nanoargiles avec interphase avec un zoom sur les parties raffinées

Pour extraire les constantes matérielles équivalentes, un modèle d'élasticité homogène est considéré. Des solutions peuvent être obtenues sous certains cas de chargement. Le matériau considéré dans cette étude est transversalement isotrope et possède cinq constantes de matériau indépendantes.

4.4.2. Approche en mécanique continue

Ces méthodes admettent l'existence d'une continuité pour tous les calculs et n'incluent pas les interactions entre les différents constitués du composite.

Le matériau considéré est transversalement isotrope i.e. : il possède 5 constantes indépendantes (modules d'Young $E_x=E_y$ et E_z , les coefficients de poisson ν_{xy} et ν_{zx} et le module de cisaillement G_{zy}). Les relations liant les contraintes normales ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) aux déformations ($\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$) sont données par :

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} & \frac{1}{E_x} & -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & -\frac{\nu_{zx}}{E_z} & \frac{1}{E_z} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{zy}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2G_{zy}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1+\nu_{xy}}{E_x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

4.4.2.1. VER carré

Les formules permettant l'évaluation des propriétés du nanocomposite sont basées sur un modèle élastique et homogène pour un VER carré (Figure 4.10). Comme dimensions, on prend 'a' comme cote du VER carré et une largeur 'l' pour l'extrusion du volume.

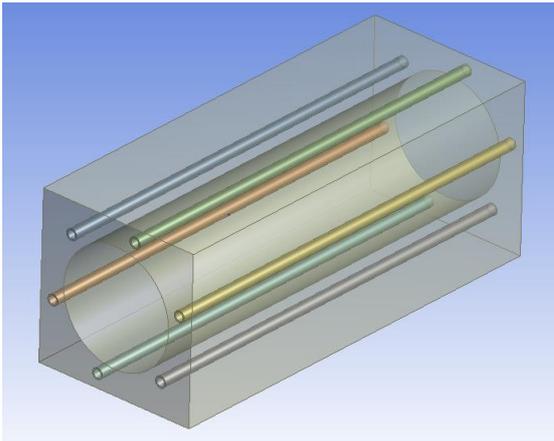


Figure 4.10 VER carré contenant des NTC alignés

Les modules d'Young et coefficient de Poisson pour la matrice, les NTC et la fibre sont cités dans le Tableau 4.1 et Tableau 4.2 :

Pour évaluer les quatre constantes, trois cas de chargement sont pris (Figure 4.11) pour avoir les équations nécessaires correspondantes :

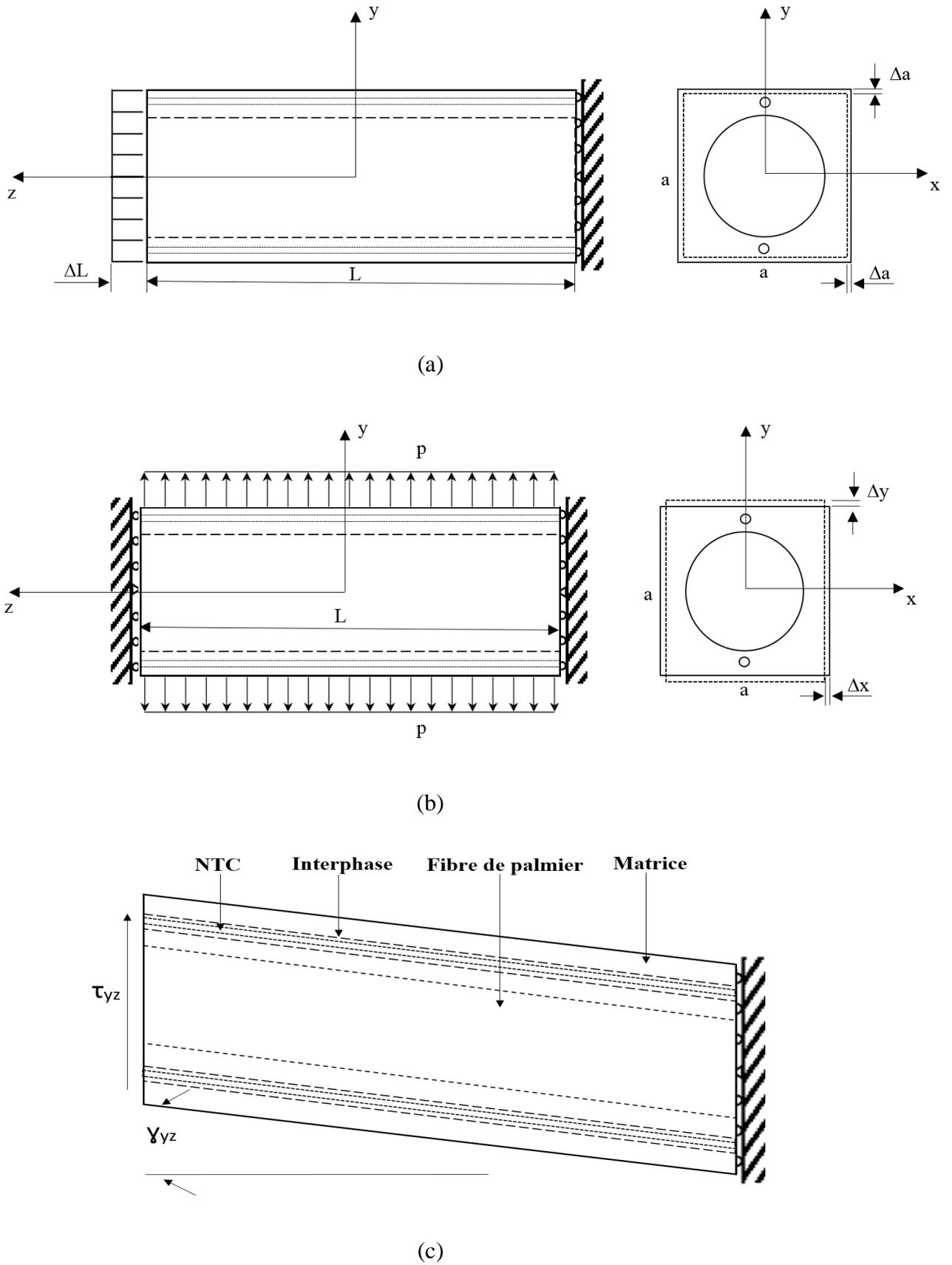


Figure 4.11 Trois cas de chargement pour le VER carré (a) sous une traction axiale ΔL ; (b) sous une charge latérale uniforme P ; (c) sous une contrainte de cisaillement

a. VER carré sous une traction

Le VER carré est encastré d'un côté et soumis à un déplacement ΔL de l'autre côté suivant l'axe Z (Figure 4.11(a)).

Les contraintes et déformations sont données par :

$$\sigma_x = \sigma_y = 0, \quad \varepsilon_z = \Delta L / L,$$

$$\varepsilon_x = 2\Delta a / a \text{ le long } x = \pm a / 2$$

$$\text{et } \varepsilon_y = 2\Delta a / a \text{ le long } y = \pm a / 2$$

Le module d'Young E_z est donné par :

$$E_z = \frac{\sigma_{ave}}{\varepsilon_z} = \frac{L}{\Delta L} \sigma_{ave} \quad (4.4)$$

Où la valeur moyenne σ_{ave} de la contrainte σ_z est donnée par :

$$\sigma_{ave} = \frac{1}{A} \int_A \sigma_z \left(x, y, \frac{L}{2} \right) dx dy$$

Où A est la surface pour $z=L/2$ et σ_{ave} est calculée à partir des résultats numériques.

On a aussi

$$v_{zx} = - \left(2 \frac{\Delta a}{a} \right) / \left(\frac{\Delta L}{L} \right) \quad (4.5)$$

b. VER carré sous une charge latérale p

Cette fois ci le VER carré sera chargé par une charge uniformément distribuée dans la direction latérale (direction y par exemple). Le VER est encastré dans la direction Z comme montré sur la Figure 4.11(b). Du moment où $\varepsilon_z = 0$ et $\sigma_z = v_{zx}(\sigma_x + \sigma_y)$ pour un état de déformation plane, la relation contrainte-déformation est réduite à :

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_x} - \frac{\nu_{zx}^2}{E_z} & -\frac{\nu_{xy}}{E_x} - \frac{\nu_{zx}^2}{E_z} \\ -\frac{\nu_{xy}}{E_x} - \frac{\nu_{zx}^2}{E_z} & \frac{1}{E_x} - \frac{\nu_{zx}^2}{E_z} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Pour ce cas on a :

$$\sigma_x=0, \sigma_y=P,$$

$$\varepsilon_x=\Delta x/a \text{ le long de } x=\pm a$$

$$\text{et } \varepsilon_y=\Delta y/a \text{ le long de } y=\pm a$$

Les déformations sont données par :

$$\varepsilon_x = -\left(\frac{\nu_{xy}}{E_x} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right)p = 2 \frac{\Delta x}{a}$$

$$\varepsilon_y = -\left(\frac{1}{E_x} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right)p = 2 \frac{\Delta y}{a}$$

Les modules d'Young et coefficient poisson sont obtenus une fois les deux équations ci-dessus seront résolues et on obtient :

$$E_x = E_y = \frac{1}{\frac{2\Delta y}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}} \quad (4.7)$$

$$\nu_{xy} = -\left(2 \frac{\Delta x}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right) / \left(2 \frac{\Delta y}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right) \quad (4.8)$$

E_x et ν_{zx} ont été déterminés à travers les eqs. (4.4) et (4.5)

c. VER carré sous une contrainte de cisaillement

Afin de calculer le module de cisaillement G_{zy} (dans la direction 'z'), un test de cisaillement est effectué Figure 4.11(c). Depuis l'équation (4.3) on obtient :

$$G_{zy} = \frac{\sigma_{yz}}{2 * \varepsilon_{yz}} \quad (4.9)$$

Avec :

$$\gamma_{yz} = 2 * \varepsilon_{yz} \quad (4.10)$$

4.4.2.2. VER Hexagonal

Les formules permettant l'évaluation des propriétés du nanocomposite sont basées sur un modèle élastique et homogène pour un VER Hexagonal (Figure 4.12). Comme dimensions on prend une cote 'a' pour cote de l'hexagone et un largeur 'l' pour l'extrusion du volume.

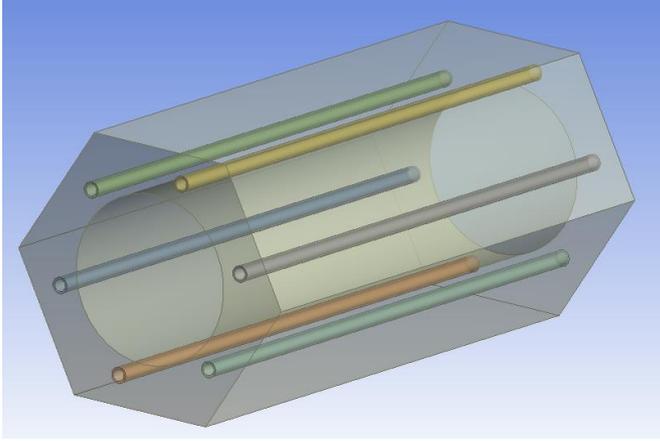


Figure 4.12 VER hexagonal contenant des NTC alignés

Concernant le VER hexagonal, les mêmes cas de chargement seront considérés afin d'évaluer les quatre constantes dont voici les expressions :

$$E_z = \frac{\sigma_{ave}}{\varepsilon_z} = \frac{L}{\Delta_L} \sigma_{ave} \quad (4.11)$$

$$\nu_{zx} = -\left(\frac{\Delta a}{a}\right) / \left(\frac{\Delta L}{L}\right) \quad (4.12)$$

$$E_x = E_y = \frac{1}{\frac{\Delta y}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}} \quad (4.13)$$

$$\nu_{xy} = -\left(\frac{\Delta x}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right) / \left(\frac{\Delta y}{pa} + \frac{\nu_{zx}^2}{E_z}\right) \quad (4.14)$$

4.5. Approche analytiques Matériau à 3 phases

Pour évaluer analytiquement les propriétés du nanocomposite la « Rule Of Mixture » (ROM) basée sur la théorie de la résistance des matériaux a été employée. Ces résultats seront utilisés pour vérifier la fiabilité des résultats numériques concernant le module d'Young dans la direction axiale 'E_Z'.

En considérant notre matériau à 3 phases (fibre, matrice et NTC) le module d'Young dans la direction Z est donné par :

$$E_z = E_t V_t + E_f V_f + E_m (1 - V_t - V_f) \quad (4.15)$$

Où :

E_t, E_f et E_M sont les modules d'Young dans la direction z des NTC, de la fibre et de la matrice respectivement.

V_t et V_f sont les fractions volumiques des NTC et de la fibre respectivement.

- VER carré : $V_t = \pi n (r_o^2 - r_i^2) / a^2$; $V_f = \pi r^2 / a^2$
- VER Hexagonal : $V_t = 2\pi n (r_o^2 - r_i^2) / 3\sqrt{3}a^2$; $V_f = 2\pi r^2 / 3\sqrt{3}a^2$

Où :

- 'n' est le nombre de NTC dans le VER.
- r_i, r_o sont les rayons intérieur et extérieur du NTC respectivement.
- 'r' est le rayon de la fibre.
- 'a' cote du carré ou de l'hexagone.

4.6. Approche analytiques Matériau à 4 phases

Les propriétés globales des nanocomposites peuvent être évaluées par une contrainte moyenne et des champs de déformation des constituants individuels.

La règle des mélanges est l'une des méthodes analytiques les plus simples pour prédire les propriétés élastiques des nanocomposites. Pour un matériau composite à quatre phases, l'expression mathématique du module composite peut être écrite comme suit :

a- Cas des NTC

$$E = (1 - V_f - V_{cnt} - V_i)E_m + V_f \cdot E_f + V_i \cdot E_i + V_{cnt} \cdot E_{cnt} \quad (4.16)$$

Où E , E_m , E_f , E_i et E_{NTC} sont les modules de Young du nanocomposite, la matrice, la fibre, l'interphase et le CNT respectivement et V_f , V_i et V_{NTC} sont les fractions volumiques de la fibre, l'interphase et le CNT respectivement. Les fractions volumiques de fibre, de NTC et d'interphase peuvent être calculées, pour un VER carré ou « élément de volume représentatif », comme suit :

$$V_f = \frac{\pi r_f^2}{a^2} \quad (4.17)$$

$$V_{cnt} = \frac{\pi N_{cnt} L_{cnt} (r_2^2 - r_{cnt}^2)}{L a^2} \quad (4.18)$$

$$V_i = \frac{\pi N_{cnt} L_{cnt} (r_i^2 - r_2^2)}{L a^2} \quad (4.19)$$

Où N_{NTC} , L_{NTC} , r_{NTC} et r_2 sont respectivement le nombre, la longueur, le rayon interne et le rayon externe de CNT et r_f , r_i , L et a sont respectivement le rayon de fibre, le rayon interphase, la longueur et la largeur du VER carré.

La seule méthode qui présente un bon accord avec les résultats expérimentaux exprime le module d'élasticité de l'interphase comme suit [135] :

$$E_i(r) = E_m \times \frac{r_i}{r} + \left[\frac{r_i - r}{r_i - r_{cnt}} \right]^{n/2} \times \left[E_{cnt} - E_m \times \frac{r_i}{r_{cnt}} \right] \quad (4.20)$$

Où, r est une coordonnée radiale dans la région interphase, "n" est l'indice d'amélioration interfaciale, cela dépend des propriétés de la matrice et du NTC et du traitement de surface du NTC.

À partir de l'éq. (4.20), on peut trouver le module d'élasticité moyen de l'interphase comme suit :

$$E_i = \frac{1}{r_i - r_{cnt}} \times \int_{r_f}^{r_i} E_i(r) dr \quad (4.21)$$

b- Cas des NC

$$E = (1 - V_f - V_{NC} - V_i)E_m + V_f \cdot E_f + V_i \cdot E_i + V_{NC} \cdot E_{NC} \quad (4.22)$$

Où E , E_m , E_f , E_i et E_{NC} sont les modules de Young du nanocomposite, la matrice, la fibre, l'interphase et les NC respectivement et V_f , V_i et V_{NC} sont les fractions volumiques de la fibre, l'interphase et les NC respectivement. Les fractions volumiques de fibre, NC et d'interphase peuvent être calculées, pour un VER carré ou « élément de volume représentatif », comme suit :

$$V_f = \frac{\pi r_f^2}{a^2} \quad (4.23)$$

$$V_{NC} = \frac{N_{NC} W_{NC} Th_{NC} L_{NC}}{L a^2} \quad (4.24)$$

$$V_i = V_{NC} - \frac{N_{NC} \cdot W_i \cdot Th_i \cdot L_i}{L \cdot a^2} \quad (4.25)$$

Où N_{NC} , L_{NC} , W_{NC} et Th_{NC} sont respectivement le nombre, la longueur, la largeur et l'épaisseur des NC et r_f , W_{ii} , L et a sont respectivement le rayon de fibre, la largeur de l'interphase, la longueur du VER.

La seule méthode qui présente un bon accord avec les résultats expérimentaux exprime le module d'élasticité de l'interphase comme suit :

$$E_i(r) = E_m \times \frac{r_i}{r} + \left[\frac{r_i - r}{r_i - r_{NC}} \right]^{n/2} \times \left[E_{NC} - E_m \times \frac{r_i}{r_{NC}} \right] \quad (4.26)$$

Où, $r=W/2$ est une coordonnée radiale dans la région interphase, 'n' est l'indice d'amélioration interfaciale, cela dépend des propriétés de la matrice et des NC et de leur traitement de surface.

À partir de l'éq. (4.26), on peut trouver le module d'élasticité moyen de l'interphase comme suit :

$$E_i = \frac{1}{r_i - r_{NC}} \times \int_{r_f}^{r_i} E_i(r) dr \quad (4.27)$$

4.7. Propriétés des matériaux

Les propriétés de la matrice et de la fibre sont répertoriées dans le *Tableau 4.1.* et les propriétés élastiques des NTC sont énumérées dans le *Tableau 4.2.* Le *Tableau 4.3* est dédié aux propriétés de la nanoparticule d'argile « NC ».

Tableau 4.1 Propriétés de la fibre et matrice.

	E (GPa)	ν
Matrice Epoxy	6	0.3
Fibre de palmier dattier [135]	5	0.3

Tableau 4.2 Propriétés des NTC [136]]

D_{NTC} (nm)	0,6781	1,3563	2,0344	2,7125
E_1 (Gpa)	2120	1200	952	905
ν_{12}	0,174	0,170	0,165	0,163
G_{12} (Gpa)	802	445	310	240
K_{23} (Gpa)	540	391	265	210
G_{23} (Gpa)	132	125	105	80
$E_2=E_3$ (Gpa)	422	375	298	230
ν_{23}	0,597	0,502	0,420	0,438
Masse volumique (Kg/m³)	4190	2200	1460	1100

Tableau 4.3 propriétés de la nano-Argile [137]

Masse volumique (Kg/m³)	1800
E₁ (Gpa)	178
ν₁₂	0,25
G₁₂ (Gpa)	70,4
E₂=E₃ (Gpa)	55
ν₂₃	0,25

Dans ce chapitre, la méthodologie adoptée pour extraire les propriétés du nanobiocomposite a été développée et ce pour un matériau à 3 et 4 phases. Deux principales méthodes sont considérées, la première est analytique et la seconde est numérique. Plusieurs cas de chargement sont pris pour en extraire les 5 propriétés du matériau considérés comme transversalement isotrope.

Chapitre 5 : Résultats et discussions

5.1. Nanotubes de carbone

5.1.1. Comparaison entre différents VER

Une première étude comparative entre deux VER (méthode numérique) et la loi des mélanges ‘‘ROM’’ (de l’anglais Rule of mixtures, méthode analytique) est menée. Les résultats numériques sont obtenus pour les deux cas de chargement (Figure 4.11) et pour les deux VER (hexagonal et carré) à l’aide du progiciel ANSYS.

Afin d’évaluer les propriétés du nanocomposite les contraintes ont été numériquement évaluées et à travers les eqs. (4.4), (4.5), (4.7) et (4.8) les propriétés du nanocomposite peuvent être extraites. La fraction volumique de la fibre de palmier V_f a été prise égale à 49.97% et celle des NTC varie entre 0% et 3.6%, et son effet sur le VER a été analysé. Il a été observé que pour des fractions volumiques inférieures à 1.9% le module d’Young augmente rapidement, cette augmentation diminue pour des fractions volumiques élevées (Figure 5.1). Cette constatation est due essentiellement à l’augmentation de la viscosité provoquée par une augmentation de la surface matrice/NTC.

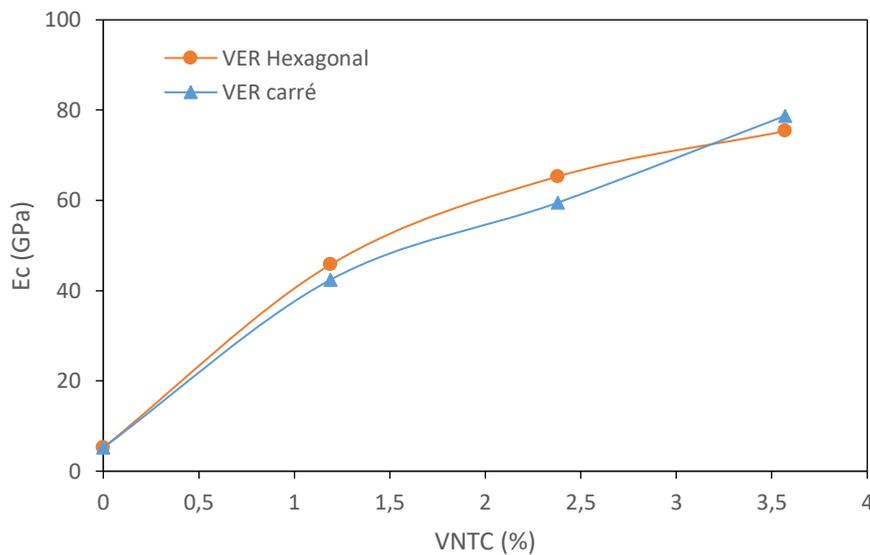


Figure 5.1 Comparaison entre VER carré et Hexagonal

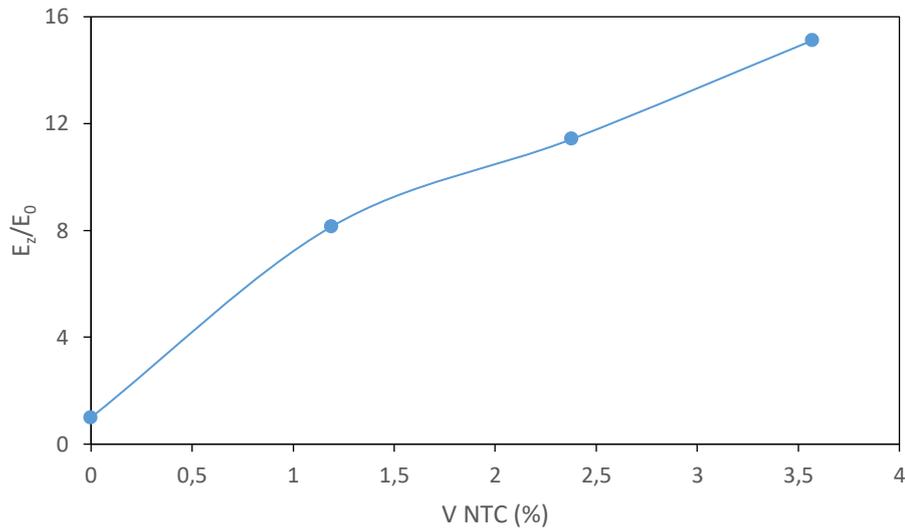


Figure 5.2 Effet d'augmentation de la fraction des NTC sur E_c

Tableau 5.1 Effet de l'augmentation du pourcentage des NTC sur les propriétés du nanocomposite

V_{ntc} (%)	ν_{zx} hex	ν_{xy} hex	E_x hex (GPa)	ν_{zx} carré	ν_{xy} carré	E_x carré (GPa)
0	0,302	0,51	6,66	0,366	0,451	5,07
1,19	0,300	0,469	7,21	0,367	0,532	5,57
2,38	0,290	0,477	7,54	0,362	0,544	5,83

Le Tableau 5.1 résume les propriétés du nano composite obtenues pour les deux cas de chargement et pour les deux VER : Hexagonal (Hex) et carré. On constate qu'avec l'augmentation de la fraction volumique des NTC le module d'élasticité transversal augmente, tous en enregistrant une différence d'environ 23% entre le VER carré et Hexagonal. Cette différence s'explique par la différence de géométrie entre ces deux VER.

On constate que l'ajout de 3.6 % de NTC permet d'avoir un module d'Young E_z quinze fois plus grand que celui de la matrice avec la fibre de palmier (Figure 5.2), ce qui nous permet de confirmer que les NTC constituent l'idéal renfort pour les nouveaux composites quant à l'augmentation des propriétés mécaniques.

5.1.2. Effet de la nature d'arrangement et forme des NTC sur le comportement du nanobiocomposite

Pour voir l'effet de la nature d'arrangement des NTC sur le comportement du nanocomposite on considère le VER carré avec une fraction volumique de la fibre égale à 38.5% et celle des NTC varie entre 0% et 2.8%. Pour cela on considère trois types d'arrangement des NTC :

(a) **NTC alignés et uniformément distribués** : Les résultats obtenus pour ce cas seront pris comme référence pour établir la comparaison.

(b) **Dispersion non uniforme en 2D des NTC** : Pour cette étude les NTC alignés seront dispersés d'une façon non uniforme pour en voir l'effet sur le module d'Young et sur la distribution de contraintes.

(c) **NTC ondulés** : Dans l'article [138] une observation microscopique montre que les NTC sont ondulés et pour approcher une telle forme, Montinaro et Pantano [139], considèrent un arrangement sinusoïdal ou en arc de cercle. Dans la simulation suivante les NTC seront ondulés et suivent une trajectoire elliptique comme le montre la Figure 5.3. La Figure 5.4 montre la modélisation de ces NTC une fois incorporés dans la matrice.

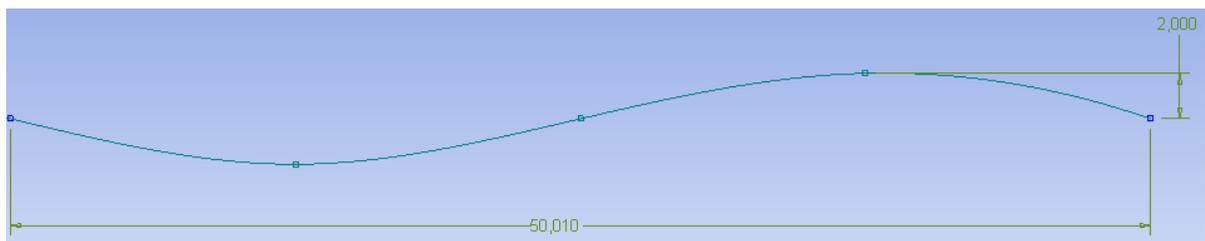


Figure 5.3 Courbure du NTC

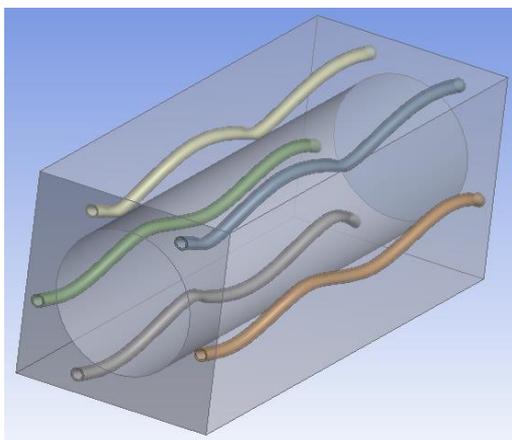


Figure 5.4 VER contenant des NTC ondulés

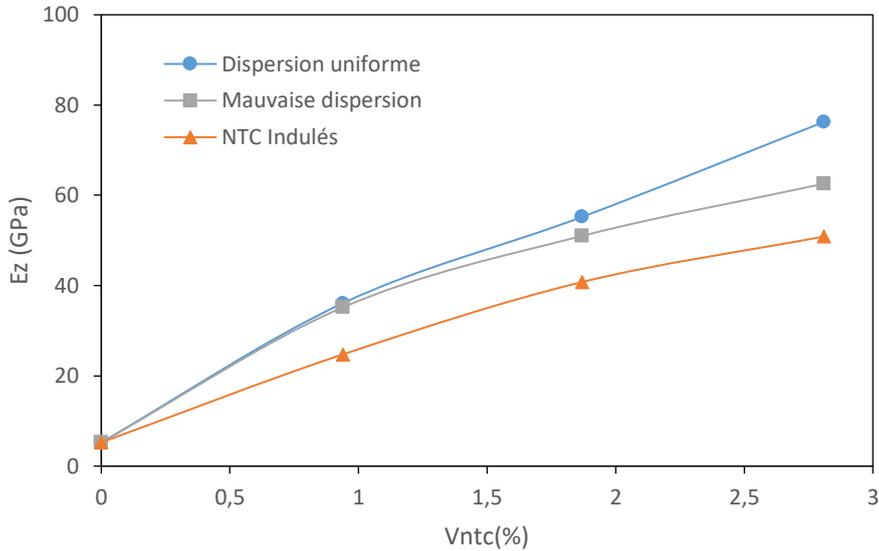


Figure 5.5 Variation de E_z en fonction de V_{NTC} pour divers arrangements et formes de NTC

La Figure 5.5 montre l'effet de la variation de V_{NTC} , de l'arrangement et la forme des NTC sur E_z du nanocomposite. On constate que pour la dispersion uniforme des NTC on obtient le plus grand E_z . Pour une mauvaise dispersion des NTC, la Figure 5.5 montre que plus V_{NTC} est grand plus la différence E_z (dispersion uniforme) - E_z (mauvaise dispersion) est grand. Quant au nanocomposite renforcé par des NTC ondulés, même si leur distribution est uniforme, on obtient le plus faible E_z .

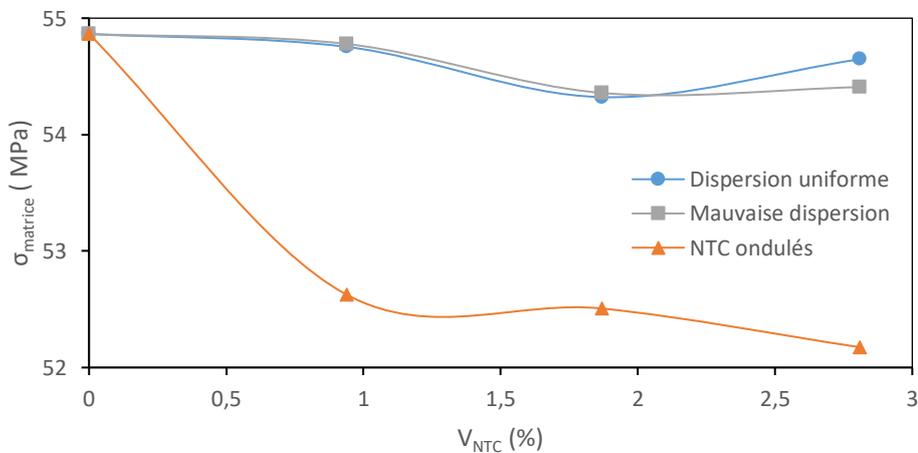
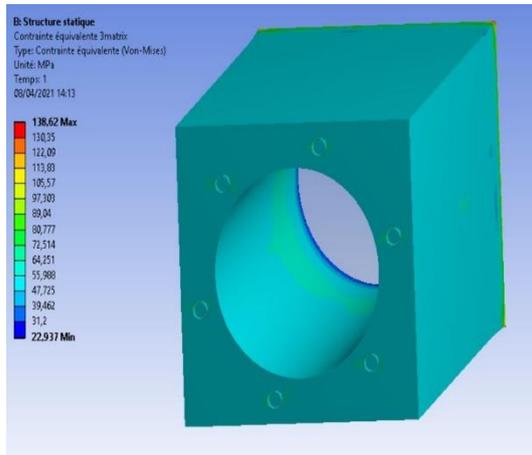


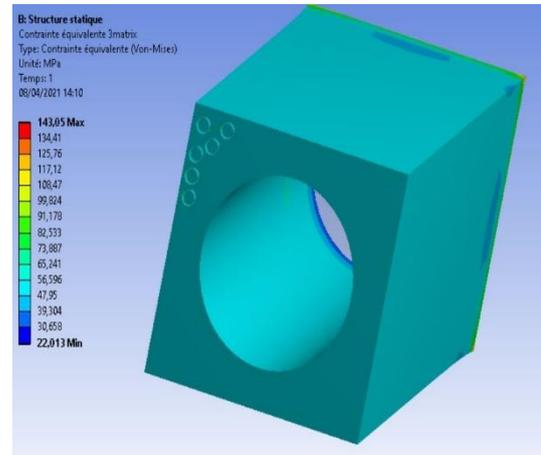
Figure 5.6 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans la matrice pour divers arrangements des NTC

La Figure 5.6 montre la variation de la contrainte supportée par la matrice pour différents arrangements et formes de NTC. On constate une nette diminution dans la contrainte supportée

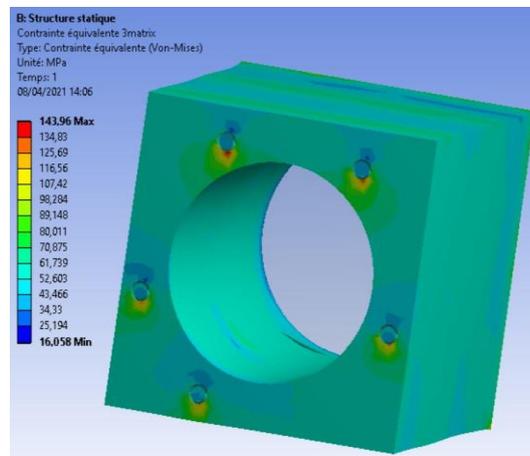
par la matrice lors de l'ajout des NTC ondulés et comme constaté sur la Figure 5.7. Ceci est expliqué essentiellement par un mauvais transfert de charge qui reste un paramètre déterminant dans la définition du modèle du composite à l'échelle macro.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.7 Distribution de contrainte dans la matrice pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés

La Figure 5.8 montre la variation de σ_{NTC} pour différents arrangement et formes de NTC. On constate que la distribution de contrainte dans les NTC ne varie en fonction de la dispersion des NTC. Par contre la contrainte supportée par les NTC est la plus faible pour les NTC ondulés Figure 5.9.

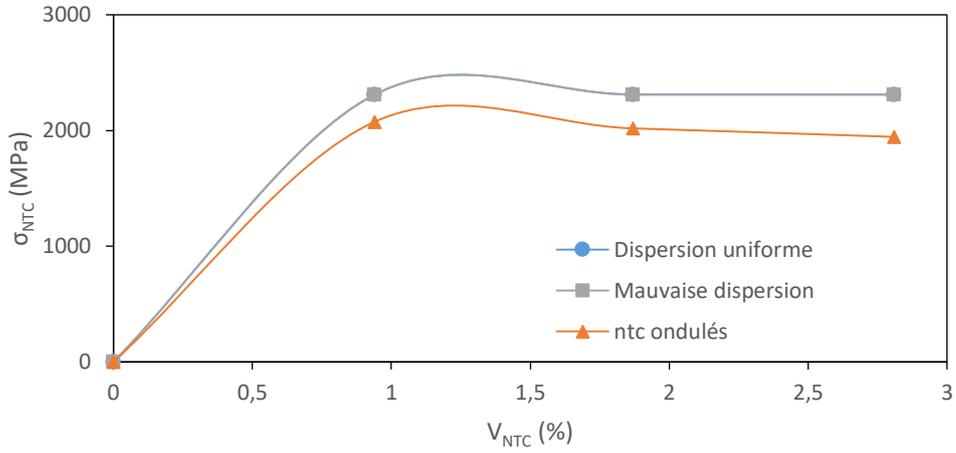
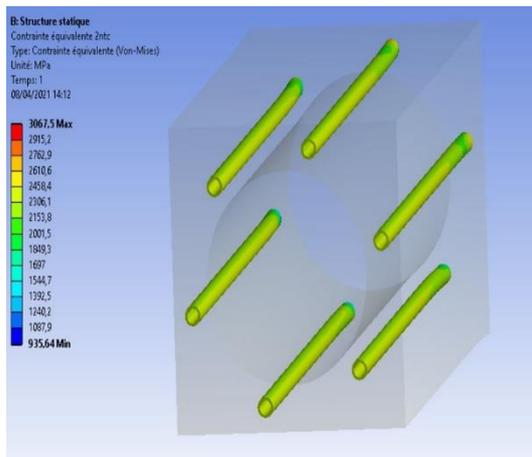
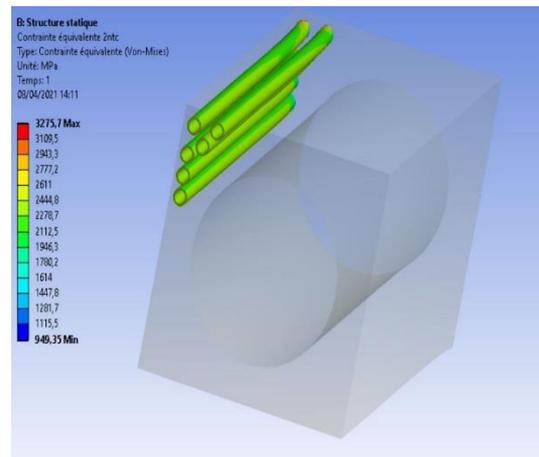


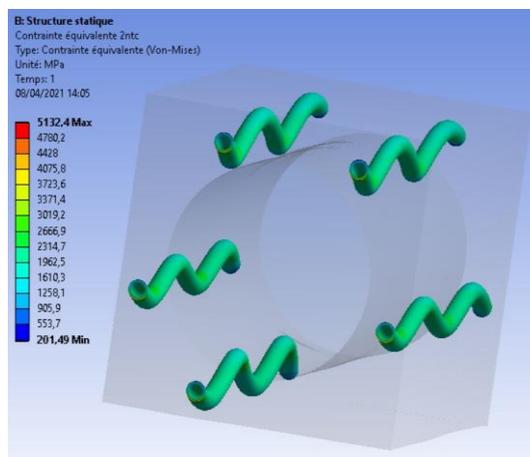
Figure 5.8 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans les NTC pour divers arrangements des NTC



(a)



(b)



(c)

Figure 5.9 Distribution de contrainte dans les NTC pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés

La Figure 5.10 nous donne la distribution de contrainte que supporte la fibre pour divers arrangements et formes de NTC. On constate une variation importante dans la contrainte supportée par la fibre lors de l'ajout de NTC ondulés Figure 5.11.

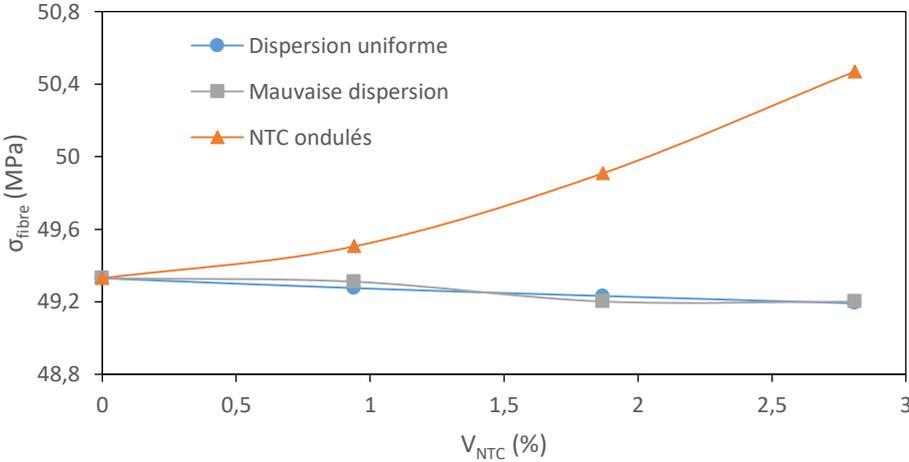
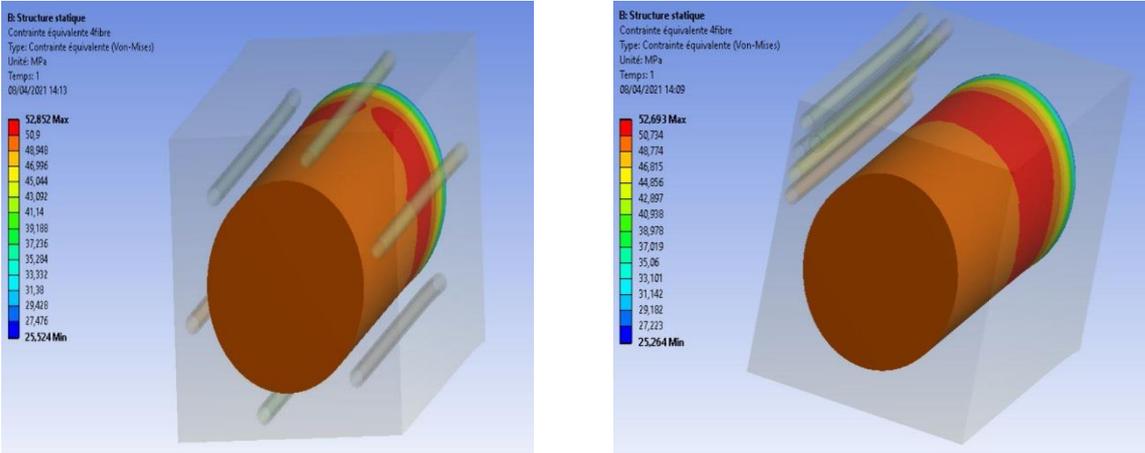
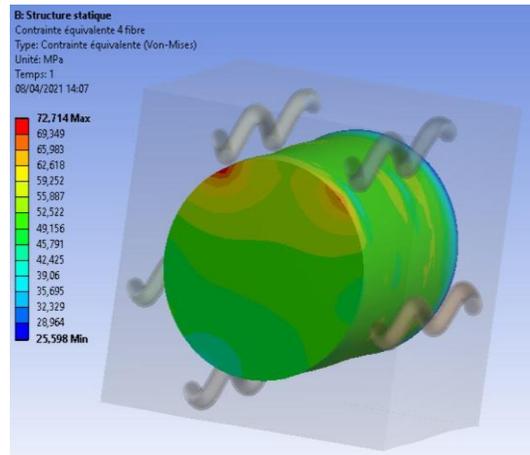


Figure 5.10 Effet de l'augmentation des NTC sur la contrainte dans la fibre pour divers arrangements des NTC



(a)

(b)



(c)

Figure 5.11 Distribution de contrainte dans la fibre pour (a) Dispersion uniforme des NTC (b) Mauvaise dispersion des NTC (c) NTC Ondulés

On peut conclure de cet étude que les NTC ondulés fragilise davantage la matrice (Figure 5.6 et Figure 5.7) et la contrainte dans sa majorité est supportée par la fibre (Figure 5.10 et Figure 5.11) ce qui a conduit au plus faible module d'élasticité Figure 5.5. Une mauvaise dispersion ou aléatoire elle aussi conduit à une diminution du module d'élasticité Figure 5.5.

5.1.3. Influence de t_i et n sur E_i

La liaison interfaciale entre le CNT et la matrice est caractérisée par la valeur du facteur interfacial "n." Il contrôle la qualité d'adhésion entre le NTC et la matrice et dépend directement des propriétés de la matrice et du CNT ainsi que du traitement de surface des NTC. « n » est un facteur sans dimension et varie de 2 à 100.

La Figure 5.12 montre l'effet de t_i et n sur le modulé élastique de l'interphase. On constate que pour des conditions interfaciales parfaites caractérisées par $n=2$, le module de l'interphase diminue avec l'augmentation de t_i (Figure 5.12.(a)) car pour des conditions interfaciales parfaites l'épaisseur de l'interphase tend vers zéro et l'interphase devient interface. Pour des conditions interfaciales imparfaites caractérisé par $n \geq 20$, Le module d'élasticité de l'interphase augmente avec l'augmentation de t_i (Figure 5.12.(c), Figure 5.12.(d)) et ceci car l'augmentation de t_i se caractérise réellement par des traitements de surface. Pour des valeurs intermédiaires de n la courbe de $E_i=f(t_i)$ a la forme d'une cloche inversée (Figure 5.12.(b))

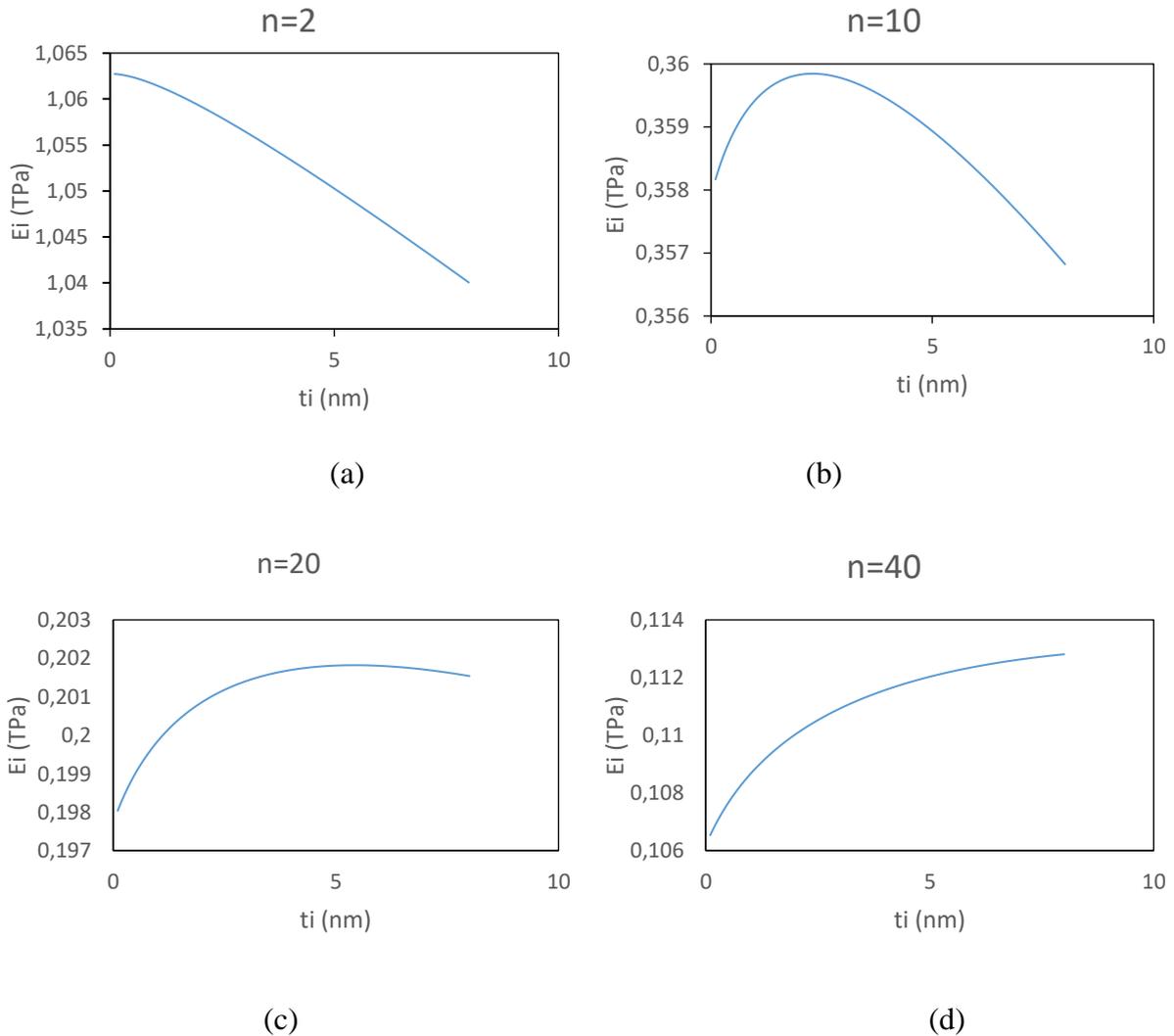


Figure 5.12 Effet de t_i et n sur E_i (a) $n=2$, (b) $n=10$, (c) $n=20$, (d) $n=40$.

5.1.4. Influence de D_{cnt} et n sur E_i et E_c

La Figure 5.13 illustre les effets de n et du diamètre des NTC (D_{NTC}) sur le module d'élasticité de l'interphase, les résultats sont obtenus pour $t_i = 0,1$ nm et $V_{NTC} = 0,1\%$. On peut noter la diminution de E_i avec l'augmentation de n . cette diminution est plus importante pour $n < 20$ avec 81,1% de diminution entre $n = 2$ et $n = 20$. Cette diminution équivaut à 46,2% en variant de $n = 20$ à $n = 40$. Aussi, E_i montre une diminution significative avec l'augmentation du diamètre NTC, cette diminution est d'environ 57,2% pour $n = 2$ et 55,7% pour $n = 40$. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une augmentation de « n » dénote une dégradation des propriétés interfaciales et qu'une augmentation du diamètre des NTC diminue également leurs propriétés mécaniques.

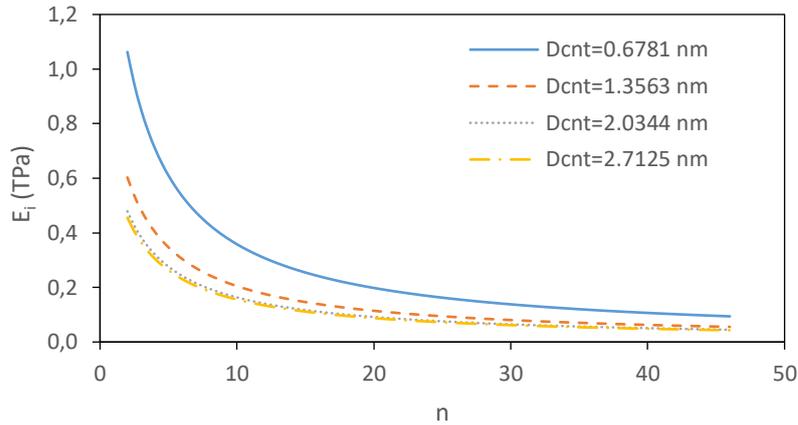


Figure 5.13 Evolution du module élastique de l'interphase avec n et D_{cnt}

La Figure 5.14 montre la variation de E_c avec des valeurs variables de « n » et D_{NTC} . On peut noter que la variation de E_c prend la même forme que celle de E_i . Cela montre l'effet important de l'interphase sur les propriétés mécaniques du nanocomposite. Les résultats présentés sont évalués pour des valeurs fixes de l'épaisseur de l'interphase et de la fraction volumique des CNT.

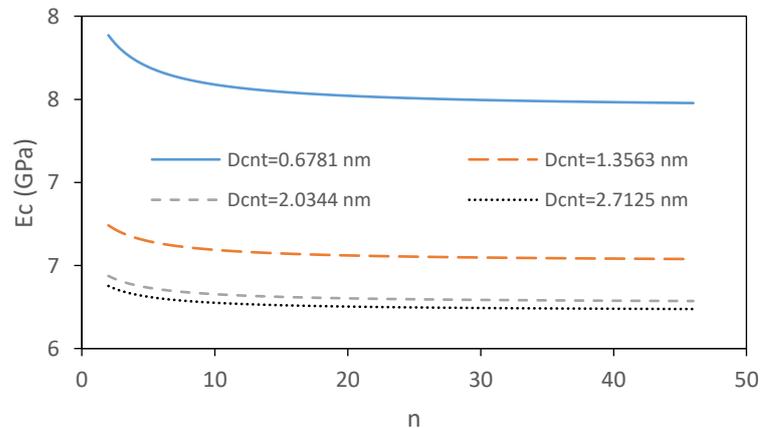


Figure 5.14 Evolution du module d'élasticité du nanocomposite avec n et D_{cnt}

5.1.5. Influence de t_i et n sur E_c

La Figure 5.15 représente l'effet de t_i et n sur le module d'élasticité du nanocomposite. On peut noter qu'une augmentation de l'épaisseur d'interphase produit une augmentation de E_c . Ces résultats sont obtenus pour $V_{NTC} = 0,1\%$ et $D_{NTC} = 0,6781$ nm. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait qu'une augmentation de l'épaisseur de l'interphase reflète une meilleure qualité de liaison entre le CNT et la matrice par des traitements superficiels.

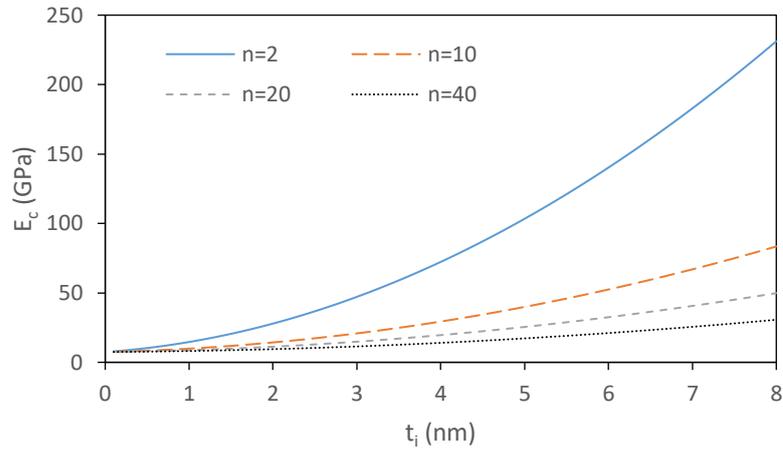


Figure 5.15 Evolution de E_c avec t_i et n

5.1.6. Influence de D_{NTC} et t_i sur E_c

La Figure 5.16 représente la variation de E_c avec des valeurs variables de D_{NTC} et t_i . On peut observer qu'une diminution importante de E_c se produit lorsque $D_{NTC} < 2$ nm. Cette figure permet de conclure que pour un diamètre de NTC important, l'épaisseur de l'interphase n'a pas beaucoup d'influence sur le comportement du nanocomposite. Ces constatations peuvent s'expliquer par le fait que pour une fraction volumique fixe des NTC, la diminution du diamètre des NTC permet une augmentation considérable de la surface de contact NTC/matrice et par conséquent une augmentation du transfert de charge NTC/matrice. Ces résultats ont été obtenus pour $n = 20$ et $V_{NTC} = 0,1\%$.

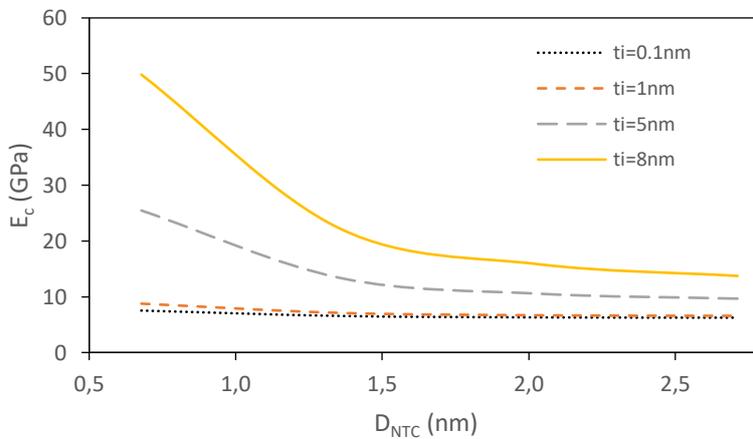


Figure 5.16 Variation de E_c avec D_{NTC} et t_i

5.1.7. Influence de D_{NTC} et t_i sur E_i

La Figure 5.17 représente la variation de E_i avec D_{NTC} et t_i . On peut observer une légère variation de E_i lorsque t_i varie de 0,1 nm à 8 nm. Cependant, pour $D_{NTC} < 2$ nm, une grande

variation est constatée sur E_i . Cela peut s'expliquer par le fait que lorsque D_{NTC} varie, les caractéristiques interfaciales varient, alors cela affecte fortement l'interphase qui dépend de la qualité de la liaison interfaciale.

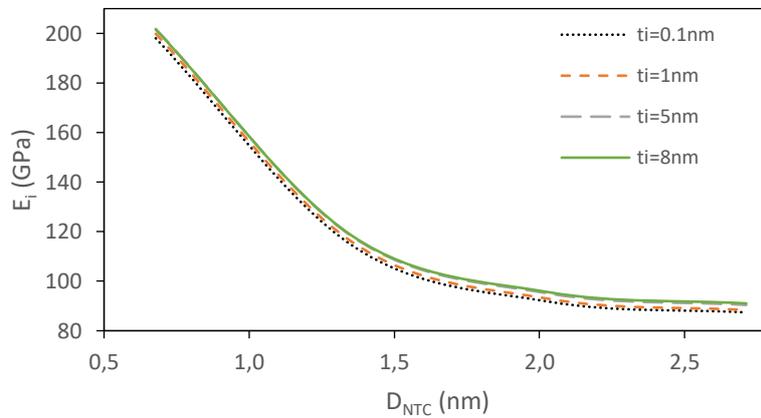
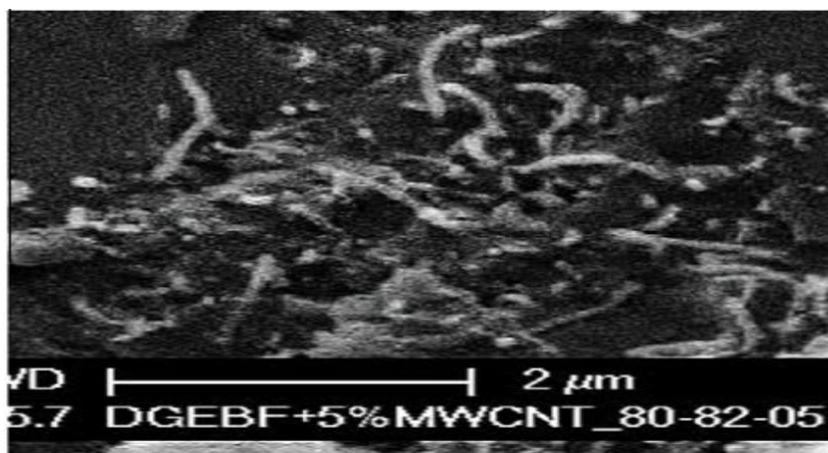


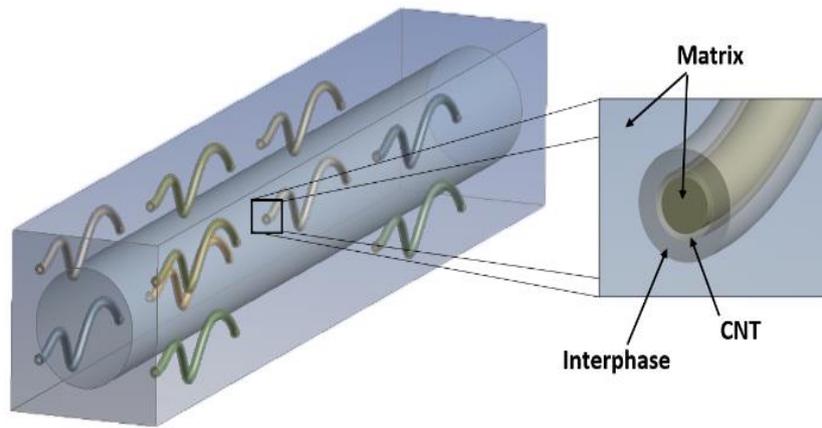
Figure 5.17 Variation de E_i avec D_{NTC} et t_i

5.1.8. Validation du modèle à 4 phases

Les images de microscopie SEM montrent que les nanotubes incorporés restent fortement incurvés lorsqu'ils sont dispersés dans un polymère Figure 5.18.(a). Pour une approche plus réaliste du comportement mécanique du nanocomposite, la forme du NTC sera considérée comme ondulée Figure 5.18.(b).



(a)



(b)

Figure 5.18 Nanocomposite avec des NTC ondulés, (a) Image microscopique SEM [138]; et (b) VER contenant des NTC ondulés

Les résultats obtenus à partir du modèle 3D MEF contenant du NTC alignés sont comparés à la règle des mélanges ‘‘ROM’’ qui est l'un des plusieurs modèles théoriques pour l'évaluation des matériaux multi-phasés à module élastique. La Figure 5.19 illustre la variation de E_c avec t_i pour les deux méthodes. On peut observer une bonne concordance pour les deux méthodes principalement pour une faible épaisseur d'interphase avec un écart maximum de 12,2% pour $t_i = 4$ nm.

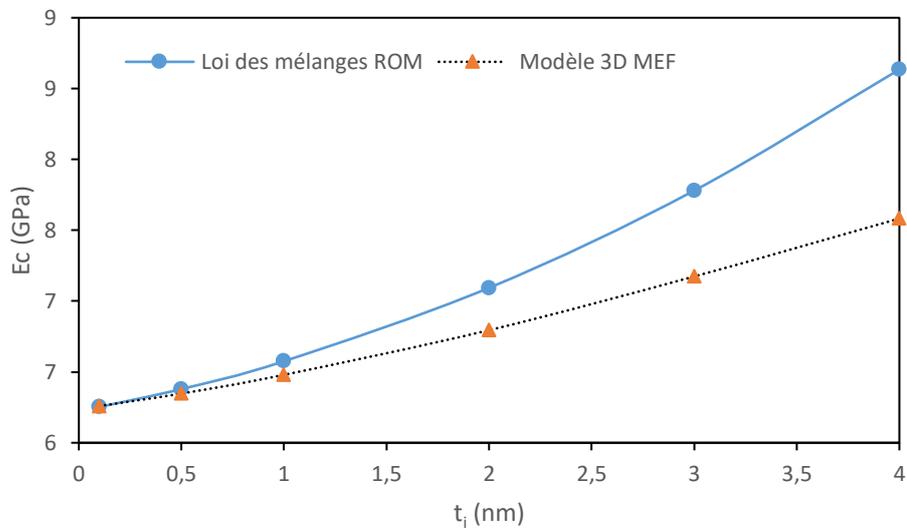


Figure 5.19 Evolution de E_c avec t_i : validation du modèle 3D MEF par la loi des mélanges ROM.

5.1.9. Influence de la forme des NTC et interphase sur les propriétés élastiques du composite :

Deux formes ondulées des NTC ont été considérées (Arc de cercle et ondulation aléatoire) pour une meilleure compréhension du comportement réel du nanocomposite. Les propriétés élastiques du composite ont été calculées numériquement et à travers les équations (4.4)-(4.5 et (4.7-4.9). La Figure 5.20 représente la variation de E_c avec t_i pour différentes formes ondulées de NTC. On peut observer une différence considérable entre E_c pour les NTC alignés et ondulés. E_c diminue d'environ 10,5% à 17,6% pour $t_i = 0,1$ nm à $t_i = 4$ nm respectivement. On peut noter que la forme la plus désavantageuse sur laquelle les NTC peuvent être placés est en arc de cercle car elle donne la valeur la plus faible de E_c .

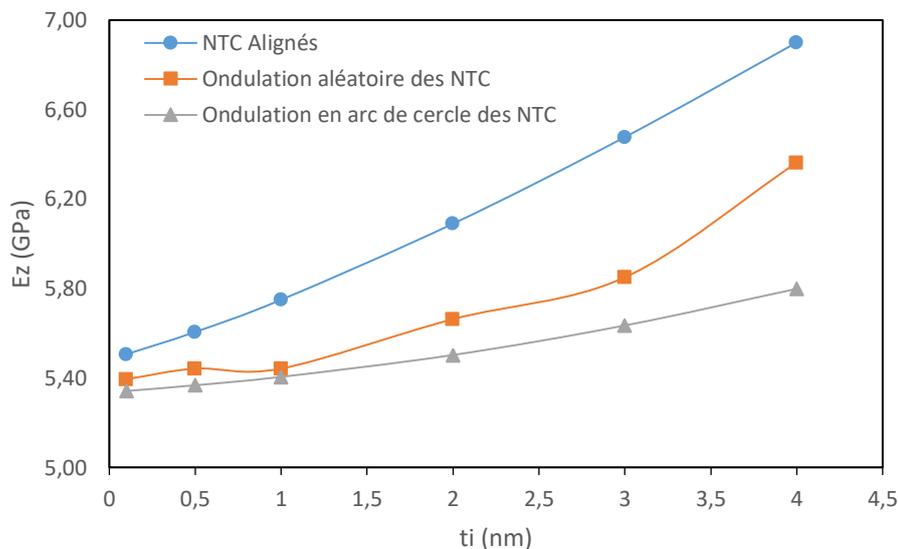


Figure 5.20 Evolution du module élastique avec l'épaisseur de l'interphase et pour différentes formes des NTC

La Figure 5.21 montre la distribution de contrainte pour l'interphase et NTC incorporés dans une matrice pour les formes alignées et ondulées (Ondulation en arc de cercle et aléatoire). On constate une distribution uniforme de contrainte pour le cas des NTC alignés contrairement aux NTC ondulés. On remarque aussi que la contrainte maximale supportée est la plus grande pour les NTC alignés ensuite respectivement les NTC avec une ondulation aléatoire et en arc de cercle.

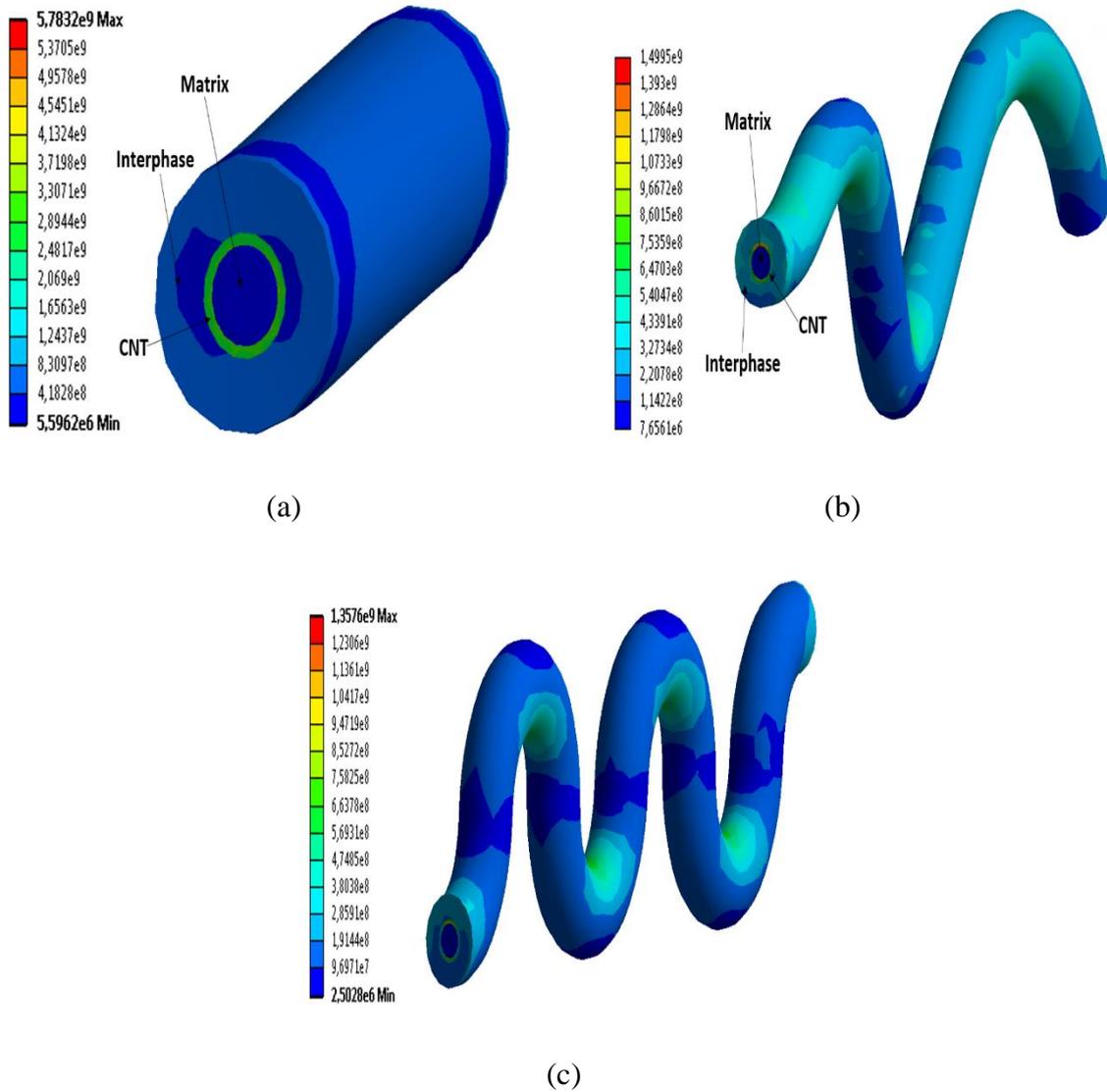


Figure 5.21 Distribution de contrainte (Pa) pour l'interphase et les NTC, (a) NTC alignés (b) ; Ondulation aléatoire des NTC (c) ; NTC sous forme d'arc de cercle

La Figure 5.22 montre l'évolution du module E_x avec t_i pour diverses formes des NTC. On constate que le plus faible module est obtenu pour les NTC ondulés contrairement à E_z . On note que E_x , pour le cas des NTC alignés, n'est presque pas influencé par la variation de t_i . Concernant les deux formes ondulées des NTC on observe une augmentation de E_x avec t_i .

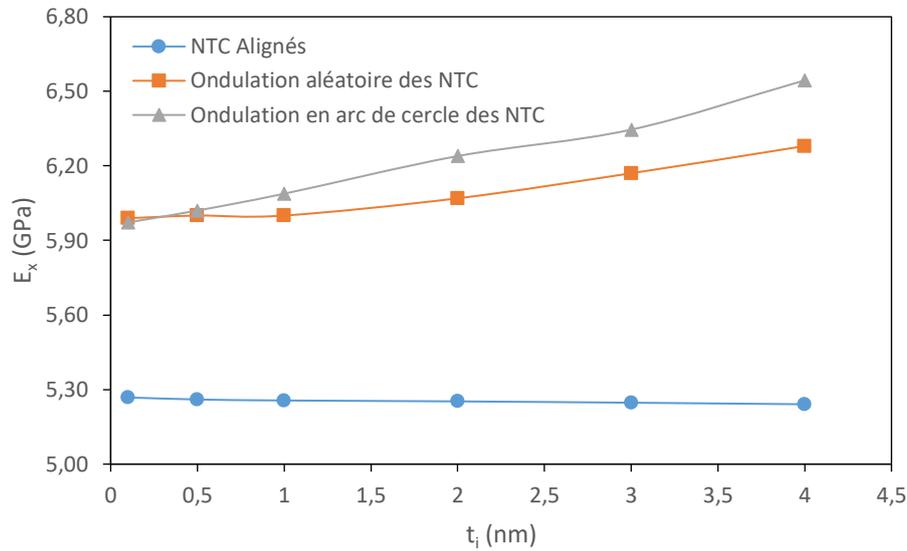


Figure 5.22 Evolution de E_x avec t_i pour diverses formes de NTC

La Figure 5.23 montre la variation du coefficient de poisson ν_{zx} avec t_i . On constate une évolution de ν_{zx} avec t_i pour les 3 formes de NTC avec le coefficient le plus grand pour les NTC alignés.

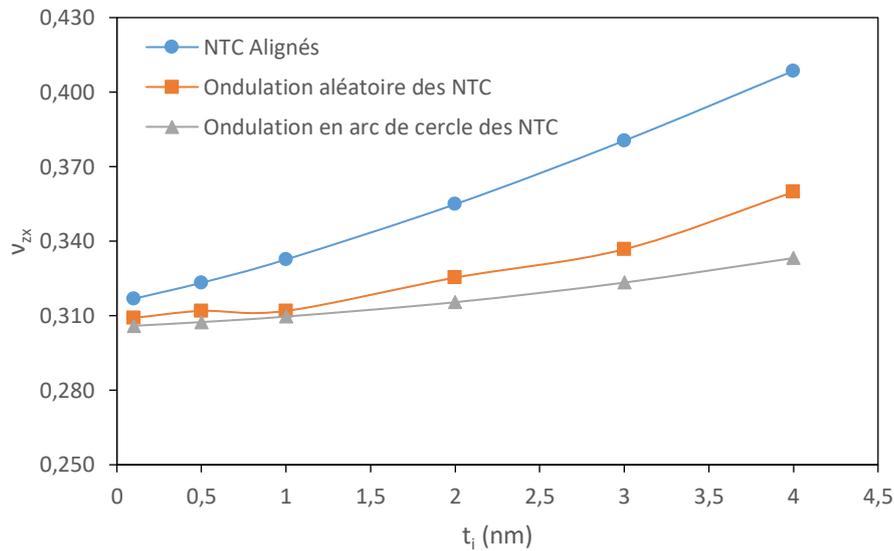


Figure 5.23 Evolution de ν_{zx} avec t_i pour diverses formes de NTC

La Figure 5.24 montre la variation du coefficient de poisson ν_{xy} avec t_i . On observe une diminution de ν_{xy} , cette dernière est plus importante pour le cas des NTC alignés. Il est à noter que le ν_{xy} le plus élevé est obtenu pour le cas des NTC en forme d'arc de cercle contrairement à ν_{zx} .

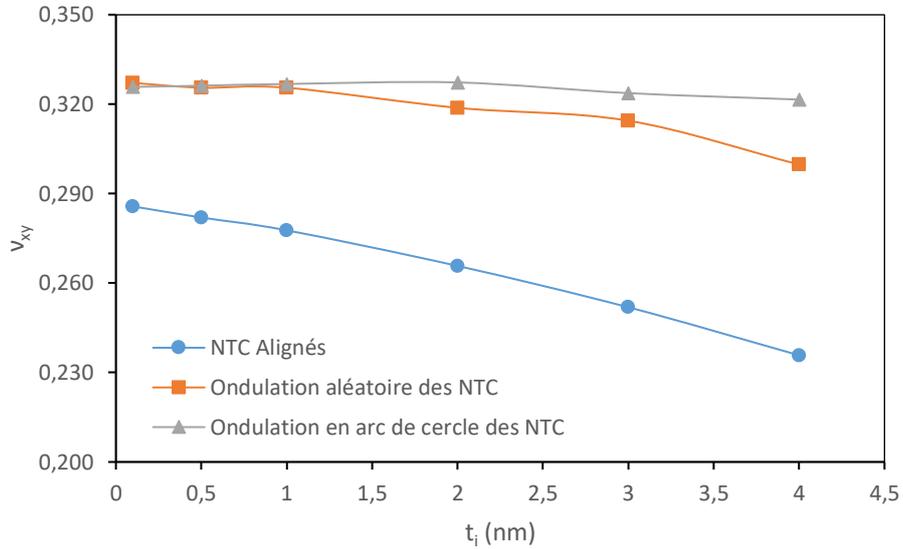


Figure 5.24 Evolution de ν_{xy} avec t_i pour diverses formes de NTC

La Figure 5.25 montre l'évolution du module de cisaillement G_{zy} avec t_i . On observe une évolution de G_{zy} avec t_i , cette dernière est plus importante pour le cas des NTC alignés. Le module G_{zy} le plus grands est obtenu pour le cas des NTC alignés.

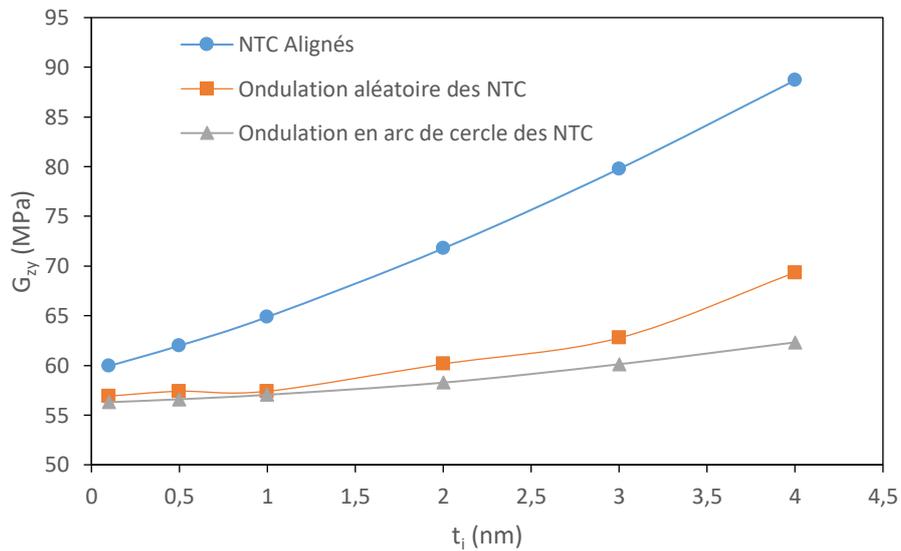


Figure 5.25 Evolution de G_{zy} avec t_i pour diverses formes de NTC

Pour toutes les propriétés élastiques, on observe que pour une épaisseur d'interface t_i inférieure ou égale à 1 nm une mineure différence est constatée entre les deux formes ondulées, cette différence accroît pour $t_i > 1$ nm

5.2. Nanoargiles

5.2.1. Convergence du maillage

Le maillage du nanocomposite est une étape importante dans le processus de résolution numérique. En effet, pour un matériau multi échelle, il est nécessaire de trouver un maillage optimal pour à la fois avoir des résultats précis mais aussi pour réduire le temps de calculs. Pour ce faire, pour chaque modèle, une étude de convergence du maillage est nécessaire afin d'obtenir le nombre d'éléments qui permet d'avoir cette solution optimale.

La Figure 5.26 montre que pour le nanocomposite à base de nanoparticule d'argile et de fibre de palmier, le module d'élasticité se stabilise pour un nombre d'éléments supérieur à $2 \cdot 10^5$.

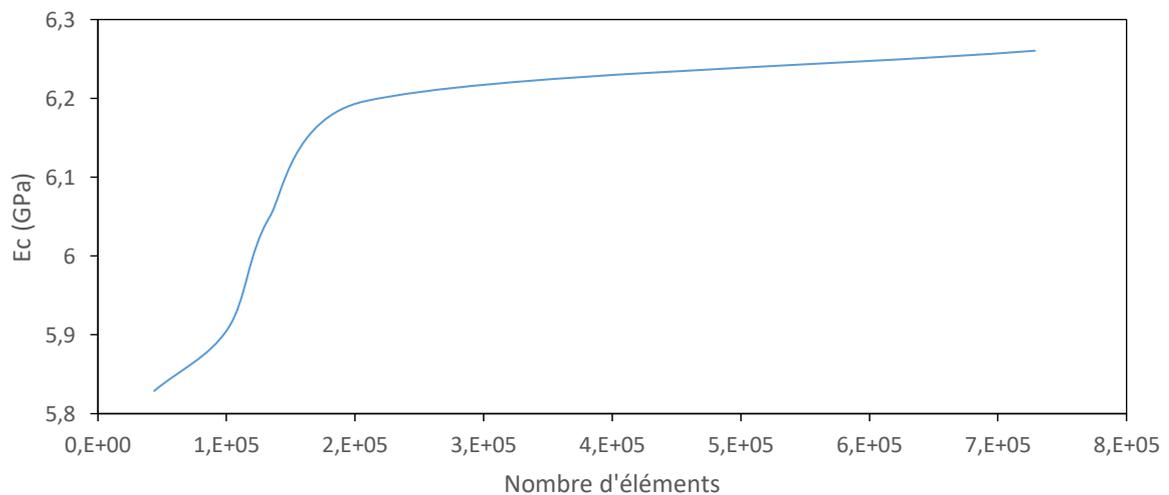


Figure 5.26 Evolution du module élastique du composite en fonction du nombre d'éléments du maillage.

5.2.2. Effet du rapport de forme "AR" sur E_c et validation du modèle 3D MEF

Les résultats obtenus à partir du modèle 3D MEF contenant des NC sont comparés à la règle des mélanges "ROM" qui est l'un des plusieurs modèles théoriques pour l'évaluation des matériaux multi-phasés à module élastique. Les résultats numériques sont obtenus en résolvant le système 3D MEF en utilisant le progiciel de simulation "ANSYS" et les équations (4.4, (4.5 et (4.7-4.9). Les résultats analytiques sont obtenus par la loi des mélanges ROM eq (4.22).

Nous constatons d'après les résultats présentés sur la Figure 5.27 que le modèle 3D MEF prédit le module d'élasticité d'une façon similaire à celui obtenu par ROM avec une différence ne dépassant pas les 12 % pour $AR = 50$. Cette différence diminue pour des valeurs du rapport de forme supérieures à 50.

La Figure 5.27 montre l'effet de l'AR sur le module du composite. On constate que le module d'élasticité augmente avec l'augmentation de l'AR. Ceci s'explique par l'augmentation de la surface de contact Matrice/nanorenforts (Figure 5.28), car l'augmentation de la surface de contact engendre une augmentation du transfert de charge matrice/nanorenforts comme on peut le constater depuis la distribution de contrainte dans la Figure 5.29.

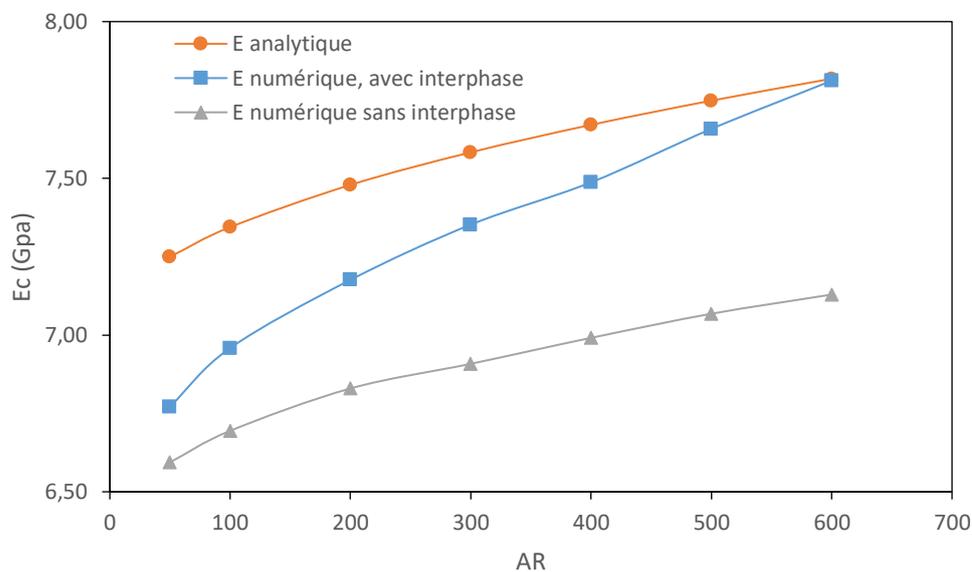


Figure 5.27 Evolution du module du composite avec AR

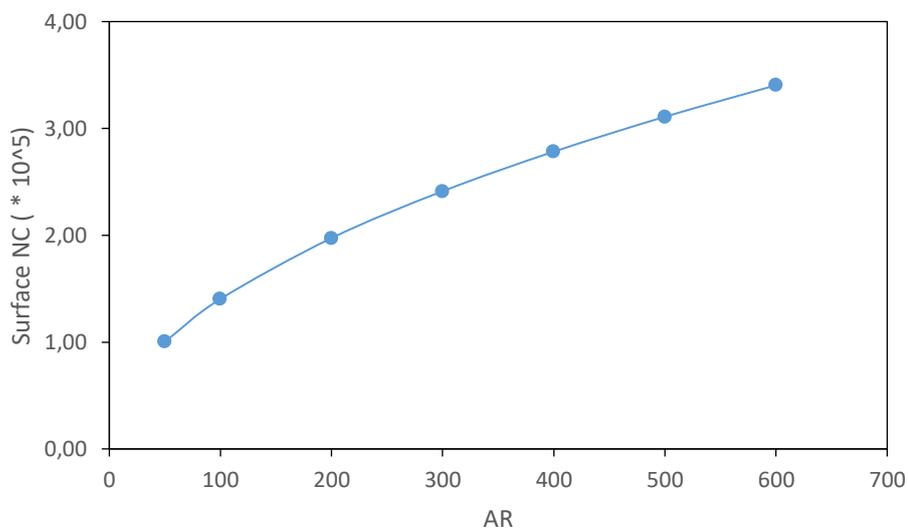


Figure 5.28 Variation de la surface d'une nanoparticule d'argile avec AR

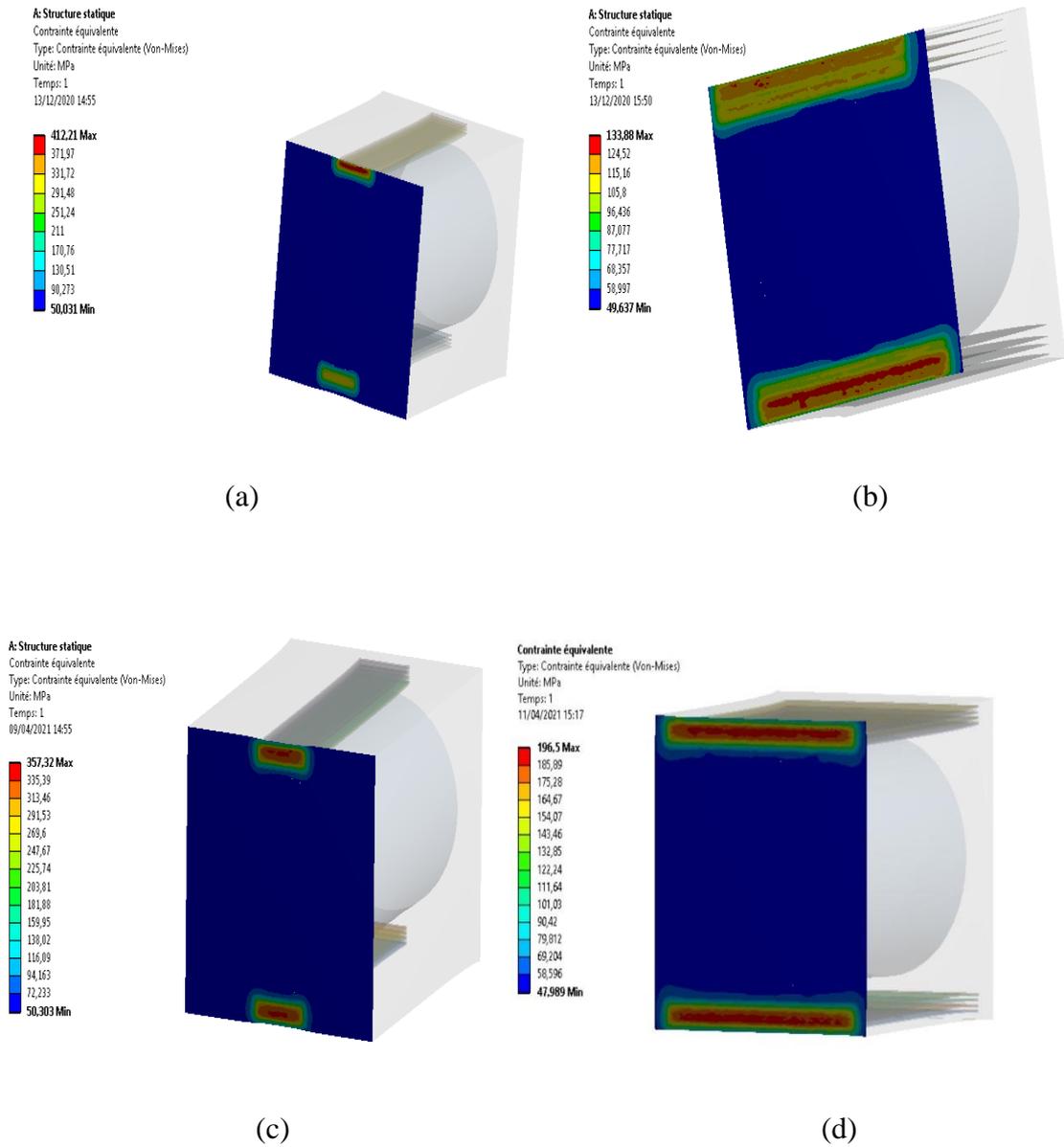


Figure 5.29 Distribution de contrainte sur la face Z=500 nm (a) AR=50 sans interphase, (b) AR=600 sans interphase, (c) AR=50 avec interphase, (d) AR=600 avec interphase

La Figure 5.30 donne la variation de du module d'élasticité latéral E_x avec AR. On observe une augmentation de E_x avec AR.

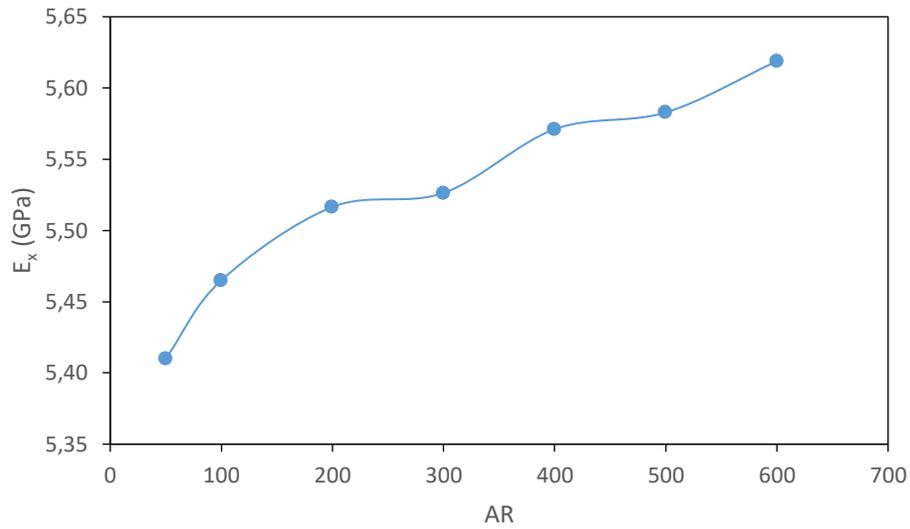


Figure 5.30 Evolution de E_x avec AR

La Figure 5.31 donne la variation du coefficient de poisson ν_{zx} avec le rapport de forme AR. On observe une augmentation de ν_{zx} avec AR

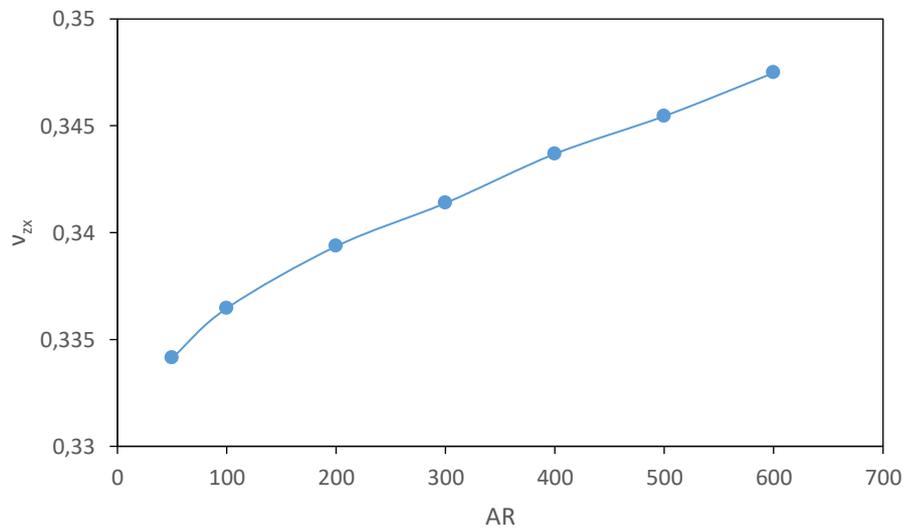


Figure 5.31 Evolution de ν_{zx} avec AR

La Figure 5.32 donne la variation du coefficient de poisson ν_{xy} avec le rapport de forme AR. On observe une diminution de ν_{xy} avec AR

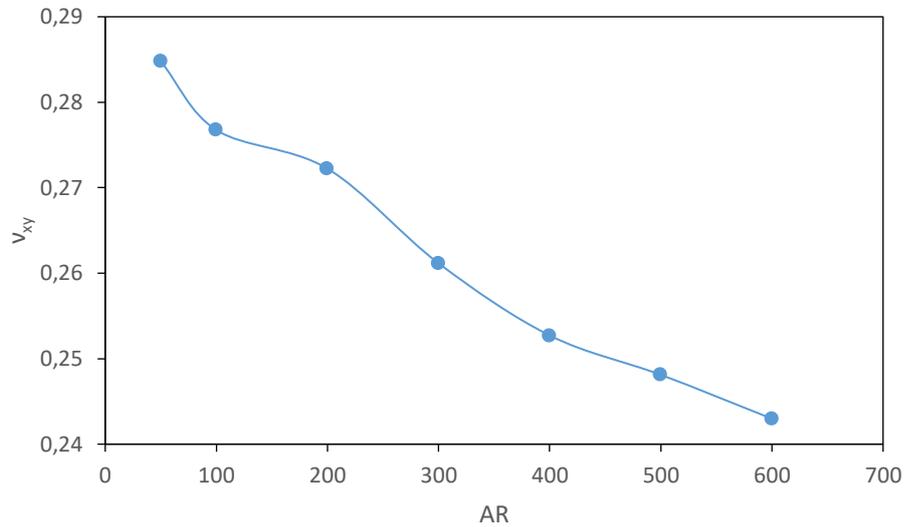


Figure 5.32 Evolution de v_{xy} avec AR

La Figure 5.33 donne la variation de du module d'élasticité latéral G_{zy} avec AR. On observe une augmentation de G_{zy} avec AR.

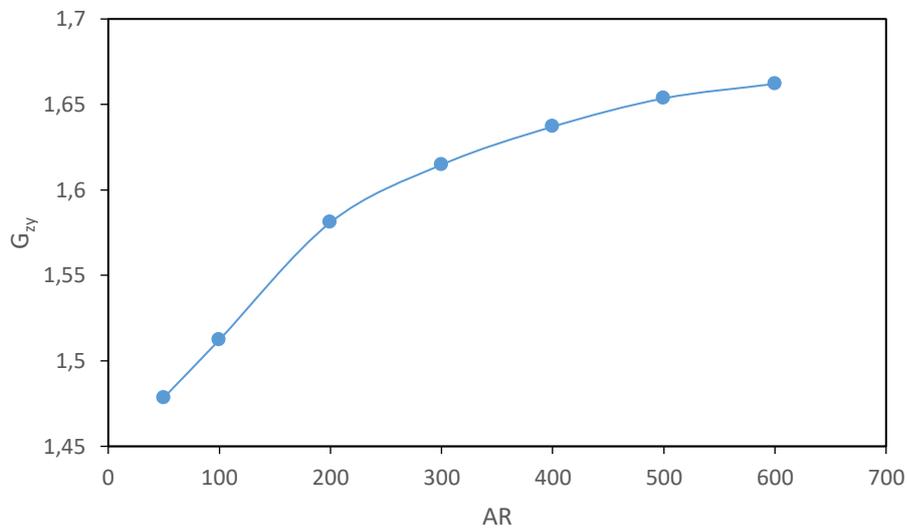


Figure 5.33 Evolution de G_{zy} avec AR

5.2.3. Effet de t_i et n sur E_i

La Figure 5.34 montre l'effet de t_i et n sur le module élastique de l'interphase. On constate que pour des conditions interfaciales parfaites caractérisées par $n=2$, le module de l'interphase diminue avec l'augmentation de t_i (Figure 5.34.(a)). Pour des conditions interfaciales imparfaites caractérisé par $n>2$, Le module d'élasticité de l'interphase augment avec l'augmentation de t_i (Figure 5.34.(c), Figure 5.34.(d)).

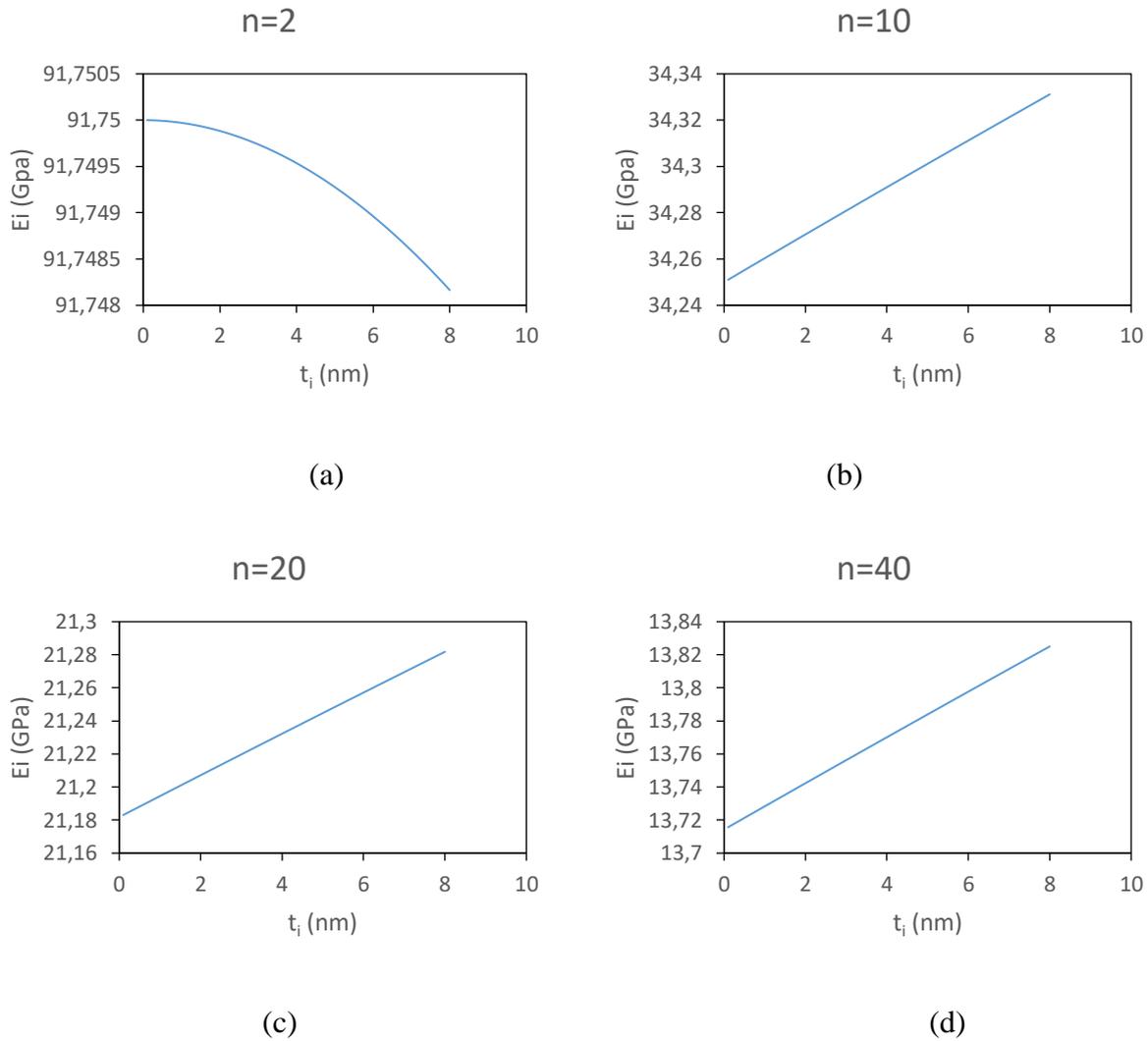


Figure 5.34 Effet de t_i et n sur E_i (a) $n=2$, (b) $n=10$, (c) $n=20$, (d) $n=40$.

5.2.4. Effet de la distance entre NC “d” sur E_c

La Figure 5.35 montre l’effet de la distance entre nano particules d’argile sur le module d’élasticité du composite. On constate que plus cette distance inter-particules est grande plus le module du composite est grand. Pour $d=0$ nm on a une agglomération des Nanoparticules et la surface de contact diminue considérablement et donc le transfert de charges diminue ce qui conduit à un faible module d’élasticité. Pour un “d” assez grand on a des nano particule totalement exfoliées et donc un transfert de charge matrice /nanorenforts maximal ce qui peut être visualisé sur la distribution de contrainte Figure 5.36.

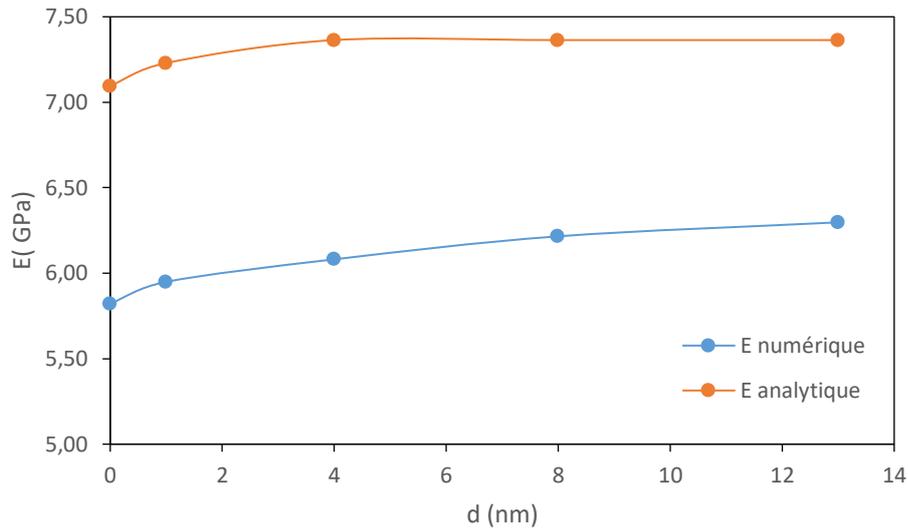


Figure 5.35 Evolution du module élastique en fonction de la distance d

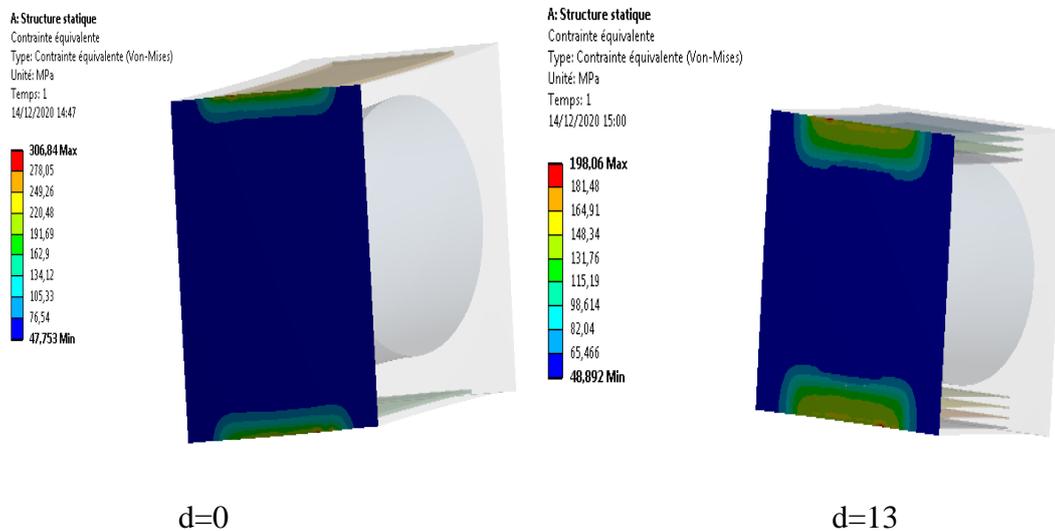


Figure 5.36 Distribution de contrainte pour la surface $z=500$ nm (a) $d=0$ nm, (b) $d=13$ nm

5.2.5. Effet de la distance par rapport au pont de chargement ‘D’ sur E_c

La Figure 5.37 montre l’effet de la distance ‘D’ entre la charge appliquée et les nanorenforts sur le module d’élasticité du composite. On constate une diminution du module avec l’augmentation de la distance D . Ceci s’explique par l’existence de pertes par rapport au transfert de charge matrice/nanorenforts, qu’on peut visualiser sur la distribution de contrainte Figure 5.38.

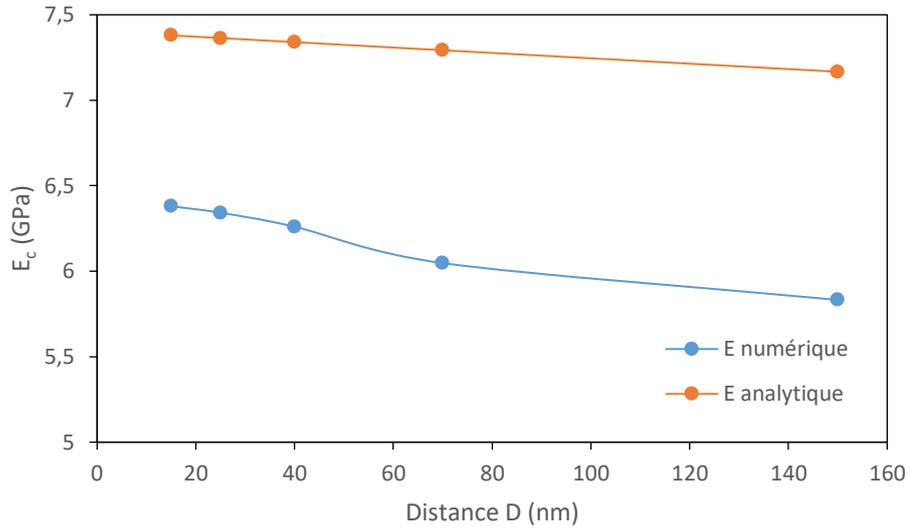


Figure 5.37 Evolution du module élastique en fonction de la distance D

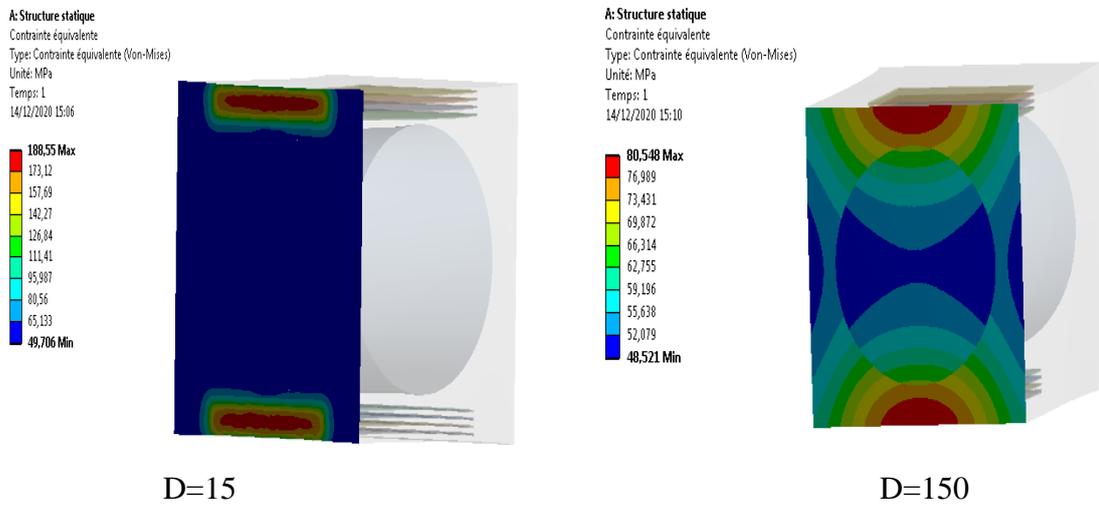


Figure 5.38 Distribution de contrainte pour la surface $z=500$ nm (a) $D=15$ nm, (b) $D=150$ nm.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse est relatif à l'étude analytique-numérique d'un nanobiocomposite renforcé par la fibre de palmier dattier, des Nano tubes de carbone NTC et des nano particules d'argiles NC (de l'anglais NanoClays), avec le problème d'interface/Interphase. Les résultats analytiques ont été obtenus par la loi des mélanges qui a aussi servie de référence pour la validation du modèle numérique et les résultats numériques obtenus par la méthode des éléments finis en utilisant le progiciel de simulation numérique Ansys.

Les premiers résultats obtenus ont montré que l'ajout de petites quantités de nanotubes de carbone ($V_{NTC}=3.6\%$) permet d'avoir un module d'Young 15 fois plus grand que celui de la matrice pure. Une étude comparative entre des NTC alignés et uniformément dispersés, des NTC alignés aléatoirement dispersés et des NTC ondulés, a montré que le module d'élasticité le plus faible est obtenue pour les NTC ondulés même s'ils sont uniformément alignés. La mauvaise dispersion des NTC provoque une diminution du module d'élasticité du composite. Une visualisation de la distribution de contrainte dans la matrice a permis de mieux comprendre ces résultats. En effet, l'incorporation des NTC ondulés a fait chuter la contrainte supportée par la matrice, chose qui n'a pas été observé pour les autre cas. Deux formes ondulées des NTC ont été considérés (ondulation en arc de cercle et ondulation aléatoire) et il a été constaté que la forme la plus dégradante du module d'Young était celle en arc de cercle.

En suite l'interphase entre NTC et matrice a été ajoutée au modèle. Il a été constaté qu'une diminution du facteur 'n' provoque à la fois une diminution dans le module d'élasticité de l'interphase et du composite. L'effet de l'épaisseur de l'interphase a été évalué et il a été noté qu'une augmentation de l'épaisseur de l'interphase provoque une augmentation du module du composite.

Il a été noté que pour une fraction volumique constante des NTC, une augmentation du diamètre de ces derniers provoque une diminution du module d'élasticité de l'interphase et du composite.

La deuxième partie concerne les résultats obtenus pour le nanobiocomposite renforcé par les NC. Une étude de convergence du maillage a été menée, et il a été observé que le module d'élasticité se stabilisait pour un nombre d'éléments supérieur à 200 000. L'effet du rapport de forme AR sur le module du composite a été évalué. Il a été constaté que pour une fraction volumique des NC constante, une augmentation du AR engendrait une augmentation du module du composite. Cette constatation est due à l'augmentation de la surface de contact NC/matrice et donc l'augmentation du Transfert de charge entre NC et matrice.

Il a été noté que l'augmentation de la distance entre NC provoque une augmentation du module d'élasticité du composite. Cette augmentation se stabilise pour une distance supérieure à 4 nm. Ceci s'explique par le fait qu'à partir de cette distance les NC sont complètement exfoliés et la surface de contact NC/matrice n'augmente plus. En fin, une augmentation de la distance 'D' par rapport au point de chargement provoque une diminution du module d'élasticité. Ceci s'explique par la perte dans le transfert de charge NC/matrice avec l'augmentation de la distance D.

A travers les résultats obtenus, il est clair que malgré l'amélioration obtenue par l'ajout de petites fractions de nanoparticules, cette augmentation reste fortement dépendante du contrôle de certains paramètres. En effet, pour le cas du nanobiocomposite renforcé par des NTC, le contrôle de la dispersion et la forme des NTC permet l'amélioration des propriétés du composite. De plus les conditions interfaciales sont déterminantes pour un transfert de charge nanoparticule/matrice le plus parfait possible. En ce qui concerne le nanobiocomposite renforcé par des NC, les paramètres à contrôler sont le rapport de forme, l'exfoliation complète des NC représenté et calculée par la distance entre NC et la distance par rapport au point de chargement.

Références bibliographique

- [1] A. K. Mohanty, M. Misra et L. T. Drzal, *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*, BOCA Raton: Taylor and Francis Group, 2005.
- [2] T.D. Ngo, *Composite and Nanocomposite Materials : From Knowledge to Industrial Applications*, London: intechopen, 2020.
- [3] T. Yuanjian et D.H.Isaac, «Impact and fatigue behaviour of hemp fibre composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 67, n° 115, pp. 3300-3307, 2007.
- [4] M. R. Sanjay, G. R. Arpitha, L. Laxmana Naik, K. Gopalakrishna et B. Yogesha, «Applications of natural fibers and its composites: an overview» *Natural Resources*, vol. 7, n° 13, pp. 108-114, 2016.
- [5] Mei-po Ho, HaoWang, Joong-HeeLee, Chun-kitHo, Kin-takLau, JinsongLeng et DavidHui, «Critical factors on manufacturing processes of natural fibre composites,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 43, n° 18, pp. 3549-3562, 2012.
- [6] T.P.Sathishkumar, P.Navaneethakrishnan et S.Shankar, «Tensile and flexural properties of snake grass natural fiber reinforced isophthallic polyester composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 72, n° 110, pp. 1183-1190, 2012.
- [7] S. Kalpakjian et S. R. Schmid, *Manufacturing Engineering and Technology*, New York: Prentice Hall, 2001.
- [8] W.J.Cantwell et J.Morton, «The impact resistance of composite materials — a review,» *Composites*, vol. 22, n° 15, pp. 347-362, 1991.
- [9] P. Asokan, M. Firdoous et W. Sonal, «Properties and potential of bio fibres, bio binders, and bio composites,» *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 30, pp. 254-261, 2012.
- [10] K.N.Kendall, C.D.Rudd, M.J.Owen et V.Middleton, «Characterization of the resin transfer moulding process,» *Composites Manufacturing*, vol. 3, n° 14, pp. 235-249, 1992.
- [11] N.Minsch, F.H.Herrmann, T.Gereke, A.Noche et C.Charif, «Analysis of filament winding processes and potential equipment technologies» *Procedia CIRP*, vol. 6, pp. 125-130, 2017.
- [12] M. Quanjin, M R M Rejab, J. Kaige, M S Idris et M N Harith, «Filament winding technique, experiment and simulation analysis on tubular structure,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 342, 2018.
- [13] E. Oromiehie, B. Gangadhara Prusty, P. Compston et G. Rajan, «Automated fibre placement based composite structures: Review on the defects, impacts and inspections techniques,» *Composite Structures*, vol. 224, 2019.

- [14] P. Dudek, «FDM 3D printing technology in manufacturing composite elements,» *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 58, n° 14, pp. 1415-1418, 2013.
- [15] F. Ning, W. Cong, J. Qiu, J. Wei et S. Wang, «Additive manufacturing of carbon fiber reinforced thermoplastic composites using fused deposition modeling,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 80, pp. 369-378, 2015.
- [16] V. Erofeev, «Frame construction composites for buildings and structures in aggressive environments,» *Procedia Engineering*, vol. 165, pp. 1444-1447, 2016.
- [17] G. Neşer, «Polymer based composites in marine use: history and future trends,» *Procedia Engineering*, vol. 194, pp. 19-24, 2017.
- [18] G. H. Sun et J. J. Wang, «The applied research of fiber reinforced composites materials in sports equipments,» *Advanced Materials Research*, vol. 485, pp. 506-509, 2012.
- [19] Agarwal B. D. , Broutman, L. J. et Chandrashekhara K., *Analysis and performance of fiber reinforced composites*, John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [20] P.O.Hagstrand, F.Bonjour et J. A. E. Månson, «The influence of void content on the structural flexural performance of unidirectional glass fibre reinforced polypropylene composites,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, pp. 705-714, 2005.
- [21] H. Huang et R. Talreja, «Effects of void geometry on elastic properties of unidirectional fiber reinforced composites.,» *Composites Science and Technology*, vol. 65, pp. 1964-1981, 2005.
- [22] L. A.Castillo, O. V.López, M. D.Ninago, F. Versino, S. E.Barbosa, M. A. García et M. A.Villar, «Chapter 5 - Composites and Nanocomposites Based on Starches. Effect of Mineral and Organic Fillers on Processing, Structure, and Final Properties of Starch,» *Starch-Based Materials in Food Packaging*, pp. 125-151, 2017.
- [23] L. A.Castillo, O. V.López, J. Ghilardi, M. A.Villar, S. E.Barbosa et M. A. García, «Thermoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties,» *Food Hydrocolloids*, vol. 51, pp. 432-440, 2015.
- [24] Z. Yu, W. Wang, F. Kong, M. Lin et A. Mustapha, «Cellulose nanofibril/silver nanoparticle composite as an active food packaging system and its toxicity to human colon cells,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 125, pp. 887-894, 2019.
- [25] V. Florencia, O. V.López et M. A. García, «Exploitation of by-products from cassava and ahipa starch extraction as filler of thermoplastic corn starch,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 182, 2019.
- [26] A. K. Mohanty, M. Misra et G. Hinrichsen, «Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview,» *Macromolecular Materials and Engineering*, Vols. 1 sur 2276-277, n° 11, pp. 1-24, 2000.

- [27] T. Väisänen, A. Haapala, R. Lappalainen et L. Tomppo, «Utilization of agricultural and forest industry waste and residues in natural fiber-polymer composites: A review,» *Waste Management*, vol. 54, pp. 62-73, 2016.
- [28] S.R.Djafari Petroudy, «3 - Physical and mechanical properties of natural fibers,» *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*, pp. 59-83, 2017.
- [29] F.P.La Mantia et M.Morreale, «Green composites: A brief review,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 42, n° 16, pp. 579-588, 2011.
- [30] H.P.S.Abdul Khalil, A.H.Bhat et A.F.Ireana Yusra, «Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, n° 12, pp. 963-979, 2012.
- [31] M. J. John et S. Thomas, «Biofibres and biocomposites,» *Carbohydrate Polymers*, vol. 71, n° 13, pp. 343-364, 2008.
- [32] D. V. Johnson, «Introduction: Date Palm Biotechnology from Theory to Practice,» *Date Palm Biotechnology*, pp. 1-11, 2011.
- [33] H. El-Mously et E. A. Darwish, «Date palm byproducts: history of utilization and technical heritage,» *Date Palm Fiber Composites*, pp. 3-71, 2020.
- [34] W. Ghori, N. Saba, M. Jawaid et M. Asim, «A review on date palm (phoenix dactylifera) fibers and its polymer composites,» *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 368, 2018.
- [35] B. Madsen et H. Lilholt, «Physical and mechanical properties of unidirectional plant fibre composites—an evaluation of the influence of porosity,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, pp. 1265-1272, 2003.
- [36] A. M. Bueche, «Filler reinforcement of silicone rubber,» *Journal of Polymer Science*, vol. 25, n° 1109, pp. 139-149, 1957.
- [37] B. Kuriakose, S. K. De, S. S. Bhagawan, R. Sivaramkrishnan et S. K. Athithan, «Dynamic mechanical properties of thermoplastic elastomers from polypropylene–natural rubber blend,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 32, n° 16, pp. 5509-5521, 1986.
- [38] M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka et K. Ishikawa, «Effect of reducible properties of temperature, rate of strain, and filler content on the tensile yield stress of nylon 6 composites filled with ultrafine particles,» *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 22, n° 14, pp. 601-618, 1983.
- [39] P. C LeBaron, Z. Wang et T. J Pinnavaia, «Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview,» *Applied Clay Science*, vol. 15, n° 11, pp. 11-29, 1999.
- [40] M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka et K. Ishikawa, «Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles,» *Journal of Materials Science*, vol. 18, pp. 1758-1764, 1983.

- [41] P. B. Messersmith et E. P. Giannelis, «Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites,» *Chemistry of Materials*, vol. 6, pp. 1719-1725, 1994.
- [42] P. B. Messersmith et E. P. Giannelis, «Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 33, n° 17, pp. 1047-1057, 1995.
- [43] K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi et O. Kamigaito, «Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid,» *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, n° 110, pp. 2493-2498, 1993.
- [44] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [45] D. T. Colbert et R. E. Smalley, «Past, present and future of fullerene nanotubes: buckytubes,» *Ōsawa E. (eds) Perspectives of Fullerene Nanotechnology*, pp. 3-10, 2002.
- [46] E. Lahiff, R. Leahy, J. N. Coleman et W. J. Blau, «Physical properties of novel free-standing polymer-nanotube thin films,» *Carbon*, vol. 44, n° 18, pp. 1525-1529, 2006.
- [47] L. Marcio, Carbon Nanotube, Waltham: Elsevier Inc, 2015.
- [48] LV. Radushkevich et VM. Lukyanovich, «About the structure of carbon formed by thermal,» *J. Phys. Chem.*, vol. 26, pp. 88-95, 1952.
- [49] M. Monthieux et V.L. Kuznetsov, «Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?,» *Carbon*, vol. 44, n° 19, pp. 1621-1623, 2006.
- [50] A. Oberlin, M. Endo et T. Koyama, «Filamentous growth of carbon through benzene decomposition,» *Journal of Crystal Growth*, vol. 32, n° 13, pp. 335-349, 1976.
- [51] L. Ci, Z. Zhou, D. Tang, X. Yan, Y. Liang, D. Liu, H. Yuan, W. Zhou, G. Wang et S. Xie, «Double Wall Carbon Nanotubes with an Inner Diameter of 0.4 nm,» *Chemical Vapor Deposition*, vol. 9, n° 13, pp. 119-121, 2003.
- [52] K-t. Lau, C. Gu et D. Hui, «A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials,» *Composites Part B: Engineering*, vol. 37, n° 16, pp. 425-436, 2006.
- [53] P. G. Collins, M. S. Arnold et P. Avouris, «Engineering carbon nanotubes and nanotube circuits using electrical breakdown,» *Science*, vol. 292, n° 15517, pp. 706-709, 2001.
- [54] E. W. Wong, P. E. Sheehan et C. M. Lieber, «Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes,» *Science*, vol. 277, n° 15334, pp. 1971-1975, 1997.
- [55] M. Bierdel, S. Buchholz, V. Michele, L. Mleczko, R. Rudolf, M. Voetz et A. Wolf, «Industrial production of multiwalled carbon nanotubes,» *Physica Status Solidi (b)*, vol. 244, n° 111, pp. 3939-3943, 2007.

- [56] M. Jawaid, R. Bouhfid et A.-K. Qaiss, *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*, Rabat, Springer, 2016.
- [57] S. Sedaghat, «Synthesis of clay-CNTs nanocomposite,» *Journal of Nanostructure in Chemistry*, vol. 3, n° 124, pp. 3-6, 2013.
- [58] F. Uddin, «Studies in finishing effects of clay mineral in polymers and synthetic fibers,» *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, pp. 1-13, 2013.
- [59] F.L.Nabil, A.Zaidon, M.Jawaid, U.M.K.Anwar, E.S.Bakar, M.T.Paridah, S.M.A.Ridzuan et G.M.Aizat, «Physical and morphological properties of nanoclay in low molecular weight phenol formaldehyde resin by ultrasonication,» *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 62, pp. 124-129, 2015.
- [60] K. S. Alexandrov et T. V. Ryshova, «The elastic properties of rock-forming minerals. ii: layered silicates,» *Geophysics*, vol. 12, pp. 1165-1168, 1961.
- [61] J. L. Caslavsky et K. Vedam, «Examination of imperfect muscovite crystals by x-ray diffraction methods,» *Journal of Applied Physics*, vol. 41, n° 11, 1970.
- [62] M. T. Vaughan et S. Guggenheim, «Elasticity of muscovite and its relationship to crystal structure,» *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 91, n° 15, pp. 4657-4664, 1986.
- [63] D. R. Collins et C. R. A. Catlow, «Computer simulation of structures and cohesive properties of micas,» *American Mineralogist*, vol. 77, n° 11-12, pp. 1172-1181, 1992.
- [64] L. E. McNeil et M. Grimsditch, «Elastic moduli of muscovite mica,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 5, pp. 1681-1690, 1993.
- [65] J. Faust et E. Knittle, «The equation of state, amorphization, and high-pressure phase diagram of muscovite,» *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, vol. 99, n° 1B10, pp. 19785-19792, 1994.
- [66] A. Pavese, G. Ferraris, V. Pischedda et M. Mezouar, «Synchrotron powder diffraction study of phengite 3T from the Dora-Maira massif: P-V-T equation of state and petrological consequences,» *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 26, pp. 460-467, 1999.
- [67] J. R. Smyth, S. D. Jacobsen, R. J. Swope, R. J. Angel, T. Arlt, K. Domanik et J. R. Holloway, «Crystal structures and compressibilities of synthetic 2M1 and 3T phengite micas,» *European Journal of Mineralogy*, vol. 12, n° 15, pp. 955-963, 2000.
- [68] Z. Z. Wang, H. Wang et M. E. Cates, «Effective elastic properties of solid clays,» *Geophysics*, vol. 6, n° 12, pp. 372-698, 2001.
- [69] A.R. Pawley, S.M. Clark et N.J. Chinnery, «Equation of state measurements of chlorite, pyrophyllite, and talc,» *American Mineralogist*, vol. 87, n° 18-9, pp. 1172-1182, 2002.

- [70] M. Prasad, M. Kopycinska, U. Rabe et W. Arnold, «Measurement of Young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy,» *Geophysical Research Letters*, vol. 29, n° 18, pp. 13-1-13-4, 2002.
- [71] T. Vanorio, M. Prasad et A. Nur , «Elastic properties of dry clay mineral aggregates, suspensions and sandstones,» *Geophysical Journal International*, vol. 155, n° 11, pp. 319-326, 2003.
- [72] G. Zhang, Z. Wei et R. E. Ferrell, «Elastic modulus and hardness of muscovite and rectorite determined by nanoindentation,» *Applied Clay Science*, vol. 43, n° 12, pp. 271-281, 2009.
- [73] J.B. Liu, Y. Liu et Q. H. Sheng, «The design and realization of data coupler in power and data mixed transmission technology based on coaxial cable,» *Journal of Tropical Oceanography*, vol. 28, pp. 6-11, 2009.
- [74] Y. HAN et J. ELLIOTT, «Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites,» *Computational Materials Science*, vol. 39, n° 12, pp. 315-323, 2007.
- [75] K. LIAO et S. LI, «Interfacial characteristics of a carbon nanotube–polystyrene composite system,» *Appl Phys Lett*, vol. 79, n° 125, pp. 4225-4227, 2001.
- [76] M.Wong, M.Paramsothy, X.J.Xu, Y.Ren, S.Li et K.Liao, «Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface,» *Polymer*, vol. 44, n° 25, pp. 7757-7764, 2003.
- [77] G.M.Odegard, T.S.Gates, K.E.Wise, C.Park et E.J.Siochi, «Constitutive modeling of nanotube–reinforced polymer composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, n° 111, pp. 1671-1687, 2003.
- [78] X.-L.Gao et K.Li, «A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites,» *International Journal of Solids and Structures*, vol. 42, n° 15-6, pp. 1649-1667, 2005.
- [79] C. LI et T.-W. CHOU, «Multiscale modeling of compressive behavior of carbon nanotube/polymer composites,» *Composites Science and Technology*, vol. 66, n° 114, pp. 2409-2414, 2006.
- [80] G. D.Seidel et D. C.Lagoudas, «Micromechanical analysis of the effective elastic properties of carbon nanotube reinforced composites,» *Mechanics of Materials*, vol. 38, n° 18-10, pp. 884-907, 2006.
- [81] J.D.Fidelus, E.Wiesel, F.H.Gojny, K.Schulte et H.D.Wagner, «Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n° 111, pp. 1555-1561, 2005.
- [82] J. D. Eshelby, «The elastic field outside an ellipsoidal inclusion,» *Proceedings of the royal society A*, vol. 252, pp. 561-569, 1959.

- [83] J. D. Eshelby, «The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems,» *Proceedings of the royal society A*, vol. 241, pp. 376-396, 1957.
- [84] T. Mori et K. Tanaka, «Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions,» *Acta Metallurgica*, vol. 21, n° 15, pp. 571-574, 1973.
- [85] G. Formica et W. Lacarbonara, *Eshelby-like Equivalent Continuum Modeling Of Carbon Nanotube-based Composites*, LISBON, 2009.
- [86] D.-L. Shi, X.-Q. Feng, Y. Y. Huang, K.-C. Hwang et H. Gao, «The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites,» *Journal of Engineering Materials And Technology*, vol. 126, n° 13, pp. 250-257, 2004.
- [87] X. Li, H. Gao, W.A. Scrivens, D. Fei, X. Xu, M.A. Sutton et et al., «Reinforcing Mechanisms of Single-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composites,» *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 7, n° 17, pp. 2309-2307, 2007.
- [88] M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson et G. Thompson, «The effect of interfacial chemistry on molecular mobility and morphology of multiwalled carbon nanotubes epoxy nanocomposite,», *Polymer*, vol. 48, n° 19, pp. 5662-5670, 2007.
- [89] A. Eitan, J. Kuyang, D. Dukes, R. Andrews et S. L. Schadler , «Surface modification of multiwalled carbon nanotubes: toward the tailoring of the interface in polymer composites,» *Chemistry of Materials*, vol. 15, pp. 3198-3201, 2003.
- [90] F. Hussain , M. Hojaati, M. Okamoto et R. E. Gorga , «Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview,» *Journal of Composite Materials*, vol. 40, n° 117, pp. 1511-1575, 2006.
- [91] E. T. Thostenson, Z. Ren et T.-W. Chou, «Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review,» *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 113, pp. 1899-1912, 2001.
- [92] M.a. Anson WK, M.R. Mackley et S.S. Rahatekar, «Experimental observation on the flow-induced assembly of Carbon nanotube suspensions to form helical bands,» *Rheologica Acta*, vol. 46, pp. 979-987, 2007.
- [93] J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang et J. R. Youn, «Effects of surface modification on rheological and mechanical properties of CNT/epoxy composites,» *Carbon*, vol. 44, n° 110, pp. 1898-1905, 2006.
- [94] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler et K. Schulte, «Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – A comparative study,» *Composites Science and Technology*, vol. 65, n° 115-16, pp. 2300-2313, 2005.
- [95] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, W. Bauhofer et K. Schulte, «Influence of nano-modification on the mechanical and electrical properties of conventional fibre-reinforced

- composites,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 36, n° 111, pp. 1525-1535, 2005.
- [96] Z. Fan, M. H. Santare et S. G. Advani, «Interlaminar shear strength of glass fiber reinforced epoxy composites enhanced with multi-walled carbon nanotubes,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, n° 13, pp. 540-554, 2008.
- [97] T. Yokozeke, Y. Iwahori et S. Ishiwata, «Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs),» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 38, n° 13, pp. 917-924, 2007.
- [98] E. Thostenson, C. Li and T.-W. Chou, "Nanocomposites in context," *Compos Science and Technology*, vol. 65, no. 3-4, pp. 491-516, 2005.
- [99] T. Bogetti, J. Gillespie and M. Lamontia, "Influence of ply waviness on the stiffness and strength reduction on composite laminates.," *J Thermoplast Compos Mater*, vol. 5, no. 4, pp. 344-369, 1992.
- [100] H.M. Hsiao et I.M. Daniel, «Elastic properties of composites with fiber waviness,» *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 27, n° 110, pp. 931-941, 1996.
- [101] H.K. Telegadas et M. W. Hyer, «Article metrics,» *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, vol. 11, n° 12, pp. 127-145, 1992.
- [102] T.-W.Chou et K.Takahashi, «Non-linear elastic behaviour of flexible fibre composites,» *Composites*, vol. 18, n° 11, pp. 25-34, 1987.
- [103] H.-J. Chun, J.-Y. Shin et I. M. Daniel, «Effects of material and geometric nonlinearities on the tensile and compressive behavior of composite materials with fiber waviness,» *Composites Science and Technology*, vol. 61, n° 11, pp. 125-134, 2001.
- [104] C. Li et T.-W. Chou, «Continuum percolation of nanocomposites with fillers of arbitrary shapes,» *Applied Physics Letters*, vol. 90, n° 117, p. 174108, 2007.
- [105] L.H.Shao, R.Y.Luo, S.L.Bai et J.Wang, «Prediction of effective moduli of carbon nanotube–reinforced composites with waviness and debonding,» *Composite Structures*, vol. 87, n° 13, pp. 274-281, 2009.
- [106] T.D.Fornes et D.R.Paul, «Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites,» *Polymer*, vol. 44, n° 14, pp. 3945-3961, 2003.
- [107] J.-J. Luo et I. M. Daniel, «Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, n° 111, pp. 1607-1616, 2003.
- [108] G.M.Odegard, T.C.Clancy et T.S.Gates, «Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites,» *Polymer*, vol. 46, n° 12, pp. 553-562, 2005.

- [109] K.Hbaieb, Q.X. Wang, Y.H.J. Chia et B.Cotterell, «Modelling stiffness of polymer/clay nanocomposites,» *Polymer*, vol. 48, n° 3, pp. 901-909, 2007.
- [110] M. Wang, X. Fan, W. Thitsartarn et C. He, «Rheological and mechanical properties of epoxy/clay nanocomposites with enhanced tensile and fracture toughnesses,» *Polymer*, vol. 58, n° 10, pp. 43-52, 2015.
- [111] A. K. Thakur et Dr. J. Srinvas, «Parametric studies on effective elastic modulus of nano-clay/polymer composites,» *AIP Conference Proceedings*, vol. 1724, n° 11, pp. 980-988, 2016.
- [112] J. Y.H. Chia, K. Hbaieb et Q.X. Wang, «Finite element modelling epoxy/clay nanocomposites,» *Key Engineering Materials*, Vols. 1 sur 2334-335, pp. 785-78, 2007.
- [113] L. Zhu et K.A. Narh, «Numerical simulation of the tensile modulus of nanoclay-filled polymer composites,» *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 42, n° 112, pp. 2391-2406, 2004.
- [114] J. L. Suter, P. V. Coveney, H. C. Greenwell et M.-A. Thyveetil, «Large-scale molecular dynamics study of montmorillonite clay: emergence of undulatory fluctuations and determination of material properties,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 111, pp. 8248-8259, 2007.
- [115] B. Carrier, M. Vandamme, R. J.-M. Pellenq et H. V. Damme, «Elastic properties of swelling clay particles at finite temperature upon hydration,» *Journal of Physical Chemistry*, vol. 118, n° 117, pp. 8933-8943, 2014.
- [116] A. Almasi, M. Silani, H. Talebi et T. Rabczuk, «Stochastic analysis of the interphase effects on the mechanical properties of clay/epoxy nanocomposites,» *Composite Structures*, vol. 133, n° 11, pp. 1302-1312, 2015.
- [117] M.Pahlavanpour, P.Hubert et M.Lévesque, «Numerical and analytical modeling of the stiffness of Polymer–Clay Nanocomposites with aligned particles: One- and two-step methods,» *Computational Materials Science*, vol. 81, n° 11, pp. 122-130, 2014.
- [118] J. Zicans, R.D. Maksimov, E. Plume, R. Merjis et J., «The effect of partial exfoliation of multilayer silicate filler particles on the elastic properties of a polymer composite,» *Composite Structures*, vol. 183, pp. 483-488, 2018.
- [119] Yu.I. Dimitrienko et A.P. Sokolov, «Numerical modeling of composites with multiscale,» *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 75, pp. 1457-1461, 2011.
- [120] R.D.Peng, H.W.Zhou, H.W.Wang et L. Mishnaevsky, «Modeling of nano-reinforced polymer composites: Microstructure effect on Young's modulus,» *Computational Materials Science*, vol. 60, pp. 19-31, 2012.
- [121] Y. Kojima, Y. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi et O. Kamigaito, «Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid,» *Journal of Materials Research*, vol. 8, pp. 1185-1189, 1993.

- [122] J.S. Shelley, P.T. Mather et K.L. DeVries, «Reinforcement and environmental degradation of nylon-6/clay nanocomposites,» *Polymer*, vol. 42, n° 13, pp. 5849-5858, 2001.
- [123] D.A. Brune et J. Bicerano, «Micromechanics of nanocomposites: comparison of tensile,» *Polymer*, vol. 43, n° 2, pp. 369-387, 2002.
- [124] J.-J. Luo et I.M. Daniel, «Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites,» *Composites Science and Technology*, vol. 63, n° 111, pp. 1607-1616, 2003.
- [125] A. Mesbah, F. Zaïri, S. Boutaleb, J. M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, S. Xie, T. Boukharouba et J. M. Lefebvre, «Experimental characterization and modeling stiffness of polymer/clay nanocomposites within a hierarchical multiscale framework,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 114, n° 15, pp. 3274-3291, 2009.
- [126] H.S.Khare et D.L.Burris, «A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion,» *Polymer*, vol. 51, n° 3, pp. 719-729, 2010.
- [127] D. Zhao, J. Jestin, L. Zhao, S. K. Kumar, M. Mohammadkhani et B. C. Benicewicz, «Semi-crystalline polymer nanocomposites: interplay of matrix crystallization and nanoparticle self-assembly,» *Proceedings of the APS March Meeting*, pp. 3321-3343, 2015.
- [128] S. A. Hutcheson et G. B. McKenna, «Nanosphere embedding into polymer surfaces: a viscoelastic contact mechanics analysis,» *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 189902, 2005.
- [129] J. Wei, Z. Zhang, J. K. Tseng, I. Treufeld, X. Liu, M. H. Litt et L. Zhu, «Achieving high dielectric constant and low loss property in a dipolar glass polymer containing strongly dipolar and small-sized sulfone groups,» *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, n° 19, pp. 5248-5257, 2015.
- [130] X. Cheng, K. W. Putz, C. D. Wood et L. C. Brinson, «Characterization of local elastic modulus in confined polymer films via afm indentation,» *Macromolecular Rapid Communications*, vol. 36, n° 14, pp. 391-397, 2014.
- [131] W. R. Duncan et O. V. Prezhdo, «Theoretical studies of photoinduced electron transfer in dye-sensitized tio₂» *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 58, pp. 143-184, 2007.
- [132] P. Valavala et G. Odegard, «Modeling techniques For determination of mechanical properties,» *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 9, pp. 34-44, 2005.
- [133] Y.I. Liu et X.L. Chen, «Continuum models of carbon nanotube-based composites by the BEM,» *Electronic Journal of Boundary Elements*, vol.1, n°2, 2003.
- [134] X.L. Chen et Y.J. Liu, «Square representative volume elements for evaluating the effective material properties of carbon nanotube-based composites,» *Computational Materials Science*, vol. 29, pp. 1-11, 2004.

- [135] M. H. Meybodi, S. S. Samandari et M. Sadighi, «3D multiscale modeling to predict the elastic modulus of polymer/nanoclay composites considering realistic interphase property,» *Composite Interfaces*, vol. 23, n° 17, pp. 641-661, 2016.
- [136] S. Abani, F. Hafsi, A. Kriker and A. Bali, "Valorisation of date palm fibres in sahara constructions," *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 289-293, 2015.
- [137] S. I. Kundalwal and V. Choyal, "Transversely isotropic elastic properties of carbon nanotubes containing vacancy defects using MD," *Acta Mechanica*, vol. 229, no. 6, pp. 2571-2584, 2018.
- [138] A. Pantano and P. Mantione, "A numerical-analytical model for the characterization of composites reinforced by carbon nanotubes," *Appl Phys A*, vol. 99, pp. 895-902, 2010.
- [139] N. Montinaro et A. Pantano, «Parameters influencing the stiffness of composites reinforced by carbon nanotubes – A numerical–analytical approach,» *Composite Structures*, vol. 109, pp. 246-252, 2014.