



## Conséquences de l'agrégation et de la percolation de charges sur le comportement viscoélastique de nanocomposites

Patrice Mélé\*, Sandrine Marceau, David Brown, Nicole D. Albérola

*LMOPS, université de Savoie, CNRS UMR 5041, campus scientifique, 73376 Le Bourget du Lac cedex, France*

Reçu le 10 septembre 2004 ; accepté après révision le 26 octobre 2004

Disponible sur Internet le 8 janvier 2005

Présenté par André Zaoui

---

### Résumé

La présente Note a pour objet de différencier les contributions respectives de l'agrégation et de la percolation de charges au comportement viscoélastique des composites. Une telle séparation a été assurée grâce au développement d'un modèle micro-mécanique, assorti du concept de percolation. *Pour citer cet article : P. Mélé et al., C. R. Mecanique 333 (2005).*  
© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

### Abstract

**Consequences of the aggregation and the percolation of fillers on the viscoelastic behaviour of nanocomposites.** The aim of the present Note is to differentiate the relative contributions of the aggregation and the percolation phenomena to the viscoelastic behaviour of composites. This separation is performed through the development of a micromechanical model, by taking into account the percolation concept. *To cite this article: P. Mélé et al., C. R. Mecanique 333 (2005).*  
© 2004 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* Mécanique des solides numérique ; Comportement viscoélastique ; Morphologie ; Concept de percolation ; Homogénéisation ; Nanocomposites

*Keywords:* Computation solid mechanics; Viscoelastic behaviour; Morphology; Percolation; Homogenisation; Nanocomposites

---

---

\* Auteur correspondant.  
Adresse e-mail : [pmele@univ-savoie.fr](mailto:pmele@univ-savoie.fr) (P. Mélé).

### Abridged English version

The aim of the present Note is to extend a micromechanical model previously developed to predict the viscoelastic behaviour of traditional composites to nanomaterials, by taking into account the formation of a filler network.

Based on experimental results, this model predicts the dynamic mechanical properties of a polyButyl Methacrylate (PBMA) polymer filled with various amounts of colloidal silica. From TEM observations or SAXS measurements, it has been previously shown that [12]:

- the filler clusters are present for the lowest filled materials,
- a percolating network of fillers forms for volume fraction of silica greater than about 6 vol. % (Fig. 1),
- there are no differences in the molecular motions of the PBMA chains between the pure matrix and the nanocomposites.

A self-consistent scheme is then proposed to predict the reinforcement effect of the polymer matrix by rigid particles accounting for the spatial distribution of fillers and its evolution with increasing the filler content. It is based on the definition of two ‘Composite Inclusions’ constituted of a three-layered spherical inclusion. Such a model is able to fit the increase in the modulus and the decrease in the damping factor with increasing filler content. Moreover, the origin of the shift towards the lower temperatures of the main relaxation of PBMA observed for nanocomposites filled with volume fractions of silica greater than the percolation threshold has been associated not to an increase in the molecular motions of PBMA chains but to an increase in the mechanical coupling effect induced by the formation of the percolating network of fillers. The investigation of the influence of polymer connectivity on the macroscopic mechanical behaviour is still in progress.

### 1. Introduction

L’analyse du comportement mécanique aux faibles déformations de composites a fait l’objet de nombreuses études aussi bien du point de vue expérimental que théorique [1–5]. Dans le cas de composites quasi-isotropes renforcés par des particules de taille micrométrique, les valeurs théoriques des modules complexes ( $K^*$ ,  $G^*$  ou  $E^*$ ) prédits à partir de méthodes variationnelles ou auto cohérentes sont en accord avec les valeurs expérimentales pour de faibles taux de charges, en particulier inférieurs à leur seuil d’agrégation,  $V_a$  [1,2,4]. Pour des taux de charges supérieurs, le modèle micromécanique proposé par Albérola et al. a permis de prendre en compte l’accroissement des effets de renforcement induits par la formation d’agrégats [4]. Cependant, une telle approche ne rendait pas compte du développement d’une inversion de phases à l’échelle macroscopique occasionnée par la connectivité des charges sur l’ensemble du matériau. Différents travaux ont montré que ce mécanisme était favorisé par la diminution de la taille de l’objet renforçant ou par l’augmentation de son facteur de forme [6–8]. Favier et al. ont, par exemple, montré que l’augmentation importante des propriétés élastiques de nanocomposites renforcés par des whiskers de cellulose provenait du développement d’un réseau percolant de charges [6]. Dans le cas d’élastomères renforcés, Heinrich et al. ont séparé les contributions respectives de l’agrégation des charges du développement d’un réseau percolant sur les propriétés élastiques [9]. Ces auteurs ont alors prédit les propriétés effectives de ces matériaux à l’aide d’une loi puissance, où l’exposant a été relié à la dimension fractale des charges. Il a par ailleurs été montré qu’une couche de polymère « modifié » pouvait se développer à proximité des particules, de structure et propriétés différentes du reste du polymère [5,10,11].

Basée sur l’analyse des propriétés expérimentales de nanocomposites à matrice poly(Méthacrylate de Butyle) renforcée par de la silice colloïdale, la présente étude a pour objectif de séparer les influences respectives de la distribution spatiale des charges des modifications structurales du polymère induites par l’addition de nanoparticules sur le comportement mécanique macroscopique.

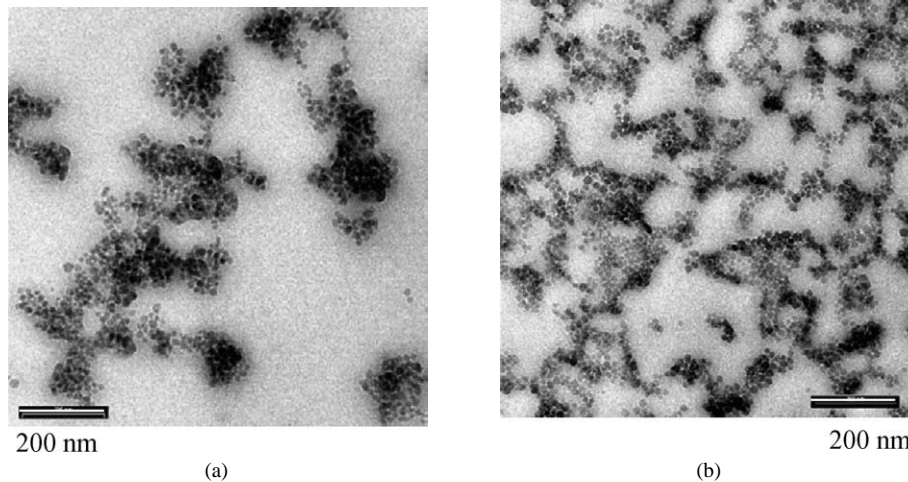


Fig. 1. Observations par MET ( $1 \times 1 \mu\text{m}$ ) de nanocomposites renforcés par (a) 5 et (b) 11 % vol. environ de silice.

Fig. 1. TEM observations of nanocomposites reinforced by (a) 5 and (b) 11 vol % of silica.

L'observation de tels nanocomposites par microscopie électronique à transmission a permis de montrer que, dès les plus faibles taux de charges, les particules élémentaires sphériques, de diamètre moyen égal à  $18 \pm 5 \text{ nm}$  [12], se structurent sous forme d'agrégats. Pour des fractions volumiques de silice supérieures à 6 % vol. environ, un réseau percolant de charges se formerait (Fig. 1).

En ce qui concerne l'influence des charges sur la mobilité des chaînes macromoléculaires du PBMA, les analyses par calorimétrie différentielle à balayage ou par RMN du solide ( $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$ ) n'ont pas permis de mettre en évidence une couche de polymère « modifié », quel que soit le taux de charges considéré (compris entre quelques pourcents et 33 % vol.) [12]. Ce résultat, cohérent avec les simulations réalisées par dynamique moléculaire sur un composite à matrice PBMA renforcée par 5 % de silice, a permis de supposer que les propriétés mécaniques de la matrice polymère sont similaires à celles du polymère non renforcé [12].

## 2. Comportement viscoélastique linéaire des nanocomposites PBMA/Silice

### 2.1. Résultats expérimentaux

La Fig. 2 présente les évolutions expérimentales de la partie réelle du module de Young,  $E'$ , et du facteur d'amortissement,  $\text{tg } \delta$ , des nanocomposites étudiés renforcés par des taux de charges de 2,5, 5, 8, 11, 17 et 24 % vol. environ de silice.

L'examen de ces courbes montre que la formation d'un réseau percolant confère des propriétés mécaniques remarquables au nanocomposite, comparativement aux composites traditionnels. Le réseau a en effet tendance à s'opposer à l'écoulement du polymère observé pour des températures supérieures à  $80^\circ\text{C}$ . Cet effet s'accompagne d'une forte diminution de la relaxation principale  $T_\alpha$  du polymère avec le taux de charges ainsi que son décalage vers les basses températures (jusqu'à  $-25^\circ\text{C}$  pour les composites les plus fortement chargés). Ce résultat a été vérifié pour d'autres modes de sollicitation [12]. Nous avons alors tenté de comprendre l'origine de ce décalage, pouvant être interprété, en première approximation, en terme d'augmentation de mobilité moléculaire des chaînes.

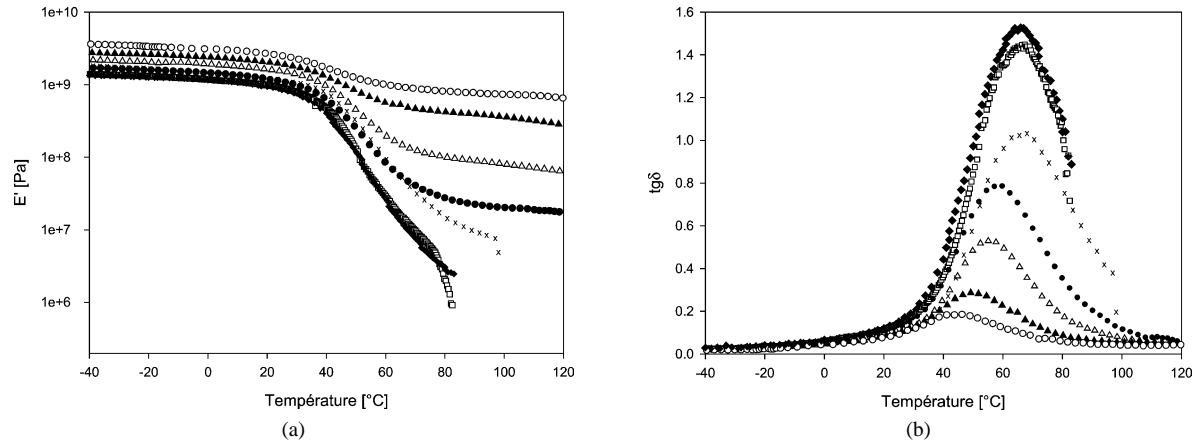


Fig. 2. Evolution expérimentale de la partie réelle du module de Young,  $E'$  (a), et du facteur d'amortissement,  $\text{tg } \delta$  (b), des nanocomposites renforcés par 0 (◆), 2.5 (□), 5 (×), 8 (●), 11 (△), 17 (▲) et 24 (○) % vol. de silice en fonction de la température.

Fig. 2. Experimental variations of the real part of the Young modulus (a) and of the damping factor (b) of nanocomposites filled with 0 (◆), 2.5 (□), 5 (×), 8 (●), 11 (△), 17 (▲) and 24 (○) vol. % of silica vs. temperature.

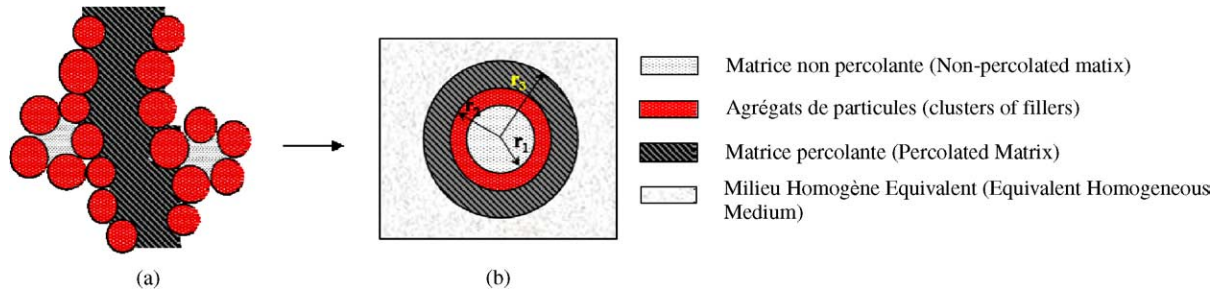


Fig. 3. (a) Représentation schématique des nanocomposites renforcés pour  $V_f < V_c$  [4], (b) inclusion composite associée.

Fig. 3. (a) Schematic representation of nanocomposites filled with  $V_f < V_c$  [4], (b) composite inclusion.

## 2.2. Prédiction des propriétés viscoélastiques linéaires

Il a préalablement été montré que l'agrégation de particules de taille micrométrique induisait une augmentation des effets de renforcement [4]. En effet, pour des taux de charges supérieurs au seuil d'agrégation,  $V_a$ , la fraction de polymère piégé croît avec  $V_f$  contrairement à la fraction de polymère percolant,  $V_{mp}$ . Cette dernière, correspondant à la fraction « active » du polymère contribuant à l'amortissement du matériau, évoluerait selon la relation [4,13] :

$$\frac{V_{mp}}{V_m} = \left( \frac{V_m - V_{min}}{1 - V_a - V_{min}} \right)^\beta \quad (1)$$

avec  $V_m$  = fraction volumique de polymère,  $V_{min}$  = fraction volumique « minimum » de polymère =  $1 - V_{fmax}$ , avec  $V_{fmax}$  = compacité maximum,  $V_a$  = seuil d'agrégation,  $\beta \sim 0,4$  [14].

Les propriétés élastiques et viscoélastiques linéaires de composites renforcés par des agrégats ont été prédites à l'aide du modèle auto cohérent à  $(n + 1)$  phases développé par Hervé et Zaoui en considérant l'*inclusion composite* suivante (Fig. 3) [3,4] :

Pour des fractions volumiques de charges,  $V_f$ , supérieures ou égales au seuil de percolation,  $V_c$ , une nouvelle « *inclusion composite* » a été définie, composée de trois sphères concentriques noyées dans le milieu homogène

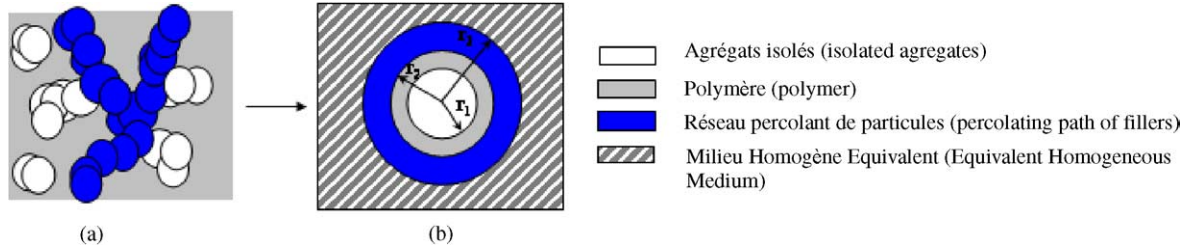


Fig. 4. (a) Représentation schématique de la morphologie des nanocomposites renforcés par  $V_f \geq V_c$ , (b) inclusion composite.

Fig. 4. (a) Schematic representation of the morphology displayed by nanocomposites filled with  $V_f \geq V_c$ , (b) composite inclusion.

équivalent (Fig. 4). La sphère centrale de rayon  $r_1$  est constituée des bras morts du réseau et des agrégats isolés. La phase 2, limitée par les rayons  $r_1$  et  $r_2$ , est constituée par l'ensemble du polymère. Elle est elle-même incluse dans la phase considérée comme continue et correspondant à la partie « active » mécaniquement, c'est-à-dire à l'épine dorsale du réseau percolant.

Basée sur le concept de percolation, la fraction volumique de particules appartenant au réseau,  $V_{fp}$ , a été supposée proportionnelle à :

$$\frac{V_{fp}}{V_f} \propto (V_f - V_c)^\beta \tag{2}$$

A partir des conditions suivantes,

- (i)  $V_{fp} = 0$  pour  $V_f < V_c$  ;
- (ii)  $V_{fp} = V_f$  pour  $V_f = V_{fmax}$

l'expression (2) devient, pour  $V_c \leq V_f \leq V_{fmax}$  :

$$\frac{V_{fp}}{V_f} = \left( \frac{V_f - V_c}{V_{fmax} - V_c} \right)^\beta \tag{3}$$

La prédiction des propriétés élastiques et viscoélastiques des nanocomposites renforcés pour  $V_f \geq V_c$  a été réalisée au moyen du même modèle auto cohérent que celui utilisé précédemment et étendu à la prédiction des propriétés viscoélastiques selon le principe de correspondance. Les expressions des modules effectifs de compressibilité,  $K^*$ , et de cisaillement,  $G^*$ , des composites sont rapportées ci-après :

$$K^* = K_2 + \left[ (3K_3 + 4G_3)r_2^3 \left( (K_1 - K_2)r_1^3(3K_3 + 4G_2) + (K_2 - K_3)r_2^3(3K_1 + 4G_2) \right) \right] / \left[ 3(K_2 - K_1)r_1^3 \times (r_2^3(3K_3 + 4G_2) + 4r_3^3(G_3 - G_2)) + (3K_1 + 4G_2)r_2^3(3r_2^3(K_3 - K_2) + r_3^3(3K_2 + 4G_3)) \right]^{-2} \tag{4}$$

$$A \left( \frac{G^*}{G_3} \right)^2 + B \left( \frac{G^*}{G_3} \right) + C = 0 \tag{5}$$

(Les valeurs des constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont décrites dans la référence [3]. Les rayons,  $r_i$ , ou plus précisément leur rapport, sont obtenus à partir des fractions volumiques des différentes phases [12].)

### 3. Simulation numérique / résultats expérimentaux

La comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques de la partie réelle du module d'Young et du facteur d'amortissement des nanocomposites renforcés par différents taux de charges est rapportée sur la Fig. 5 pour une fréquence de 10 Hz.

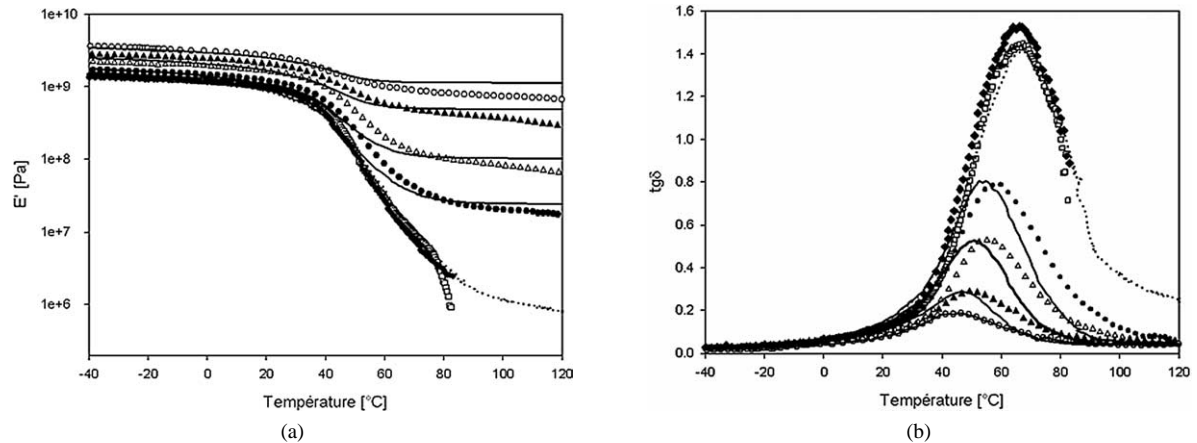


Fig. 5. Evolutions expérimentale et théorique (en ligne pointillée pour  $V_f < V_c$  et en trait plein pour  $V_f > V_c$ ) de la partie réelle du module de Young,  $E'$  (a) et du facteur d'amortissement,  $\text{tg } \delta$  (b) des nanocomposites renforcés par 0 ( $\blacklozenge$ ), 2.5 ( $\square$ ), 8 ( $\bullet$ ), 11 ( $\triangle$ ), 17 ( $\blacktriangle$ ) et 24 ( $\circ$ ) % vol. de silice en fonction de la température.

Fig. 5. Experimental and theoretical (in dotted lines for  $V_f < V_c$  and in solid lines for  $V_f > V_c$ ) variations of the real part of the Young modulus,  $E'$  (a) and the damping factor,  $\text{tg } \delta$  (b) of nanocomposites filled with 0 ( $\blacklozenge$ ), 2.5 ( $\square$ ), 8 ( $\bullet$ ), 11 ( $\triangle$ ), 17 ( $\blacktriangle$ ) and 24 ( $\circ$ ) vol. % of silica vs. temperature.

Un bon accord entre valeurs expérimentales et théoriques a été obtenu en utilisant les deux *inclusions composites* précédentes pour des taux de charges inférieurs ou supérieurs à  $V_c$  et en considérant des valeurs de seuil de percolation et de compacité maximum égales respectivement à 0,06 et 0,64. En ce qui concerne la valeur du seuil d'agrégation, elle a été supposée égale à 0,1 %, compte tenu de la présence d'agrégats observée dès les plus faibles taux de charges [12]. Une valeur de l'exposant critique,  $\beta$  ( $= 0,9$ ), supérieure à celle rapportée dans le concept de percolation, a enfin été requise afin d'obtenir cette adéquation. Ce résultat, également rapporté dans le cas de mélanges de polymères ou lors de la formation d'un gel physique [15,16], pourrait provenir de la faible quantité de charges impliquée lors de l'application des efforts extérieurs, montrant le rôle secondaire joué par les agrégats *dispersés* et les particules situées sur les bras morts du réseau sur le comportement mécanique macroscopique des nanocomposites.

On peut également noter que le modèle permet de rendre compte du décalage vers les basses températures de la relaxation principale pour les nanocomposites renforcés par des taux de charges supérieures au seuil. Cette variation du facteur d'amortissement ne proviendrait donc pas d'une augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère en présence de particules mais traduirait une augmentation des effets de couplage mécanique due à la formation de chemins percolant de charges ; l'influence de la connexité du polymère sur ce type de mesures reste en cours d'étude.

## Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier L. Flandin (LMOPS-UMR 5041), A. Vidal et B. Haidar (ICSI UPR 9069) pour les nombreuses discussions et échanges sur ce sujet ainsi que B. Vacher et J.M. Martin (LTDS-ECL) pour les images TEM réalisées sur les échantillons.

## Références

- [1] Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials, *J. Mech. Solids* 11 (1963) 127–140.
- [2] R.M. Christensen, K.H. Lo, Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models, *J. Mech. Phys. Solids* 27 (1979) 315–330;  
R.M. Christensen, K.H. Lo, Erratum, *J. Mech. Phys. Solids* 34 (1986) 639.
- [3] E. Hervé, A. Zaoui, *N*-layered inclusion-based micromechanical modeling, *Int. J. Engrg. Sci.* 31 (1993) 1–10.
- [4] N.D. Albérola, C. Bas, P. Mélé, Composites particulaires : modélisation du comportement viscoélastique, assortie du concept de percolation, *C. R. Mécanique* 319 (1994) 1129–1134.
- [5] N.D. Albérola, K. Benzarti, C. Bas, Y. Bomal, Interface effects in elastomers reinforced by modified precipitated silica, *Polym. Composites* 22 (2001) 312–325.
- [6] V. Favier, H. Chanzy, J.Y. Cavaillé, Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers, *Macromolecules* 28 (1995) 63–65.
- [7] X. Jing, W. Zhao, L. Lan, The effect of particle size on electric conducting percolation threshold in polymer/conducting particle composites, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 377–379.
- [8] L. Flandin, T. Prasse, R. Schueler, W. Bauhoffer, K. Schulte, J.-Y. Cavaillé, Anomalous percolation transition in carbon-epoxy composite materials, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 14349–14355.
- [9] G. Heinrich, M. Klüppel, T.A. Vilgis, Reinforcement of elastomers, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (3) (2002) 195–203.
- [10] J. Berriot, F. Martin, H. Montes, L. Monnerie, P. Sotta, Reinforcement of model filled elastomers; characterization of the cross linking density at the filler elastomer interface by <sup>1</sup>H NMR measurements, *Polymer* 44 (2003) 1437–1447.
- [11] N.K. Dutta, N.R. Choudhury, B. Haidar, A. Vidal, J.B. Donnet, L. Delmotte, J.M. Chezeau, High resolution solid state n.m.r. investigation of the filler–rubber interaction: 1 High speed H magic-angle spinning N.M.R. spectroscopy in carbon black filled styrene–butadiene rubber, *Polymer* 35 (1994) 4293–4299.
- [12] S. Marceau, Architecture multiéchelle et propriétés mécaniques de nanocomposites, Thèse Université de Savoie, 2003.
- [13] N. Ouali, J.Y. Cavaillé, J. Perez, *Plastics Rubber Compos. Proc. Appl.* 16 (1991) 55.
- [14] D. Stauffer, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1985.
- [15] P.G. De Gennes, *Scaling properties in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [16] E. Chabert, Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice polymère, Thèse, Insa, Lyon, 2002.