



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*
Discipline ou spécialité : *Sciences et Génie des Matériaux*

Présentée et soutenue par *Delphine Carponcin*
Le *9 novembre 2012*

Titre : COMPOSITE HYBRIDE A MATRICE POLYMERE POUR L'AMORTISSEMENT DE VIBRATIONS PAR TRANSDUCTION-DISSIPATION LOCALE

JURY

<i>Dr Gérard Seytre</i>	<i>CNRS Université de Lyon 1</i>	<i>(Président du Jury)</i>
<i>Pr Christian Brosseau</i>	<i>Université de Bretagne Occidentale</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>Pr Lionel Petit</i>	<i>INSA de Lyon</i>	<i>(Rapporteur)</i>
<i>Pr Tiberio A. Ezquerro</i>	<i>CSIC-Madrid</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Pr Bertrand Raquet</i>	<i>INSA de Toulouse</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Dr Gwenaëlle Aridon</i>	<i>EADS Astrium</i>	<i>(Examineur)</i>
<i>Dr Eric Dantras</i>	<i>Université de Toulouse</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>
<i>Pr Colette Lacabanne</i>	<i>Université de Toulouse</i>	<i>(Directeur de thèse)</i>

Ecole doctorale : *Sciences de la Matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT/Physique des Polymères*
Directeur(s) de Thèse : *Dr Eric Dantras et Pr Colette Lacabanne*

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans l'équipe Physique des Polymères de l'institut CARNOT-CIRIMAT de l'Université de Toulouse III.

Je remercie Monsieur Gérard Seytre, Docteur à l'Université de Lyon 1, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse, qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect et de toute ma gratitude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Christian Brosseau, Professeur à l'Université de Bretagne Occidentale, pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en acceptant de l'examiner et de le juger.

J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Lionel Petit, Professeur à l'INSA de Lyon, qui a fait une lecture critique de ce mémoire en tant que rapporteur.

Que Monsieur Tiberio Ezquerra, Professeur au CSIC de Madrid, qui a bien voulu examiner ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens également à remercier Monsieur Bertrand Raquet, Professeur à l'INSA de Toulouse, pour avoir pris part à ce jury de thèse. Par son rôle d'enseignant, il m'a transmis le goût de la physique des matériaux.

J'adresse ici ma reconnaissance à Gwenaëlle Aridon, Docteur ingénieur à EADS Astrium, pour sa rigueur et ses compétences scientifiques accompagnées d'un soutien sans faille. Je remercie également Laurent Cadiergues, Ingénieur du CNES, d'avoir accompagné mes recherches et de les avoir éclairées de sa culture scientifique.

Mes vifs remerciements vont à Lydia Laffont, Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologies, et à Guilhem Michon, Docteur ingénieur chercheur à l'Institut Supérieur de l'Aéronautique et de l'Espace, qui ont suivi et soutenu ce travail par une collaboration fructueuse.

J'exprime toute ma reconnaissance au Professeur Colette Lacabanne et au Docteur Eric Dantras pour m'avoir accueillie au sein de l'équipe physique des polymères et d'avoir accepté de diriger cette thèse. Leur confiance, leur disponibilité ainsi que les discussions partagées se sont avérées d'une aide précieuse. Ils resteront des modèles scientifiques et je leur témoigne toute ma gratitude.

Merci à l'ensemble des membres du laboratoire, tout particulièrement à Jany Dandurand, Sébastien Racagel et Antoine Lonjon qui m'ont grandement aidé dans la réalisation de mes essais. Ils sont l'illustration parfaite qu'un travail en équipe est indispensable à l'avancée de la recherche scientifique. Je ne saurais oublier Nicolas et Simon, que je remercie sincèrement pour leur présence, leur gentillesse et leur intelligence qui ont agréablement agrémenté ce travail.

Je remercie enfin de tout cœur mes parents et mon frère qui m'ont toujours apporté un soutien majeur, notamment pour cette thèse qui s'est avérée être un excellent moment partagé avec eux.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	9
I. Amortissement de vibrations	9
1. Contrôle actif	9
2. Contrôle semi-actif	10
3. Contrôle passif.....	11
3. 1. Amortissement extrinsèque au matériau.....	11
3. 2. Amortissement intrinsèque au matériau	12
II. Composite piézoélectrique à matrice polymère	14
1. Piézoélectricité	14
1. 1. Définition de la piézoélectricité.....	14
1. 2. Coefficients piézoélectriques	15
1. 3. Matériaux piézoélectriques.....	16
2. Céramiques ferroélectriques.....	17
2. 1. Ferroélectricité	17
2. 2. Polarisation.....	17
2. 3. Cycle d'hystérésis et température de Curie	18
2. 4. Titanate Zirconate de Plomb	19
3. Composite ferroélectrique à matrice polymère	20
3. 1. Connectivité.....	20
3. 2. Propriétés électroactives.....	21
3. 3. Propriétés mécaniques.....	23
3. 4. Propriétés diélectriques	25
III. Composite conducteur à matrice polymère.....	25
1. Percolation électrique	26
1. 1. Phénoménologie.....	26
1. 2. Facteur de forme	26
2. Particules conductrices	27
3. Composite polymère/nanotubes de carbone	27
3. 1. Méthodes d'élaboration.....	27
3. 2. Nature et facteur de forme des particules	28

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	31
I. Matériaux	31
1. Polyamide 11	31
2. Nanotube de carbone et acide palmitique	32
3. Titanate Zirconate de Plomb	32
4. Composites à base polyamide 11	33
II. Caractérisation de la microstructure	33
1. Microscopie électronique à balayage	33
2. Microscopie électronique à transmission haute résolution	34
3. Diffraction de rayons X	34
III. Analyse calorimétrique diatherme	34
1. Principe	34
2. Calorimétrie diatherme active	34
3. Thermogramme du polyamide 11	35
4. Transition ferro-paraélectrique du Titanate Zirconate de Plomb	37
IV. Spectrométrie mécanique dynamique	37
1. Principe	37
2. Dispositif expérimental	38
3. Relaxations mécaniques du polyamide 11	39
V. Spectrométrie diélectrique dynamique	40
1. Principe	40
2. Mesure de la permittivité diélectrique	41
3. Phénomènes de relaxation dans le polyamide 11	42
3. 1. Mise en évidence des modes de relaxations diélectriques	42
3. 2. Analyse des phénomènes de relaxation	43
3. 3. Dépendance en température des temps de relaxation	44
VI. Etude des propriétés fonctionnelles	45
1. Essais mécaniques en traction	45
1. 1. Principe et dispositif expérimental	45
1. 2. Courbe contrainte-déformation du polyamide 11	46
2. Mesure de la conductivité électrique	47
3. Propriétés électroactives	48

3. 1. Protocole de polarisation	48
3. 2. Mesure de l'activité piézoélectrique	48
4. Essais vibratoires	49
CHAPITRE 3 : COMPOSITES CONDUCTEURS A MATRICE POLYAMIDE 11	53
I. Mise en œuvre des composites.....	53
1. Composites élaborés par voie solvant	53
2. Composites élaborés par extrusion.....	54
2. 1. Paramètres d'extrusion standards	54
2. 2. Influence des paramètres d'extrusion.....	55
2. 3. Optimisation des paramètres d'extrusion.....	58
2. 4. Influence d'une molécule amphiphile	60
II. Etude de la structure physique	61
1. Phase cristalline.....	61
2. Phase amorphe.....	62
III. Comportement mécanique	63
1. Comportement vitreux et caoutchoutique	63
2. Comportement viscoélastique	64
IV. Comportement électrique	66
1. Relaxations diélectriques dans les composites isolants.....	67
2. Evolution isotherme du module électrique : d'un comportement isolant à conducteur	69
V. Discussion	70
1. Facteur de forme apparent des charges conductrices.....	70
2. Incidence de la nature de la matrice polymère sur la valeur du seuil de percolation. 72	
3. Transport électronique.....	73
4. Corrélation entre seuil de percolation et température de transition vitreuse.....	74
5. Propriétés physiques des composites	76
CHAPITRE 4 : COMPOSITES PIEZOELECTRIQUES A MATRICE POLYAMIDE 11	77
I. Particules de Titanate Zirconate de Plomb	77
1. Structure cristalline	77
1. 1. Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution	77
1. 2. Diffraction des Rayons X.....	78
2. Permittivité diélectrique	80

3. Détermination de la température de Curie	81
3. 1. Diffraction des rayons X en température	81
3. 2. Cycle d'hystérésis	82
II. Propriétés physiques des composites	83
1. Dispersion des particules	83
2. Propriétés thermiques.....	84
3. Propriétés mécaniques.....	85
3. 1. Traction.....	85
3. 2. Relaxation mécanique dynamique	86
4. Relaxations diélectriques	89
4. 1. Modes γ et β_2	89
4. 2. Mode α	90
III. Propriétés ferroélectriques des composites	91
1. Permittivité diélectrique	91
1. 1. Influence de la taille des particules	91
1. 2. Influence du taux de charge	91
1. 3. Modélisation.....	92
2. Paramètres de polarisation	93
3. Coefficient piézoélectrique	95
3. 1. Influence de la taille et du taux de particules	95
3. 2. Influence de la matrice polymère.....	96
IV. Discussion	98
1. Propriétés mécaniques des composites.....	99
2. Performances électroactives.....	99
3. Rôle de la matrice polymère	101
4. Structure physique et mobilité moléculaire.....	101
CHAPITRE 5 : COMPOSITES POUR L'AMORTISSEMENT DE VIBRATIONS A MATRICE POLYAMIDE 11	103
I. Propriétés physiques des composites	103
1. Dispersion des particules	103
2. Structure physique	105
2. 1. Phase amorphe.....	105
2. 2. Phase cristalline	106

3. Propriétés électriques	107
3. 1. Conductivité électrique	107
3. 2. Permittivité diélectrique.....	107
4. Propriété piézoélectrique.....	108
II. Comportement mécanique des composites	111
1. Configuration échantillon massif	111
1. 1. Module mécanique conservatif G'	111
1. 2. Module mécanique dissipatif G''	112
1. 3. Facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$	113
2. Configuration assemblage sandwich.....	114
III. Comportement vibratoire.....	115
1. Configuration échantillon massif	116
1. 1. Influence de l'accélération imposée.....	116
1. 2. Influence de la polarisation	117
1. 3. Taux d'amortissement.....	117
2. Configuration assemblage sandwich.....	119
2. 1. Influence de la configuration.....	120
2. 2. Influence de la polarisation	121
IV. Discussion	122
1. Structure physique	122
2. Transport de charges et champ électrique local.....	122
2. 1. Seuil de percolation.....	122
2. 2. Permittivité diélectrique.....	124
3. Coefficient piézoélectrique	125
4. Transduction-dissipation	127
4. 1. Effet de la polarisation sur la relaxation mécanique principale	127
4. 2. Effet de la polarisation sur la réponse dynamique.....	132
CONCLUSION GENERALE	137
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	141
ANNEXES	151

Introduction générale

Les nouvelles problématiques technologiques du secteur spatial nécessitent des solutions de plus en plus innovantes dans le domaine des matériaux. Que ce soit en matière de dissipation de charges électriques ou de contrôle de vibrations, les progrès à apporter reposent sur le développement de matériaux fonctionnels. L'optimisation des propriétés macroscopiques par incorporation d'éléments submicroniques demeure un verrou scientifique qu'il convient de lever.

L'enjeu actuel est d'apporter des propriétés fonctionnelles à des matériaux polymères thermoplastiques structuraux. L'introduction de charges submicroniques pour conférer au polymère des propriétés de conduction électrique ou/et d'amortissement est un réel challenge. La maîtrise de la dispersion des particules dans la matrice polymère est un point essentiel puisqu'il s'agit de minimiser le taux de charge pour préserver les propriétés mécaniques du polymère.

Des solutions dites actives et passives existent pour l'amortissement de vibrations. Les solutions dites actives utilisent majoritairement des matériaux piézoélectriques. Parmi ces derniers, le titanate zirconate de plomb est reconnu pour ses très bonnes valeurs de couplage électro-mécanique à l'état massif. Parmi les solutions dites passives, il est courant d'utiliser des couches polymères viscoélastiques dont le cisaillement est exacerbé par une plaque rigide.

Parallèlement, de par leur facteur de forme et leur conductivité électrique intrinsèque élevés, les nanotubes de carbone présentent des avantages spécifiques pour l'élaboration de composites en vue de la dissipation de charges électriques.

L'élaboration de composites à base polymère de formulation complexe permet d'envisager des solutions passives innovantes en terme d'amortissement : apporter au polymère une fonction de transduction-dissipation par l'incorporation de deux types de particules submicroniques. La fonction de transduction sera assurée par des particules piézoélectriques et celle de dissipation par des particules conductrices. L'idée originale réside dans la dissipation locale des charges électriques créées par la conversion mécano-électrique. Le challenge inhérent à cette formulation est d'analyser l'influence de charges submicroniques sur la structure physique de la matrice polymère thermoplastique.

Pour valider ce concept, nous avons choisi un matériau composite hybride à matrice polymère thermoplastique semi-cristallin (polyamide 11) chargée en particules conductrices et piézoélectriques. Deux étapes préliminaires sont nécessaires : l'optimisation de la dispersion des charges conductrices dans la matrice polymère, et la maîtrise de la

transduction dans les composites polymère/particules ferroélectriques. Nous avons alors abordé l'incidence du couplage transduction-dissipation locale sur l'amortissement des composites à formulation complexe.

Ce mémoire est constitué de cinq chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art sur l'amortissement de vibrations, les matériaux ferroélectriques et les composites conducteurs électriques.

Les matériaux et les méthodes d'analyse employés lors de cette étude sont décrits dans le deuxième chapitre.

Le troisième chapitre est consacré à l'optimisation de la dispersion de nanotubes de carbone dans le polyamide 11. L'évolution de la structure physique, des propriétés mécaniques et des relaxations diélectriques de la matrice polymère avec la concentration en charges conductrices est également présentée.

L'étude de la microstructure des particules ferroélectriques ainsi que leur influence sur les propriétés thermique, mécanique, diélectrique et piézoélectrique de la matrice polymère sont exposées dans le quatrième chapitre.

L'élaboration de composites polymère/particules piézoélectriques/charges conductrices fait l'objet du dernier chapitre. L'effet de synergie entre particules ferroélectriques et conductrices sera mis en évidence. L'existence d'un phénomène de transduction-dissipation locale et sa contribution à l'amortissement dans les composites seront discutées.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

L'amortissement constitue un véritable enjeu scientifique et technologique dans un nombre croissant de domaines tels que l'automobile, l'aéronautique et le spatial. Il tend à limiter l'amplitude des vibrations d'une structure afin d'améliorer ou de fiabiliser ses performances.

Le contrôle de vibrations peut être actif, passif ou semi-actif. Le concept de contrôle actif consiste à bloquer la vibration en exerçant une vibration antagoniste créée artificiellement via une source extérieure. Mais cette performance a un coût puisqu'il faut fournir de l'énergie au système pour créer la vibration en opposition de phase. Par extension, un contrôle dit semi-actif a été proposé pour réduire l'énergie à fournir au système. Le contrôle passif ne nécessite pas d'apport extérieur d'énergie ; il englobe les techniques basées sur l'isolation vibratoire et sur l'amortissement.

L'utilisation simultanée d'éléments piézoélectriques (conversion mécanique-électrique) et d'éléments résistifs (dissipation électrique par effet Joule) a montré son efficacité pour l'amortissement passif de vibrations¹⁻³. Suivant cette idée, les travaux de recherche tendent à introduire ces fonctions de manière intrinsèque aux matériaux, ceci afin de produire un amortissement structural : des matériaux composites sont ainsi apparus depuis une vingtaine d'années. Il s'agit là du cœur de cette étude : augmenter le facteur d'amortissement d'une matrice polymère par l'établissement d'un phénomène de transduction-dissipation local.

I. Amortissement de vibrations

En préambule, il est nécessaire de définir les notions de contrôles actif, passif et semi-passif car elles sont sources d'inspiration pour le concept développé dans cette étude.

1. Contrôle actif

Le premier brevet de contrôle actif a été déposé par Lueg en 1936⁴. Il expose l'idée originale du contrôle actif du bruit. Celle-ci consiste à générer une onde interférant avec l'onde sonore ou vibratoire à amortir. L'onde créée doit se superposer avec celle de la perturbation ; pour cela, elle doit avoir la même amplitude et être en opposition de phase pour chacune des fréquences concernées. La figure 1 montre une des premières applications du contrôle actif de vibrations d'ondes sonores. Le bruit indésirable est détecté par le microphone de référence (M). Le signal obtenu est amplifié et envoyé en entrée d'un haut parleur (L). Pour que l'onde acoustique rayonnée s'oppose à l'onde incidente, la distance entre le microphone et le haut-parleur doit être optimisée.

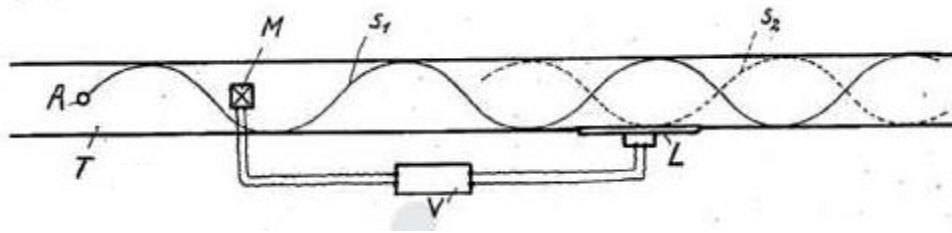


Figure 1 : Contrôle actif dans un conduit cylindrique. Brevet de Lueg⁴

Ainsi, de manière plus générale, le contrôle actif nécessite des capteurs situés sur la structure pour mesurer les excitations, des équipements électroniques pour traiter l'information et générer l'algorithme nécessaire, et, des actionneurs, généralement alimentés par une source extérieure pour produire la sollicitation requise sur la structure.

Ce type de contrôle nécessite un apport d'énergie extérieure. Même si le principe paraît simple, l'application est moins aisée de par le caractère imprévisible de l'apparition de la perturbation et la large gamme de fréquences à couvrir. L'ajustement en amplitude et en fréquence de la vibration à émettre se fait en temps réel à travers une loi de commande typique d'un système en boucle fermée.

Le contrôle actif a connu un nouvel essor avec l'avènement des céramiques piézoélectriques. Leurs principaux avantages sont un faible encombrement, un poids réduit et une bonne conversion électromécanique (cf. chapitre 1. II). Le caractère réversible de ce type de matériau permet un usage en tant qu'actionneur électromécanique et capteur de vibrations. Les céramiques piézoélectriques sont le plus souvent collées sur des structures minces^{5,6} et connectées à un circuit électronique, rendant possible l'atténuation de vibrations se propageant dans ce type de structure.

2. Contrôle semi-actif

Si le contrôle actif est défini comme une sollicitation externe s'adaptant à la réponse d'une structure, le contrôle semi-actif correspond à une variation des propriétés du système (raideur, amortissement) en temps réel. Il nécessite très peu ou pas d'énergie. La plupart des méthodes de contrôle semi-actif reposent sur un traitement de la tension électrique générée par les matériaux piézoélectriques.

Le principe du contrôle semi-actif est proche de celui du contrôle actif à la différence que l'élément piézoélectrique est toujours en circuit ouvert excepté à chaque extremum de la contrainte où il est court-circuité. Une méthode représentative de ce type de contrôle est celle nommée « Switch Synchronized Damping »⁷. La tension de l'élément piézoélectrique est inversée à des instants optimaux, notamment au maximum de la déformation de la structure à amortir. Le contrôle de la conversion énergétique dans l'élément piézoélectrique est réalisé via une commande nécessitant beaucoup moins d'énergie que dans le cas des systèmes actifs.

3. Contrôle passif

Le contrôle passif regroupe les techniques ne nécessitant pas d'énergie extérieure. Elles sont nombreuses et peuvent être classées dans deux grandes familles :

- l'isolation vibratoire : filtrage des vibrations via l'ajout en série d'un élément de faible raideur devant celle de la structure ;
- l'amortissement : dissipation généralement basée sur le frottement (sec, visqueux ou intrinsèque au matériau) mais également sur l'utilisation d'éléments piézoélectriques.

C'est la notion d'amortissement qui sera développée au cours de cette étude.

3. 1. Amortissement extrinsèque au matériau

Les techniques actuelles de contrôle passif intègrent des éléments piézoélectriques connectés à un circuit électrique pour la dissipation d'énergie^{2,3}. Ces éléments piézoélectriques se présentent généralement sous la forme de céramiques massives collées sur la surface de la structure à amortir. Il est à noter que des patches électroactifs de composites polymère/particules piézoélectriques⁸ peuvent être utilisés en tant que transducteur et actionneur quel que soit le type de contrôle de vibrations (actif, passif, semi-actif). Le couplage électromécanique de ce type de composite est inférieur à celui d'une céramique piézoélectrique mais permet d'accéder à des déformations supérieures.

Lorsque la structure est soumise à une sollicitation extérieure, les déformations résultantes provoquent l'apparition d'un potentiel électrique V aux bornes de l'élément piézoélectrique. Celui-ci étant connecté à une impédance Z (figure 2), un courant électrique I apparaît dans le circuit. La majeure partie de l'énergie électrique est dissipée par effet Joule.

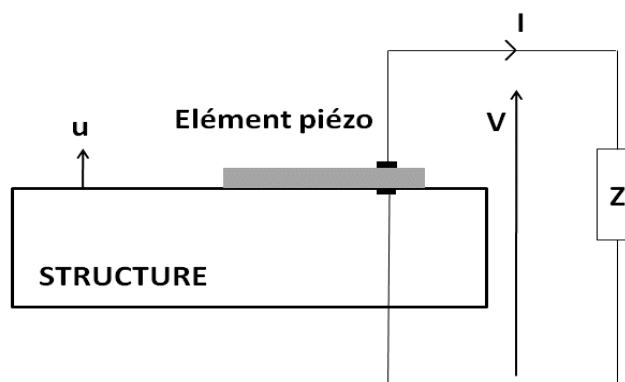


Figure 2 : Principe du contrôle passif à base d'éléments piézoélectriques

Le but de ce montage étant de dissiper le maximum d'énergie dans la résistance électrique, l'impédance du circuit doit être dimensionnée pour s'adapter à l'ordre de grandeur de l'intensité délivrée par la conversion électromécanique. Le circuit résistif ainsi réalisé a la

même influence qu'une couche viscoélastique sur l'amortissement de la structure : une faible atténuation sur une large bande de fréquence.

3. 2. Amortissement intrinsèque au matériau

a- Amortissement structural

Une grande variété de matériaux soumis à des contraintes cycliques dans leur domaine d'élasticité présente des relations contrainte-déformation caractérisées par des boucles d'hystérésis. L'énergie dissipée par cycle correspond à l'aire de la boucle. Ce type d'amortissement est principalement caractérisé par sa dépendance à l'amplitude de la déformation. Par contre, la fréquence de sollicitation n'a aucune influence sur la quantité d'énergie dissipée. Dans les matériaux métalliques par exemple, les défauts tels que les dislocations⁹, les joints de grains¹⁰, les atomes interstitiels¹¹ contribuent à l'amortissement structural. En effet, ces modifications localisées de la structure cristalline interfèrent avec la propagation de la déformation. Zhang¹² a montré que la capacité d'amortissement de composites à matrice métallique augmente avec la densité de dislocation.

b- Phénomène de stick-slip

Le frottement sec, apparaît lorsque deux éléments métalliques d'une structure se déplacent l'un par rapport à l'autre. Il se caractérise par une courbe d'hystérésis rectangulaire. Dans le cas de matériaux hétérogènes, tels que les composites, ce type d'amortissement est considéré comme intrinsèque au matériau puisqu'il apparaît aux interfaces matrice-renfort. Aux surfaces de contact, des liaisons électrostatiques s'établissent. Simultanément, les aspérités de chaque élément rentrent en contact lors de la mise en mouvement et dissipent de l'énergie sous forme de chaleur. La compétition des mécanismes d'adhérence et de glissement donne lieu au phénomène désigné dans la littérature par « stick-slip ». Plusieurs auteurs décrivent ce phénomène dans les composites à matrice polymère chargés en nanotube de carbone^{13,14}. Des mécanismes de dissipation d'énergie mécanique apparaissent aux interfaces polymère/NTC et NTC/NTC au-delà d'une certaine amplitude de déformation. Ils augmentent avec la fraction volumique de particules i.e. avec la surface spécifique de contact^{15,16}.

c- Viscoélasticité

Lorsqu'un système parfaitement élastique est déformé ponctuellement, il oscille autour de sa position d'équilibre. L'énergie cinétique se transforme en énergie potentielle : ce système non amorti est représenté par un ressort (loi de Hooke). Dans un matériau purement visqueux, l'énergie cinétique est dissipée ; ce comportement est schématisé par

un piston plongé dans un fluide visqueux (loi de Newton), communément appelé amortisseur. La viscoélasticité est une association de ces deux phénomènes. Deux modèles simples décrivent le comportement viscoélastique linéaire d'un matériau : pour le comportement sous contrainte, le modèle de Kelvin-Voigt¹⁷ et pour le comportement sous déformation, le modèle de Maxwell¹⁸.

L'incorporation de matériaux tel que les élastomères¹⁹ permettent d'augmenter le coefficient d'amortissement de certaines structures. Leur propriété d'amortissement est due à leur viscoélasticité²⁰. Contrairement à l'amortissement structural et au frottement sec, la viscoélasticité dépend de la fréquence de sollicitation du matériau. Quand la fréquence augmente, le matériau se rigidifie (augmentation du module mécanique)²¹, et le facteur d'amortisseur diminue légèrement. La dissipation viscoélastique se caractérise par une courbe d'hystérésis de forme ovale.

d- Transduction et dissipation locale

Des matériaux composites originaux ont montré leur capacité d'amortissement : alliage à mémoire de forme²², matériaux d'âme à fibres enchevêtrées²³ ou composite magnétostrictif²⁴. Parmi ces exemples, un autre type de composite est apparu depuis une dizaine d'années : il reprend le concept d'amortissement passif externe au matériau présenté plus haut (élément piézoélectrique couplé à un élément résistif), à la différence qu'il est intrinsèque à la structure. Les polymères, par leur ductilité et leur mise en forme aisée, constituent des matrices pertinentes pour recevoir la fonction transduction et dissipation par incorporation de particules piézoélectriques et conductrices. Lorsque le matériau subit une déformation, l'énergie mécanique est transmise à la maille cristalline des particules piézoélectriques qui se déforme, engendrant la création d'un potentiel électrique à leur surface. Afin de s'affranchir d'un circuit électrique extérieur au matériau, la présence de particules conductrices permet une dissipation locale de l'énergie électrique.

Ce principe présente l'avantage de pouvoir augmenter la capacité amortissante de n'importe quel polymère (thermodurcissable, thermoplastique amorphe et semi-cristallin). Ainsi, il devient possible d'obtenir des éléments structuraux capables de dissiper intrinsèquement les vibrations mécaniques. Les polymères thermoplastiques thermostables possédant de très bonnes propriétés mécaniques (groupe des Poly(ArylEtherCétone)s, tel que le PEEK) représentent des candidats idéaux au support du phénomène de transduction-dissipation.

Un premier brevet a été déposé en 1991²⁵ sur l'inclusion de particules conductrices (poudre graphite) dans un polymère intrinsèquement piézoélectrique pour la mise en œuvre d'un revêtement anéchoïque. Tanimoto²⁶ a élaboré un composite formé de plusieurs couches de résine/fibres de carbone entre lesquelles des particules de PZT ont été dispersées. Lorsque le matériau subit une déformation, les particules piézoélectriques développent des charges électriques qui sont dissipées sous forme de chaleur à travers les fibres de carbone. L'introduction de particules piézoélectriques dans ce type de matériaux a

permis de multiplier le facteur d'amortissement par quatre. Plus récemment, des composites hybrides polymère/particules piézoélectriques/particules conductrices^{27,28} ont été proposés mais leurs performances en amortissement ne sont pas significatives.

S'inspirant des techniques de contrôle passif, l'objectif de cette étude est d'élaborer un composite aux propriétés amortissantes en combinant les effets de transduction et de dissipation locale. Pour appréhender au mieux la synergie de ces deux effets au sein d'une matrice polymère, il est nécessaire de maîtriser les phénomènes de piézoélectricité et de conduction électrique découlant de l'introduction de particules fonctionnalisantes appropriées.

II. Composite piézoélectrique à matrice polymère

Chronologiquement, Pierre et Jacques Curie sont les premiers à montrer l'effet piézoélectrique direct en 1880²⁹. Des céramiques piézoélectriques, telles que le titanate de barium (BaTiO_3), apparaissent dès 1944 ouvrant la voie à des céramiques plus performantes. B. Jaffe s'intéresse au titanate zirconate de plomb ($\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$, plus communément appelé PZT) et à ses propriétés électromécaniques élevées pour des proportions stœchiométriques particulières³⁰. Furukawa a proposé le premier composite électroactif à matrice polymère chargé de particules céramiques microniques (polyepoxy/PZT) en 1976³¹. En parallèle, la ferroélectricité de certains polymères a été mise en évidence³².

1. Piézoélectricité

1. 1. Définition de la piézoélectricité

La piézoélectricité se développe dans des matériaux tels que les cristaux, certains polymères semi-cristallins et des céramiques piézoélectriques. Ce phénomène physique correspond à l'apparition d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique extérieure. Il s'agit d'un couplage électromécanique où la polarisation est proportionnelle à la contrainte mécanique appliquée (jusqu'à un certain niveau). L'effet piézoélectrique est dit direct. Ce phénomène est réversible : lorsque le matériau est soumis à un champ électrique extérieur, il se déforme (effet piézoélectrique inverse). La figure 3 schématise ces deux effets.

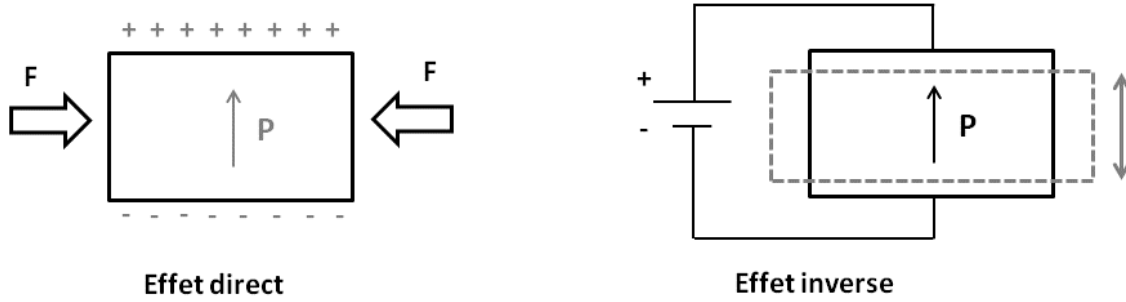


Figure 3 : L'effet piézoélectrique direct et inverse

1. 2. Coefficients piézoélectriques

Une variation de la polarisation macroscopique ΔP lors de l'application d'une contrainte $\Delta\sigma$ sur l'échantillon caractérise l'effet piézoélectrique. Dans un système d'axes orthogonaux (figure 4), la polarisation et la contrainte sont liées en notation matricielle par un tenseur de rang 2 appelé tenseur piézoélectrique d_{ij} :

$$\Delta P_i = d_{ij} \cdot \Delta\sigma_j \quad (1)$$

avec $i=1, 2, 3$ et $j=1, 2, 3, 4, 5, 6$ correspondant respectivement à l'axe de polarisation et d'application de la contrainte comme indiqué sur la figure 4.

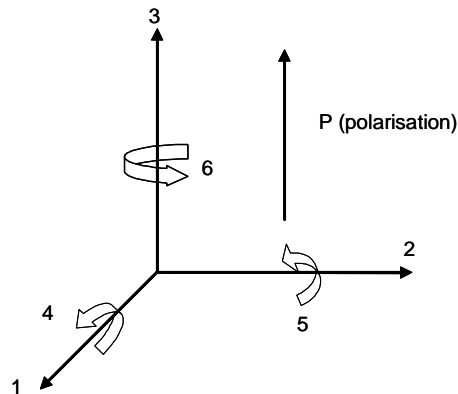


Figure 4 : Définition des directions dans un milieu piézoélectrique

Le coefficient piézoélectrique d_{33} représente le coefficient mesuré par application d'une contrainte dans la direction de polarisation de l'échantillon. L'expression générale du coefficient piézoélectrique d est le suivant :

$$d_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_j} \right)_V - P_i \frac{d \ln V}{d \sigma_j} \quad (2)$$

Cette expression est composée de deux termes. Le premier est appelé effet piézoélectrique primaire. Il est dû à la variation de la polarisation sous une contrainte mécanique. Le second est dit secondaire : il s'oppose au premier et est lié à un effet de volume dans lequel la polarisation varie sous l'effet d'une contraction-dilatation du matériau.

1. 3. Matériaux piézoélectriques

Dans les solides cristallins, la piézoélectricité est due à une déformation de la maille cristalline. En l'absence de contrainte extérieure, le barycentre des charges positives et des charges négatives est confondu. Lorsque le solide est soumis à une déformation, les barycentres des deux types de charge ne s'annulent plus. Un dipôle électrique se crée et se traduit macroscopiquement par l'apparition d'une polarisation. Pour être piézoélectrique, la structure cristalline doit être nécessairement non centro-symétrique.

Les matériaux piézoélectriques peuvent se regrouper en trois catégories principales :

- les cristaux, dont le plus connu est le quartz, ont permis de mettre en évidence le phénomène de piézoélectricité. Les monocristaux (par exemple le PZN-PT pour Lead Zinc Niobate-Lead Titanate et PMN-PT pour Lead Magnesium Niobate-Lead Titanate³³) possèdent des propriétés piézoélectriques élevées mais restent difficiles à mettre en œuvre et sont très coûteux.

- certains polymères semi-cristallins, tels que le PVDF³², le PVDF-TrFE³⁴, les polyamides impairs³⁵ possèdent des propriétés de piézoélectricité. Elles proviennent de la présence de dipôles intrinsèques au polymère. La piézoélectricité dans ce type de polymère est majoritairement due à l'effet de volume (contraction-dilatation). Les propriétés piézoélectriques sont très fortement liées à la présence des zones cristallines. Afin d'améliorer leur couplage électromécanique, des procédés de traitement thermique et d'étirement mécanique permettent d'augmenter le taux de cristallinité ou de donner une orientation préférentielle aux cristallites. Ce type de matériau est adapté pour des applications requérant ductilité et faible densité. Cependant, la polarisation de ces polymères nécessite des forts champs électriques ce qui reste une contrainte dans le milieu industriel.

- les céramiques sont des matériaux piézoélectriques à fort couplage électromécanique et haute densité. La propriété de piézoélectricité est liée à la structure cristalline des céramiques. La maille cristalline possède un dipôle permanent qui confère à ces matériaux des valeurs de permittivité diélectrique élevées. Les céramiques piézoélectriques les plus connues sont le titanate de baryum (BaTiO₃) et le titanate zirconate

de plomb (PZT), qui restent les plus intéressantes au niveau industriel de par leur très bon coefficient électromécanique et l'offre variée des procédés de fabrication. Ces derniers (procédé sol-gel, synthèse hydrothermale, calcination, ...) permettent de modifier les propriétés diélectrique, mécanique et piézoélectrique en fonction de l'application visée.

Les propriétés des différents matériaux piézoélectriques sont regroupées dans le tableau 1.

	Quartz	LiNbO ₃	PVDF	BaTiO ₃	PZT
Masse volumique (g.cm⁻³)	2,65	4,64	1,76	5,7	7,5
Permittivité diélectrique relative ϵ_R	4,5	40	12	1250-10000	500-6000
Coefficient piézoélectrique d_{33} (pC.N⁻¹)	2,3	15	-20	110	600
Température de Curie (°C)	573	1210	180	130	350

Tableau 1 : Constantes physiques de matériaux piézoélectriques

2. Céramiques ferroélectriques

2. 1. Ferroélectricité

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont non centro symétriques (condition *sine qua none* à la piézoélectricité) parmi lesquelles 20 sont effectivement piézoélectriques. Dans ces dernières, 10 présentent une polarisation spontanée en l'absence de champ extérieur : elles sont ferroélectriques.

2. 2. Polarisation

Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grain. Pour des raisons énergétiques, ses grains sont divisés en plusieurs domaines au sein desquels les dipôles sont tous orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes dues à l'organisation du réseau cristallin et sont séparés par une frontière appelée « paroi de domaine »³⁶. La polarisation spontanée des différents domaines est orientée aléatoirement, induisant une polarisation rémanente macroscopique nulle.

Une étape de polarisation est nécessaire afin d'observer un effet piézoélectrique macroscopique du matériau. L'application d'un champ électrique intense aux bornes d'un matériau ferroélectrique oriente les dipôles dans la même direction ; il s'agit d'une étape inévitable pour observer un effet piézoélectrique macroscopique (direct ou inverse) conséquent. La figure 5 schématise la réorientation des dipôles permanents des domaines ferroélectriques suivant la direction d'application du champ électrique, créant ainsi une polarisation macroscopique.

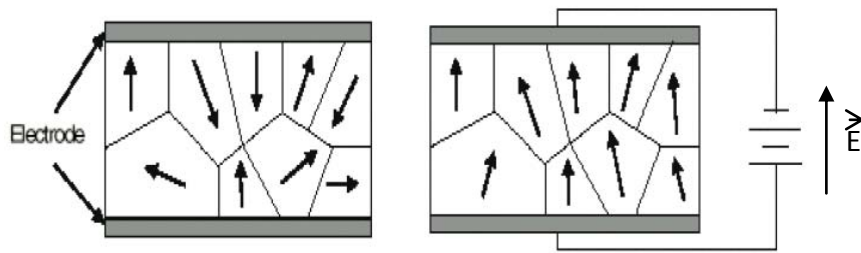


Figure 5 : Orientation des domaines ferroélectriques suivant la direction de l'application du champ électrique

2. 3. Cycle d'hystérésis et température de Curie

La distribution de l'orientation des dipôles avant l'application d'un champ électrique explique l'apparition d'un gradient dans les valeurs de polarisation. Cela se traduit par un cycle d'hystérésis dans le tracé de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué (figure 6). La polarisation spontanée P_s est la polarisation du matériau à très haute valeur de champ ; il s'agit de la valeur maximale de polarisation que le matériau peut atteindre (maximum de dipôles orientés). La polarisation rémanente P_r est la valeur de polarisation à champ nul. Enfin, le champ coercitif E_c est le champ qu'il faut appliquer pour annuler la polarisation.

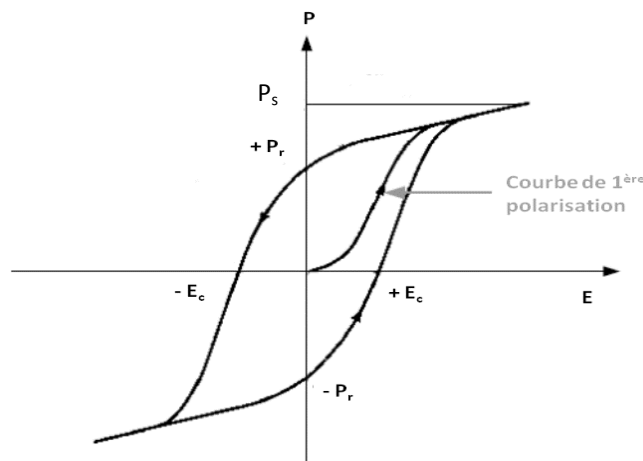


Figure 6 : Cycle d'hystérésis $P=f(E)$ d'une céramique ferroélectrique

Le cycle d'hystérésis disparaît lorsque la température de Curie (T_c) est atteinte : le matériau est dans une phase paraélectrique. La transition de phase ferroélectrique - paraélectrique peut être de deux natures différentes : une transition ordre - désordre ou une transition displacive. La première transition a lieu quand les dipôles n'ont aucune orientation privilégiée dans la phase paraélectrique. La transition displacive concerne des structures

cristallines symétriques sans moment dipolaire permanent qui acquièrent une structure ferroélectrique au passage de la température de Curie.

2. 4. Titanate Zirconate de Plomb

a- Structure cristalline pérovskite

Les Titanates Zirconates de Plomb (PZT) sont formés de solutions solides de zirconate de plomb $PbZrO_3$ et de titanate de plomb $PbTiO_3$. Le PZT possède une structure cristalline pérovskite, de formule chimique générale ABO_3 . Dans sa forme cristalline la plus simple (maille cubique, figure 7), les cations Ti^{4+} et Zr^{4+} sont situés au centre de la maille, les cations Pb^{2+} aux sommets et les ions d'oxygène au centre des faces du cube.

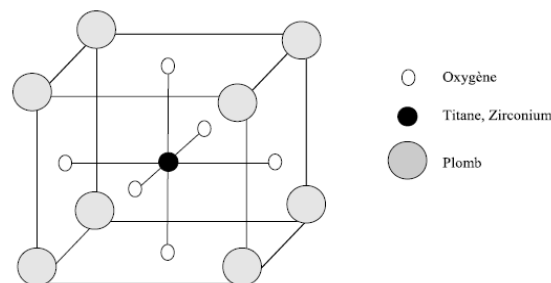


Figure 7 : Maille cubique de PZT

b- Diagramme de phase

Le diagramme de phase du PZT est présenté figure 8. Au-dessus de la température de Curie, T_c , le PZT adopte une structure cubique qui est paraélectrique. La transition de phase ferro-paraélectrique est displacive. En dessous de T_c , la structure pérovskite est ferroélectrique. Plus particulièrement, les compositions riches en titane adoptent une symétrie quadratique. Les compositions riches en zirconium présentent des changements de symétrie plus complexes, mais le plus fréquemment la structure de ces compositions est rhomboédrique³⁰. Pour ces deux symétries, la maille cristalline acquiert un moment dipolaire permanent, c'est-à-dire une polarisation électrique spontanée.

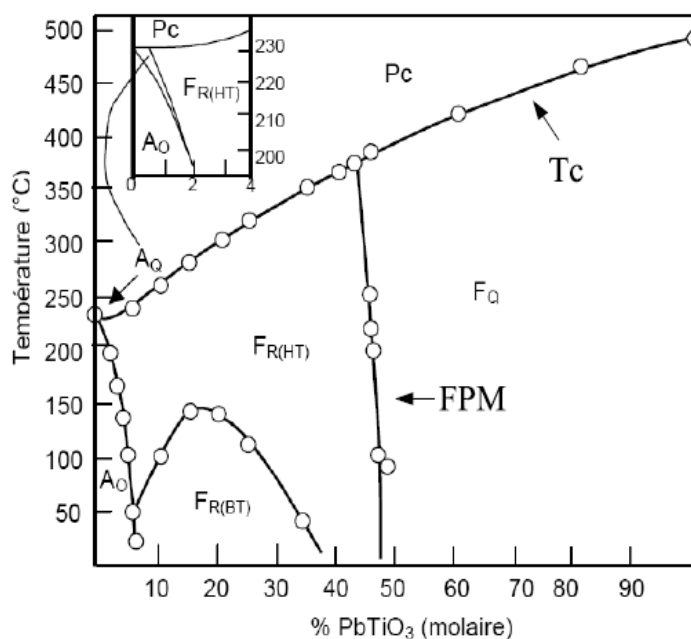


Figure 8 : Diagramme de phase des solutions solides PZT (Jaffe³⁷)

c- Frontière de phase morphotropique

Pour des compositions de PZT proches de 48 % en PbTiO_3 , une frontière sépare les phases rhomboédrique et quadratique : la frontière de phase morphotropique (FPM) (figure 8). Dans cette zone, le couplage électromécanique, la permittivité diélectrique et la polarisation à saturation passent par un maximum. Les avis divergent quant à l'origine de ces très bonnes propriétés ferroélectriques. Soares^{38,39} montre que les phases rhomboédrique et quadratique coexistent et sont distribuées statistiquement dans un même grain. Ceci est rendu possible par des paramètres de maille très proches. Les distorsions de maille sont faibles et le changement de direction de polarisation est rendu possible à plus faible énergie. Cette forte activité piézoélectrique peut également être attribuée à la combinaison des directions de polarisation de chaque phase, élevant à 14 le nombre de directions de polarisation accessibles par les dipôles dans la FPM⁴⁰. Enfin, certains auteurs proposent l'apparition d'une structure cristalline différente dans la zone morphotropique : une phase monoclinique aux propriétés ferroélectriques importantes^{41,42}.

3. Composite ferroélectrique à matrice polymère

3.1. Connectivité

La connectivité dépend de l'organisation spatiale de chaque phase constitutive du matériau composite. Un changement de connectivité entraîne des modifications majeures des propriétés physiques des composites.

Dans le cas de systèmes bi-phasiques, la nature de la connectivité est représentée par deux nombres (le premier pour la céramique, le second pour la matrice). Ils indiquent le nombre de directions connectées par la phase considérée. Il existe dix combinaisons possibles de connectivité, répertoriées par Newnham⁴³ et présentées sur la figure 9.

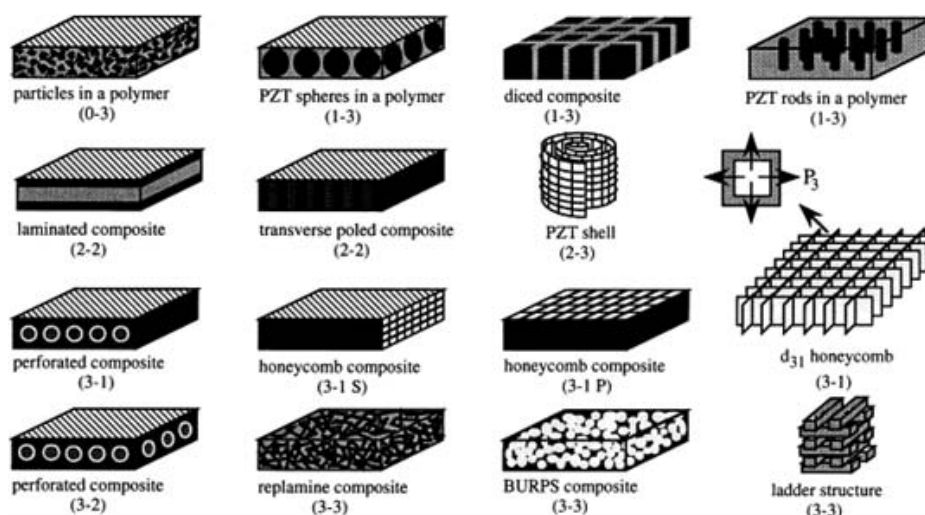


Figure 9 : Connectivités de composites céramique/polymère

3. 2. Propriétés électroactives

a- Composite polymère/PZT

L'originalité dans la réalisation de composites polymère/PZT est l'association d'un polymère ductile à faible densité et d'une céramique PZT avec un fort couplage électromécanique. Les premiers composites polymère/PZT ont été réalisés par Furukawa en 1976³¹. Il a introduit des particules sphériques piézoélectriques de PZT (de diamètre 1,5 μm) dans une matrice polyepoxy. Il rapporte que les conditions de polarisation ont une influence sur la valeur finale du coefficient de couplage électromécanique du composite. Trois ans plus tard, il introduit des particules de PZT dans des matrices polymères thermoplastiques⁴⁴. Dans le cas de la matrice de polyfluorure de vinylidène (PVF), le coefficient d_{33} obtenu est négatif. Il montre ainsi que les coefficients d_{33} du polymère électroactif et des particules piézoélectriques sont de signes opposés. Il constate également que la valeur du coefficient de couplage électromécanique augmente suivant la température de polarisation et plus particulièrement dans une gamme de température où apparaît une relaxation diélectrique (augmentation de la permittivité diélectrique). Cette première observation met en évidence l'importance de l'adaptation des permittivités diélectriques de la matrice et des particules dans le protocole de polarisation des composites.

Durant la dernière décennie, de nombreux auteurs ont introduit des particules de PZT dans différentes matrices polymères. Le tableau 2 décrit la matrice polymère, le

diamètre des particules de PZT, la concentration en particules et le coefficient piézoélectrique d_{33} obtenu.

Polymère	Diamètre (μm)	% volumique	d_{33} (pC.N^{-1})	Année-Référence
PVDF	-	21	-4	1979 ⁴⁴
PU	4	60	25	1989 ⁴⁵
PU	3-10	50	10	2002 ⁴⁶
PVC	3-10	30	6	2006 ⁴⁷
PE	400-800	60	14-26	2008 ⁴⁸
Poly(3-hydroxybutyrate)	2	30	3	2009 ⁴⁹
PA11	50-100	30-60	6-30	2009 ⁵⁰
PA11	3	40	6	2010 ⁵¹

Tableau 2 : Valeurs du coefficient piézoélectrique d_{33} de composites polymère/PZT

Dès que la concentration en particules ferroélectriques est supérieure à celle du polymère, le coefficient piézoélectrique est presque trois fois supérieur aux coefficients observés pour de faibles taux de charge. C'est un parfait exemple d'un changement de connectivité : les composites passent d'une connectivité (0-3) à une connectivité (3-3) pour des concentrations en particules élevées.

b- Paramètres de polarisation

Trois paramètres gouvernent la polarisation des composites ferroélectriques :

- la température de polarisation joue sur la phase organique et inorganique. Concernant la phase organique, Capsal⁵² a montré que le coefficient piézoélectrique est maximum quand la température de polarisation est supérieure à la température de transition vitreuse du polymère. Au-dessus de cette température, le polymère est dans un état pseudo-liquide et sa permittivité diélectrique augmente. L'adaptation de permittivité entre polymère et particules céramiques est favorisée. La température de polarisation influe également sur la phase inorganique. Le cycle d'hystérésis d'une céramique de PZT est réduit quand la température de polarisation s'approche de la température de Curie⁵³. L'agitation thermique rend plus difficile l'alignement des dipôles sous un champ électrique, la polarisation rémanente et le champ coercitif diminuent.

- pour polariser efficacement les particules d'un composite à matrice polymère, le champ électrique appliqué doit être supérieur au champ coercitif de la céramique, afin que les premiers dipôles s'orientent. Au-delà d'un certain champ appliqué (entre 5 et 10 kV.mm^{-1} pour des céramiques de PZT^{30,54}), la majorité des dipôles est orientée.

- le temps de polarisation est le troisième paramètre de polarisation. Merz⁵⁵ et Fatuzzo⁵⁶ décrivent le temps de polarisation d'une céramique comme dépendant du temps nécessaire à la nucléation des domaines ferroélectriques, du mouvement des domaines et de la mobilité des parois de ces domaines.

c- Particules conductrices

L'introduction de particules conductrices dans des composites ferroélectriques à matrice polymère permet d'augmenter leurs propriétés électroactives^{46-48,57}. Dans ce type de composites, les particules ferroélectriques doivent être polarisées avant leur incorporation dans le polymère. Il est possible de polariser les composites après leur élaboration si la concentration en particules conductrices est inférieure au seuil de percolation. Dans ce cas, la permittivité diélectrique et le coefficient piézoélectrique d_{33} augmentent tandis qu'une diminution du champ coercitif a été observée avec la concentration de particules conductrices : ces dernières ont une action sur le champ électrique local.

3. 3. Propriétés mécaniques

De nombreux travaux ont montré l'influence de l'incorporation de particules sphériques sur les propriétés mécaniques d'une matrice polymère. L'augmentation de la concentration en particules se traduit principalement par une augmentation du module de Young et une diminution de l'allongement à la rupture⁵⁸⁻⁶¹.

Mori et Tanaka⁶² ont modélisé le comportement mécanique de composites polymère/particules sphériques par un système bi-phasique. Dans ce modèle, l'interface entre les deux phases est négligée et le module mécanique est indépendant de la taille des particules.

Odegard⁶³ propose un modèle plus complexe qui intègre l'influence de l'interface polymère/particule (modèle de l'interface effective). Il montre qu'à l'interface, la structure moléculaire du polymère est modifiée et que la taille des particules a une influence sur les propriétés mécaniques jusqu'à un diamètre d'environ 0,5 μm . Pour un volume d'interface non négligeable devant celui de la particule, l'arrangement moléculaire à l'interface atténue le transfert de charge. Au-delà d'une certaine taille de particule, cette interface devient infime et les contraintes mécaniques sont directement transmises au polymère : la taille des particules n'a plus d'influence.

Capsal⁶⁴ a montré expérimentalement l'influence de la taille des particules sur les propriétés mécaniques de composites polyamide 11/BaTiO₃ (figure 10). Pour une même concentration en particules, le module de cisaillement sur le plateau vitreux augmente avec la taille des particules. Sur le plateau caoutchoutique, la mobilité moléculaire réduit l'influence de l'interface polymère/matrice. Il a également mis en évidence un élargissement du pic de la relaxation associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse observée sur la partie dissipative du module mécanique. L'aire sous la courbe du pic augmente avec la concentration en particules, montrant que la présence des particules apporte une composante dissipative supplémentaire à la viscoélasticité du polymère.

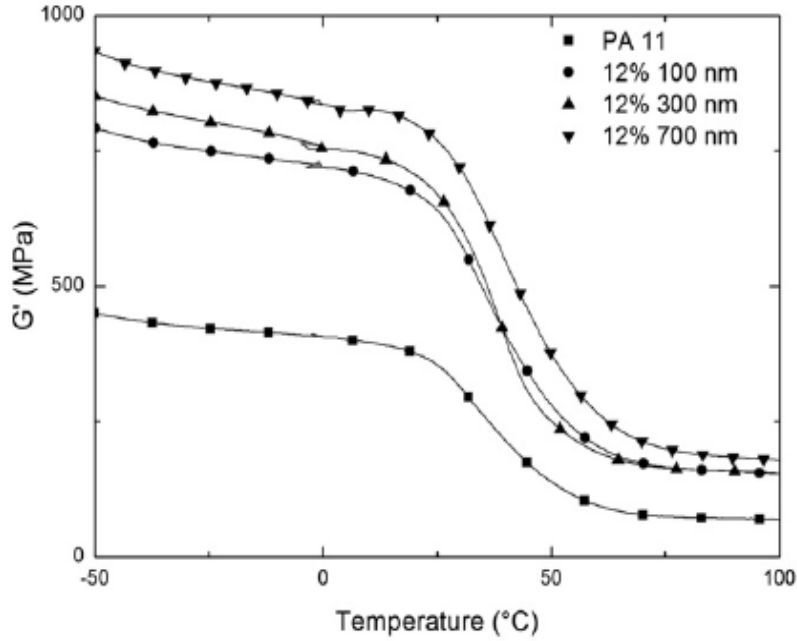


Figure 10 : Evolution de la partie conservatrice du module mécanique de cisaillement de composites polyamide 11/BaTiO₃ en fonction de la température et de la taille des particules⁶⁴

Plusieurs modèles ont été proposés pour prédire le comportement mécanique de composites dans lesquels les renforts sont de géométrie sphérique. Le premier est simple, il s'agit de la loi des mélanges. Le module de cisaillement du composite est égal à la somme des modules mécaniques de chaque constituant pondérés par leur fraction volumique. Dans le modèle de Kerner⁶⁵, les particules sphériques sans interaction sont dispersées aléatoirement dans une matrice. L'expression du module de cisaillement est donnée par :

$$G_c = G_m \left(\frac{\frac{\phi G_p}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_p} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}}{\frac{\phi G_m}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_p} + \frac{(1-\phi)}{15(1-\nu_m)}} \right) \quad (3)$$

Avec G_c , G_p et G_m respectivement le module de cisaillement du composite, des particules et de la matrice, ϕ la fraction volumique de particules et ν_m le coefficient de Poisson de la matrice.

Hashin et Shtrikman⁶⁶ ont complété le modèle de Kerner en encadrant la valeur du module mécanique des composites par deux bornes. Pour la borne inférieure, la matrice est le constituant de plus faible module mécanique ; pour la borne supérieure, la matrice est le constituant de plus fort module mécanique.

3. 4. Propriétés diélectriques

Dans les composites ferroélectriques, l'ordre de grandeur de la permittivité diélectrique du composite est imposée par celle de la céramique ferroélectrique. Cependant, la permittivité diélectrique de la matrice influe également sur la valeur finale de celle du composite. A concentration égale de particules ferroélectriques, la permittivité diélectrique du composite augmente en même temps que la permittivité de la matrice⁶⁷.

Les relations entre les permittivités diélectriques des phases constitutives et du composite sont correctement décrites par des lois de mélange pour de faibles taux de charge et des particules sphériques. L'amélioration de ces modèles porte sur la prise en compte de fortes concentrations, des interactions polaires entre les différentes phases, les écarts importants entre les valeurs de permittivité des phases constitutives, le facteur de forme des inclusions ainsi que leur état de dispersion dans la matrice.

Néanmoins, les lois de mélange les plus connues restent de la théorie de Maxwell-Garnett⁶⁸, et celle du modèle de l'approximation du milieu effectif (EMA), connue sous le nom de la théorie de Bruggeman⁶⁹. La théorie de Bruggeman, contrairement à celle de Maxwell-Garnett, décrit la permittivité diélectrique du milieu dans lequel sont dispersées les inclusions sphériques, comme égale à la permittivité du composite. Dans ce cas, la permittivité du composite ou permittivité effective du mélange ϵ_{eff} peut être déterminée par la relation suivante :

$$(1-\phi) \frac{\epsilon_m - \epsilon_{eff}}{\epsilon_m + 2\epsilon_{eff}} + \phi \frac{\epsilon_c - \epsilon_{eff}}{\epsilon_c + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (4)$$

III. Composite conducteur à matrice polymère

Les premiers composites conducteurs à matrice polymère sont apparus dans les années 1970. Dans un premier temps, des particules conductrices métalliques (Ag, Au, Ni, ...) ont été incorporées dans une matrice polymère (application aux colles conductrices⁷⁰). Afin de réduire la densité des composites, le noir de carbone⁷¹ et des polymères conducteurs (tel que le polypyrrole⁷²) ont remplacé les charges métalliques dans des applications nécessitant des niveaux de conductivité moindres. Cependant, le taux important de particules à introduire dans le polymère pour le rendre conducteur (autour de 20 % en volume) affaiblit de manière conséquente les propriétés mécaniques de la matrice. De par leur structure tubulaire et leur très haut facteur de forme (rapport de la longueur sur le diamètre), les nanotubes de carbone, découverts en 1991 par Iijima⁷³, ouvrent de nouvelles perspectives. En effet, leur introduction dans une matrice polymère a récemment permis d'atteindre des niveaux de conductivité satisfaisants pour la dissipation des charges électriques avec des concentrations de particules très faibles (0,04 % en volume dans une matrice polyepoxy⁷⁴).

1. Percolation électrique

1. 1. Phénoménologie

Le phénomène de percolation traduit un changement de comportement critique en réponse à une variation d'un paramètre extérieur. Dans le cas des composites conducteurs, type polymère/particules conductrices, le phénomène de percolation électrique correspond à la transition entre un comportement isolant et un comportement conducteur. Le composite acquiert brusquement la propriété de conduction électrique au-delà d'une certaine concentration en particules conductrices (seuil de percolation). Cette concentration critique, p_c , correspond à la quantité de particules nécessaire à la formation d'un amas infini conducteur.

Kirkpatrick⁷⁵ puis Stauffer⁷⁶ ont décrit ce phénomène physique par une loi de puissance de la conductivité électrique des particules au-dessus du seuil de percolation :

$$\sigma = \sigma_0 (p - p_c)^t \quad (5)$$

σ correspond à la conductivité du composite, σ_0 à la conductivité des particules conductrices, p à la fraction volumique des particules, p_c à sa valeur au seuil de percolation et t à l'exposant critique universel dépendant de la dimensionnalité du système ($t=1,1-1,3$ pour un système à deux dimensions et $t=1,6-2$ pour un système à trois dimensions).

1. 2. Facteur de forme

Balberg a montré l'influence de la géométrie des particules sur la valeur du seuil de percolation⁷⁷. Il a complété ces résultats par une relation entre la valeur de la fraction volumique de charges conductrices au seuil de percolation, p_c , et le facteur de forme de ces particules⁷⁸. Dans le cas de bâtonnets rigides orientés aléatoirement dans un milieu tridimensionnel, le produit de ces deux grandeurs est égal à une constante (1,6). La valeur du seuil de percolation est donc directement liée au facteur de forme des particules.

L'introduction de particules conductrices rigidifie et fragilise la matrice polymère. De ce fait, l'objectif est d'atteindre la propriété de conduction en incorporant le minimum de particules conductrices dans le polymère. Un facteur de forme élevé permet de réduire la valeur du seuil de percolation et ne peut être profitable que si la dispersion des particules est optimisée. En effet, pour décrire au mieux le modèle théorique de Balberg, le facteur de forme apparent (ce terme est employé dans le cas de particules agrégées) doit être le plus proche du facteur de forme d'une particule individuelle. Une dispersion statistique des charges conductrices dans les trois dimensions de la matrice polymère est également requise pour atteindre le seuil de percolation à de faible taux de charge.

D'autre part, une influence du facteur de forme sur les propriétés mécaniques de composites à matrice polymère a été montrée^{79,80}. A concentration égale de particules, un facteur de forme élevé entraîne une augmentation de la fragilité de la matrice.

2. Particules conductrices

Les particules conductrices actuellement connues et incorporées dans une matrice polymère sont les suivantes :

- les poudres métalliques : afin d'augmenter la conductivité électrique des composites, des poudres métalliques (poudre d'argent en majorité) sont dispersées dans le polymère. Leur conductivité intrinsèque est élevée 10^7 S.m^{-1} , mais le faible facteur de forme de ces particules (≈ 1) ainsi que leur forte densité sont des inconvénients à leur utilisation.

- les fils métalliques submicroniques : ils ont la particularité d'offrir des niveaux de conductivité élevés (équivalent aux poudres métalliques) tout en offrant des facteurs de forme élevés (facteur de forme de l'ordre de $10\text{-}200$ ⁸¹).

- le noir de carbone : il s'agit de la particule conductrice la plus utilisée à ce jour. Nature chimique proche des matrices polymères, bonne conductivité électrique intrinsèque (10^4 S.m^{-1}), faible densité et prix attractif sont les arguments de son succès. L'inconvénient majeur du noir de carbone est son faible facteur de forme.

- les fibres et nanofibres de carbone : des fibres ou des nanofibres de carbone peuvent être introduites dans une matrice polymère afin d'en améliorer les propriétés de conduction électrique. Leur conductivité est égale à celle du graphite. En comparaison au noir de carbone, des composites conducteurs peuvent être réalisés à des plus faibles concentrations de charges conductrices.

- Les nanotubes de carbone (NTC) : de par leur haut facteur de forme (pouvant aller jusqu'à 10000 ⁸²), leur bonne conductivité électrique (autour de 10^5 S.m^{-1}) et leur faible densité, les nanotubes de carbone sont les candidats idéaux pour une application de dissipation de charges électriques.

3. Composite polymère/nanotubes de carbone

3. 1. Méthodes d'élaboration

Quelque soit le type de particules incorporées dans le polymère, une problématique reste commune : élaborer des composites en optimisant la dispersion des charges. Trois principales méthodes d'élaboration des composites peuvent être utilisées : la polymérisation in-situ, la voie solvant et la voie fondue.

La première méthode consiste à introduire les particules lors d'une réaction de polymérisation ; les charges sont mélangées aux monomères nécessaires à la réaction chimique. La polymérisation s'effectue la plupart du temps sous agitation aux ultrasons pour

assurer une bonne dispersion des particules⁸³. Cette méthode présente l'avantage d'offrir des composites très homogènes mais n'est raisonnablement réalisable que dans le cas de certains polymères.

La voie solvant permet une élaboration simplifiée des composites^{84,85} : sous l'action d'un solvant, le polymère est dissout. Les particules sont introduites dans ce mélange à faible viscosité qui subit, par la suite, une agitation aux ultrasons. La précipitation est la dernière étape et permet de figer l'état de dispersion des particules dans le polymère.

Dans le cas plus particulier des polymères thermoplastiques, la voie fondue est envisagée quand la toxicité des solvants est trop importante et/ou pour des applications à grande échelle. La voie fondue consiste à élever la température du polymère au-dessus de sa température de fusion et à incorporer les particules. Les extrudeuses mono ou bi-vis permettent de disperser les particules dans le polymère^{86,87}. Sur ce type d'appareillage, plusieurs paramètres sont ajustables et influent sur l'état de dispersion final⁸⁸ : la température de mélange, le temps de mélange et la vitesse de rotation des vis. Plus particulièrement, la température de mélange influe directement sur la viscosité du polymère à l'état fondu. En effet, une viscosité trop faible peut nuire à une bonne dispersion des particules. Inversement, une viscosité trop élevée peut favoriser une réagglomération des charges et notamment des nanotubes de carbone qui développent une forte affinité électrostatique. Le temps de mélange et la vitesse de rotation des vis peuvent agir directement sur le facteur de forme des particules.

3. 2. Nature et facteur de forme des particules

Pour l'élaboration de composites conducteurs électriques, le choix de la particule conductrice régit la valeur du seuil de percolation (de part son facteur de forme) et le niveau de conductivité des composites au-dessus de p_c (de part leur nature chimique). La figure 11 illustre ces deux caractéristiques suivant le type de charges introduit dans la matrice polymère^{74,89-92}.

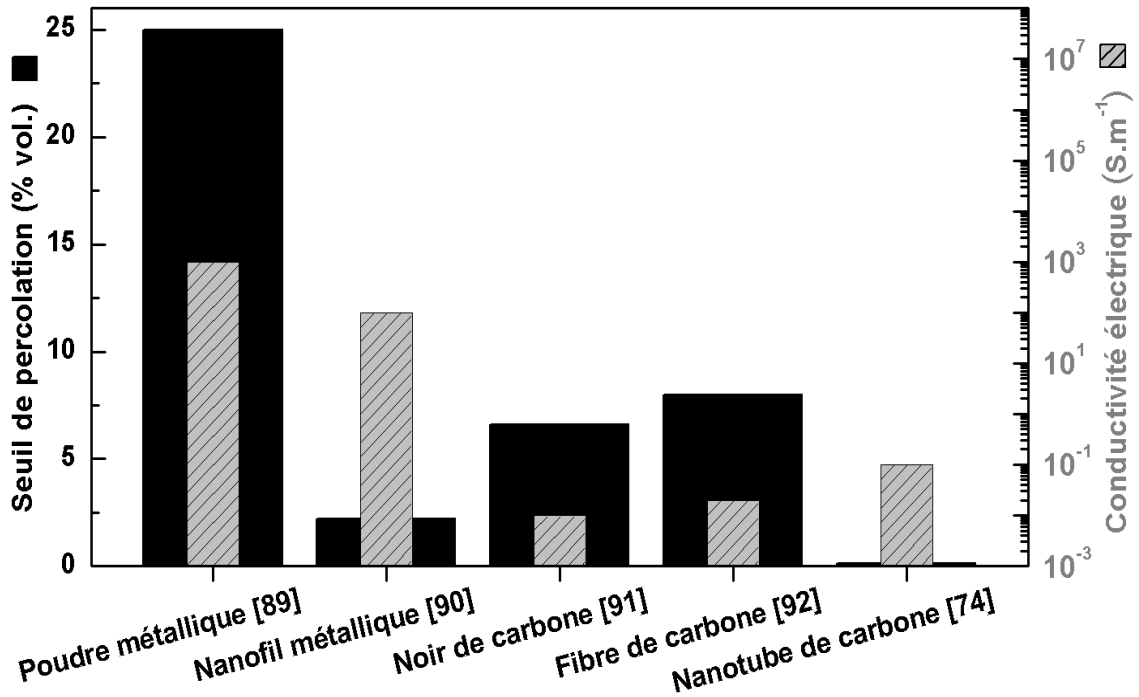


Figure 11 : Comparaison des seuils de percolation et des valeurs de conductivité électrique au-dessus de p_c pour différents types de particules conductrices dispersées dans une matrice polymère

L'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir un niveau de conductivité permettant l'écoulement de charges pour une concentration en NTC très faible.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

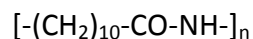
Les polymères peuvent acquérir différentes propriétés physiques par l'incorporation de charges fonctionnelles. La matrice polymère peut devenir conductrice électrique par incorporation de nanotubes de carbone ou développer un caractère piézoélectrique par l'introduction de particules ferroélectriques. La synergie entre les deux types de particules pourrait apporter la propriété d'amortissement au polymère. Le polyamide 11, polymère d'ingénierie aux bonnes propriétés mécaniques, est choisi comme polymère hôte pour montrer la faisabilité de tels composites.

La compréhension de phénomènes physiques à une échelle macroscopique est une étape incontournable. Les techniques expérimentales permettent d'étudier l'influence de l'introduction de particules sur la structure physique du polymère et d'évaluer l'intensité de la nouvelle fonction apportée par les particules. Les méthodes de caractérisation statiques comportent les études structurales et la microcalorimétrie diatherme. La dynamique moléculaire sera analysée par spectrométrie dynamique mécanique et diélectrique. Les moyens employés pour évaluer les propriétés fonctionnelles (piézomètre, essais vibratoires) seront également présentés.

I. Matériaux

1. Polyamide 11

Le polyamide 11 (PA 11) est un polymère thermoplastique semi-cristallin de la famille des polyamides aliphatiques et de structure chimique :



La cohésion moléculaire et les propriétés physiques des polyamides aliphatiques sont dominées par les interactions électrostatiques existant entre les groupements amides de chaînes adjacentes. Elles conduisent à la formation de liaisons hydrogène entre chaînes voisines qui gouvernent aussi bien la stabilité des zones cristallines que la cohésion de la phase amorphe.

Les chaînes des zones cristallines sont agencées en conformation zigzag planaire. Les liaisons hydrogène entre chaînes adjacentes assurent une structure en feuillets⁹³. La conformation zigzag peut se présenter en structure parallèle ou antiparallèle. Pour les polyamides impairs, la structure parallèle est la plus favorable au contraire des polyamides pairs qui adoptent majoritairement une structure antiparallèle. Ces structures sont favorisées car elles présentent un taux de liaisons hydrogène maximal. La cristallisation du PA 11 se fait naturellement dans la phase α qui est triclinique et non centro-symétrique.

L'hydrophilie des polyamides dépend de la densité des groupements amide. Le polyamide 11 a été choisi pour sa faible absorption d'eau. D'autres propriétés physiques font du PA 11 une matrice de choix pour les matériaux composites. Son module mécanique à température ambiante est élevé (module de Young égal à 2 GPa). Sa température de transition vitreuse et sa température de fusion sont comprises respectivement entre, 40-50°C et 185-200°C. La dégradation du PA 11 débute à 350 °C pour se terminer à 480 °C. L'ensemble de ces propriétés font de ce thermoplastique un matériau d'ingénierie très utilisé.

2. Nanotube de carbone et acide palmitique

Pour des raisons d'approvisionnement, deux types de nanotubes de carbone (NTC) sont utilisés. Les premiers ont été fournis par Marion Technologie et sont majoritairement double parois. Les seconds sont multi parois et proviennent d'Arkema. Les deux types de NTC ont été synthétisés par CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)⁸². Cette méthode est fondée sur la réduction sélective de solutions solides $Mg_{0,95}Co_{0,05}O$, dans une atmosphère de H_2-CH_4 . La densité des NTC étudiés est de 1,8 et 2,27 $g.cm^{-3}$ respectivement.

L'acide palmitique ($C_{16}H_{32}O_2$) est une molécule amphiphile possédant une queue alkyl hydrophobe $CH_3-(CH_2)_{16}$ qui s'adsorbe à la surface des NTC et une tête hydrophile qui induit une répulsion électrostatique entre nanotubes. L'acide palmitique a déjà montré son efficacité en tant qu'agent dispersant dans des composites polyepoxy/NTC⁹⁴. Son influence sur la dispersion des NTC dans les composites PA 11/NTC est étudiée par la suite avec un rapport massique de 1:1 entre les NTC et l'acide palmitique.

3. Titanate Zirconate de Plomb

Trois diamètres de poudres de Titanate-Zirconate de Plomb (PZT) ont été fournis par Ferroperm Piezoceramics : 600, 900 et 1200 nm (annoncés à ± 100 nm). Les caractéristiques principales du PZT massif PZ29 sont :

- température de Curie : 235 °C
- coefficient piézoélectrique d_{33} : 575 $pC.N^{-1}$
- permittivité diélectrique relative (à 1 kHz) : 1220-1340
- masse volumique : 7,45 $g.cm^{-3}$
- module de Young : 101 GPa

Le PZT massif est élaboré par mélange mécanique et calcination d'oxyde de Plomb (PbO), d'oxyde de titane (TiO_2) et d'oxyde de zirconium (ZrO_2). La poudre de PZT est obtenue après broyage du PZT massif.

4. Composites à base polyamide 11

Deux méthodes d'élaboration des composites PA 11/NTC ont été comparées : la voie solvant et la voie fondue (extrusion). La voie solvant consiste à dissoudre à 160 °C des granulés de PA 11 dans son solvant, le diméthylacétamide (DMAc). En parallèle, les NTC sont dispersés par ultrasons dans du DMAc (préalablement chauffé à 160 °C) et ajoutés au mélange liquide PA 11-DMAc. Le mélange précipite quand il est porté à température ambiante. Il est ensuite filtré, nettoyé à l'eau et séché sous vide pendant 12h pour éliminer toute trace résiduelle de solvant. Le composite ainsi obtenu est pressé sous forme de film ou de parallélépipède suivant la méthode de caractérisation utilisée par la suite.

L'extrusion bi-vis est la deuxième méthode d'élaboration des composites ; il s'agit d'un procédé utilisé dans l'industrie. L'extrudeuse est une Haake Minilab II de Thermo Scientific. Un volume de 7 ml de composite est requis pour assurer l'homogénéité du composite à l'état fondu. La direction (co ou contre-rotative) et la vitesse de rotation des vis ainsi que le temps et la température de mélange sont des paramètres ajustables qui conditionnent l'état de dispersion des particules dans le polymère. Deux modes de fonctionnement de l'extrudeuse sont accessibles : le mode recirculation et le mode extrusion. Le premier permet de contrôler le temps de mélange ; le second active l'ouverture de la valve et l'extrusion du polymère. C'est un procédé qui permet de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant toxique. Il est également transposable à l'ensemble des polymères thermoplastiques. Une étude de l'optimisation des paramètres d'extrusion est présentée dans le chapitre 3.

Les composites PA 11/PZT et les composites hybrides PA 11/PZT/NTC ont été élaborés exclusivement par extrusion, en tenant compte des paramètres d'extrusion définis pour les composites PA 11/NTC.

II. Caractérisation de la microstructure

1. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des composites PA 11/PZT a été étudiée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sur un JEOL JSM 6700F équipé d'un détecteur EDS (spectroscopie de dispersion en énergie). Les échantillons étudiés subissent une cryofracture à l'azote liquide afin d'étudier la dispersion des particules dans le volume du polymère. La tension d'accélération des électrons appliquée est de 10 kV. Le mode de détection en électrons rétrodiffusés a été utilisé pour favoriser le contraste entre la matrice polymère et les particules de PZT.

2. Microscopie électronique à transmission haute résolution

La Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR) donne accès à la structure cristalline (mono ou polycristalline) des particules de PZT. Le microscope utilisé est un JEOL 2100 équipé d'un détecteur EDS. La tension d'accélération du canon à émission de champ appliquée est de 200 kV.

Les particules de PZT sont dispersées dans de l'acétone puis déposées sur une microgrille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone à trous. Seules les particules de 600 nm, transparentes aux électrons, ont été caractérisées.

3. Diffraction de rayons X

La structure cristalline des particules de PZT est étudiée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractomètre Rigaku utilisé est équipé d'une source de rayons X au cuivre (K_{α} , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). La poudre de PZT a été déposée sur un support où la surface est aplanie afin d'éviter les effets de texture. La poudre est soumise à un balayage angulaire des rayons X. L'intensité des rayons X diffractés par les particules dans une direction donnée est mesurée. Le diffractogramme obtenu complète l'étude par METHR en renseignant sur la ou les phases cristallines (groupe d'espace, paramètre de maille) des particules. Les diffractogrammes sont effectués avec un pas de $0,02^{\circ}$ toutes les deux secondes variant de 20 à 60° .

III. Analyse calorimétrique diatherme

1. Principe

L'analyse calorimétrique diatherme (ACD) d'un matériau permet l'analyse de ses transitions thermiques. Les changements d'état physique, tels que la cristallisation, la fusion ou la transition ferro-paraélectrique, induisent une absorption ou un dégagement de chaleur. Ces types de transitions sont associés à une discontinuité de la dérivée première de l'enthalpie libre et sont désignés par transitions du premier ordre. La transition vitreuse se caractérise par un saut de capacité calorifique qui correspond à une discontinuité de la dérivée seconde de l'enthalpie libre : cette pseudo-transition est du second ordre.

2. Calorimétrie diatherme active

Le calorimètre à compensation de puissance enregistre les modifications enthalpiques de l'échantillon et de la référence apparaissant lors d'un balayage en température. Un calorimètre DSC7 de Perkin Elmer est utilisé pour mesurer les transitions thermiques des échantillons.

L'enregistrement des transitions s'effectue avec une sensibilité de 0,1 °C en température et de 0,5 mW pour le flux de chaleur. Dans la gamme de température étudiée, l'appareil est calibré avec l'indium ($\Delta H_f = 28,5 \text{ J.g}^{-1}$ et $T_f = 156,6^\circ\text{C}$) et l'étain ($\Delta H_f = 60,4 \text{ J.g}^{-1}$ et $T_f = 231,8^\circ\text{C}$). La vitesse de balayage est de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$.

L'échantillon, dont la masse est comprise entre 2 et 15 mg, est serti dans une coupelle en aluminium. Une coupelle vide sertie fait office de référence. Ces deux coupelles sont placées dans deux fours séparés. Chaque four est placé dans un environnement saturé par un gaz inerte et caloporteur (l'azote pour la gamme de température étudiée). Ce gaz limite l'influence de l'environnement extérieur sur l'échantillon et assure une homogénéisation des transferts thermiques. Le schéma du dispositif du DSC7 est présenté en annexe A. 2. 1. Le contrôle en température s'effectue à deux niveaux : une première boucle de contrôle dessert la vitesse de montée ; la seconde boucle agit lorsqu'une différence de température apparaît entre l'échantillon et la référence. L'équilibre thermique est rétabli par ajustement de la puissance d'entrée d'un des deux fours (principe de la compensation de puissance).

La relation suivante lie la différence de puissance appliquée entre les deux fours W au flux de chaleur $\frac{dH}{dT}$ et à la capacité calorifique C_p :

$$W = W_{ech} - W_{ref} = \frac{dH}{dt} = q \frac{dH}{dT} = qmC_p \quad (6)$$

avec H , l'enthalpie, m la masse et C_p , la capacité calorifique de l'échantillon ; q représente la vitesse de balayage en température des échantillons. L'analyse calorimétrique diatherme consiste à enregistrer le flux de chaleur $\frac{dH}{dT}$ normalisé à la masse de l'échantillon ($W.g^{-1}$) en fonction de la température.

3. Thermogramme du polyamide 11

Le thermogramme du polyamide 11 extrudé est présenté figure 12. Il représente le flux de chaleur normalisé à la masse, enregistré lors de la première montée en température. Les échantillons étudiés subissent deux montées en température (appelées PA et PB) entre 20 et 220 °C à une vitesse de $20^\circ\text{C.min}^{-1}$. La descente en température entre PA et PB s'effectue à $40^\circ\text{C.min}^{-1}$.

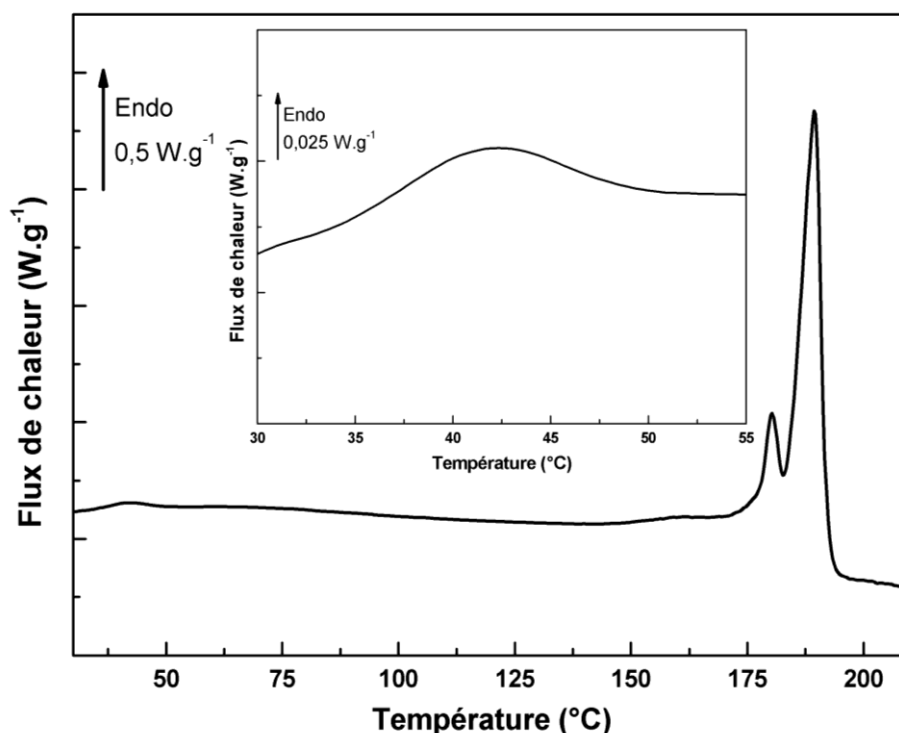


Figure 12 : Thermogramme du polyamide 11 extrudé obtenu au premier balayage. L'encadré est un grossissement de la zone de transition vitreuse

La transition vitreuse se traduit par un saut de capacité calorifique, difficile à mettre en évidence pour les polyamides aliphatiques. Le vieillissement physique permet de révéler cette variation de capacité calorifique. Il correspond à la formation de liaisons physiques entre des segments de chaînes de la phase amorphe et se produit dans une gamme de température [$T_g - 50^\circ\text{C}$; T_g]. La température ambiante suffit à créer ce nouvel ordre local. La cinétique de ce phénomène est lente et les liaisons physiques n'ont pas le temps de se reformer entre le premier et le deuxième balayage. De ce fait, la température de transition vitreuse est relevée sur le premier passage et estimée à $46,6^\circ\text{C}$.

La fusion des cristallites débute aux alentours de 175°C et se termine à 197°C . La présence d'un double pic de fusion a déjà été mise en évidence dans des travaux antérieurs⁹⁵. Elle est expliquée par la coexistence de cristallites de morphologie différente (cristallites de forme différente et/ou distribution en taille des cristallites). Le taux de cristallinité, ou pourcentage de phase cristalline, des échantillons est déterminé à partir de la relation suivante :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_\infty} * 100 \quad (7)$$

ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polyamide 11 déduite de l'aire sous la courbe de fusion et ΔH_∞ est l'enthalpie de fusion calculée pour du polyamide 11 100% cristallin qui est égale à 244 J.g^{-1} ⁹⁶. Le taux de cristallinité du polyamide 11 extrudé ainsi calculé est de 18,2 %.

4. Transition ferro-paraélectrique du Titanate Zirconate de Plomb

Une transition ferro-paraélectrique est une transition thermodynamique associée à un changement de structure à l'état solide qui se traduit par un pic endothermique de la capacité calorifique. Le maximum de ce pic apparaît à la température de Curie du matériau.

Rossetti a étudié la transition ferro-paraélectrique du PZT^{97,98}. Il a montré que le pic endothermique associé à cette transition disparaît quand la proportion d'ions zirconium dépasse 0,35 dans la formule $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ du PZT. La structure cristalline de la solution solide de $PbTiO_3$ est rhomboédrique. A la température de Curie, elle devient cubique et un pic apparaît en analyse calorimétrique. Quand des ions zirconium sont insérés dans la maille cristalline du $PbTiO_3$, ils se comportent comme des défauts dans la structure ordonnée. En dessous de $x=0,35$, les distorsions créées restent minimales et la transition ferro-paraélectrique est visible en ACD. Au dessus de cette concentration, les distorsions induites par les ions zirconium sont telles que les paramètres de maille de la structure cristalline rhomboédrique sont proches de ceux de la structure cubique. A la température de Curie, l'énergie nécessaire au changement de structure cristalline devient faible : la transition ferro-paraélectrique du PZT est indétectable en analyse calorimétrique, ce qui est le cas dans cette étude.

IV. Spectrométrie mécanique dynamique

1. Principe

Lors d'une déformation sinusoidale de pulsation fixée ω , la viscoélasticité d'un polymère induit un déphasage entre la déformation dynamique imposée ($\gamma^* = \gamma_0 \exp(i\omega t)$) et la contrainte dynamique mesurée ($\sigma^* = \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)]$). Ce déphasage est quantifié par l'angle de perte δ . Le module mécanique complexe G^* est défini par:

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG'' \quad (8)$$

Le facteur de perte $\tan \delta$ est le rapport entre le module dissipatif et le module conservatif.

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (9)$$

C'est une représentation de l'énergie dissipée, normalisée à l'énergie conservative, qui quantifie l'amortissement mécanique d'un matériau viscoélastique.

2. Dispositif expérimental

Les essais d'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) en torsion sont réalisés avec un rhéomètre à déformation imposée ARES (Advanced Rheometrics Expansion System) de Rheometric Scientific®. La sollicitation en torsion impose une déformation transitoire ou harmonique par le mors supérieur. Un capteur de force est placé sur ce dernier pour mesurer le couple de torsion de l'échantillon en réponse à la déformation imposée (figure 13). Il est enregistré lors d'un balayage en température pouvant aller de -140 à 250°C.

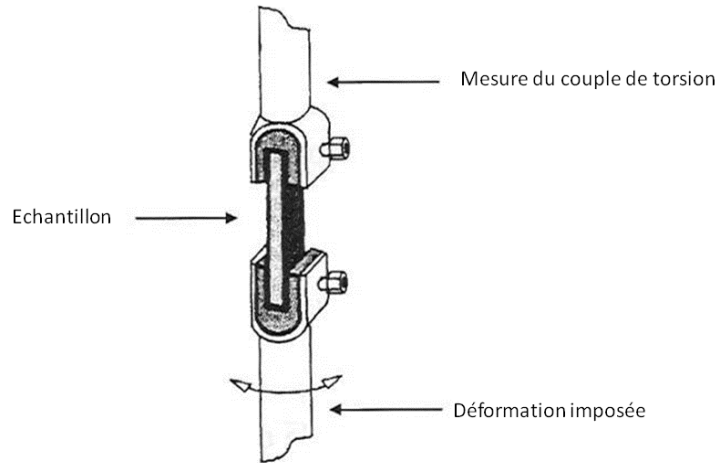


Figure 13 : Schéma du rhéomètre à déformation imposée ARES

Les valeurs de la contrainte σ_0 et de la déformation γ_0 sont liées aux facteurs géométriques de l'échantillon K_τ et K_γ par les équations suivantes :

$$\sigma_0 = K_\tau * M \quad (10)$$

$$\gamma_0 = K_\gamma * \theta \quad (11)$$

où M est le couple de torsion, θ , l'angle de la déformation.

Les échantillons caractérisés en AMD sont de forme parallélépipédique. Ils ont été étudiés suivant deux configurations : échantillon massif et assemblage sandwich pour lequel le polymère est compris entre deux clinquants d'aluminium d'épaisseur 100 μm . L'annexe A. 2. 2. résume les paramètres expérimentaux et la géométrie des échantillons. Les mesures sont effectuées dans le domaine linéaire (module mécanique indépendant de la déformation imposée, cf. annexe A. 2. 3.) et à des pulsations comprises entre 10^{-3} et 10^2 rad.s^{-1} . Dans

l'ensemble des essais, la vitesse de rampe est fixée à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. La totalité des échantillons a subi deux montées en température successives. Les résultats présentés sont extraits du deuxième balayage. Le premier a pour rôle d'effacer l'histoire thermique des échantillons engendrée par leur mise en œuvre.

3. Relaxations mécaniques du polyamide 11

La figure 14 représente la réponse mécanique dynamique du polyamide 11. Le thermogramme montre l'évolution de la partie conservative G' et dissipative G'' du module de cisaillement G en fonction de la température.

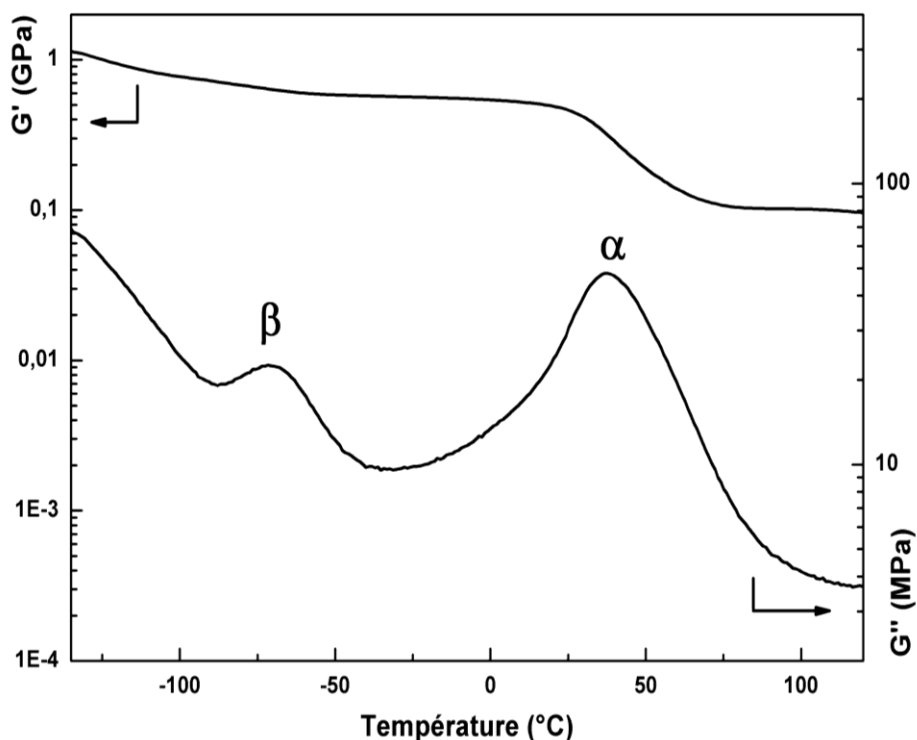


Figure 14 : Relaxations mécaniques du PA 11 observées au cours d'un balayage en température de $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ et pour une déformation imposée de 0,1 %

Deux relaxations sont mises en évidence dans cette gamme de température. Dans le domaine vitreux, i. e. en dessous de 20°C , la relaxation β à -75°C est associée au mouvement de rotation des groupements amide libres de la phase amorphe⁹⁹. Le maximum de la relaxation principale α relevé sur G'' apparaît à $37,6^{\circ}\text{C}$. Il s'agit de la manifestation mécanique de la transition vitreuse mettant en jeu les chaînes principales du polymère. Ce mode de relaxation caractérise le passage d'un état vitreux ($G' = 1\text{ GPa}$) à un état caoutchoutique ($G' = 0,1\text{ GPa}$). Le saut de G' au passage d'une relaxation mécanique est proportionnel à la hauteur du pic de G'' . Le saut de G' et l'intensité du pic de G'' de la

relaxation α sont caractéristiques de la viscoélasticité du polymère. Cette propriété est gouvernée par la quantité et la nature des chaînes polymères mises en mouvement au passage de la transition vitreuse, leur encombrement stérique et les interactions physiques créées avec les chaînes voisines.

V. Spectrométrie diélectrique dynamique

1. Principe

La permittivité diélectrique d'un matériau décrit sa réponse à un champ électrique appliqué. En d'autre terme, elle caractérise l'efficacité du champ électrique \vec{E} sur la polarisation du matériau \vec{P} :

$$\mathbf{P}^* = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 \mathbf{E}^* \quad (12)$$

avec ε^* , la permittivité complexe et ε_0 la permittivité du vide.

La polarisation dans les matériaux diélectriques est la somme de plusieurs contributions apportées par:

- la polarisation électronique (déformation du nuage électronique) ;
- la polarisation ionique ou atomique (déplacement des électrons des liaisons covalentes) ;
- la polarisation dipolaire (orientation des molécules portant un moment dipolaire) ;
- la polarisation interfaciale (accumulation de charges aux interfaces des hétérogénéités du matériau) ;
- la polarisation par charges d'espace (accumulation de charges plus délocalisées).

Ces différents mécanismes sont présentés par ordre croissant de contribution à la permittivité diélectrique du matériau et par ordre décroissant de fréquence de résonance.

Les matériaux n'étant pas des diélectriques parfaits, il apparaît un temps d'établissement de la polarisation. Il est à l'origine de phénomènes de relaxation observés lors de l'étude de la permittivité diélectrique. Cette dernière peut se décomposer en deux parties : la partie réelle ε' (conservative) et la partie imaginaire ε'' (dissipative). La permittivité diélectrique complexe s'écrit alors :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (13)$$

2. Mesure de la permittivité diélectrique

Les mesures de spectroscopie diélectrique dynamique sont réalisées avec un spectromètre Novocontrol associé à un analyseur d'impédance Solartron. La gamme de fréquences explorée est 10^{-2} - 10^6 Hz. L'acquisition des spectres est réalisée en isotherme allant de -150 °C à 150 °C par pas de 2 °C. Les échantillons à analyser sont placés entre deux électrodes cylindriques formant un condensateur plan de diamètre 10 ou 20 mm. L'épaisseur des échantillons est comprise entre 100 et 150 μm pour les films et entre 1 et 1,5 mm pour les échantillons cylindriques de composites PA 11/NTC.

Cette technique permet de caractériser les propriétés diélectriques des matériaux et notamment la mobilité moléculaire des polymères. Les échantillons, placés entre deux électrodes, sont soumis à une tension électrique sinusoïdale de pulsation propre $\omega = 2\pi f$ qui s'écrit en notation complexe :

$$U^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t) \quad (14)$$

Les matériaux caractérisés ne sont pas purement capacitifs, ce qui induit un déphasage ϕ du courant électrique circulant dans l'échantillon :

$$I^*(\omega) = U_0 \exp(i\omega t + \phi) \quad (15)$$

L'information sur le caractère diélectrique du matériau se retrouve dans l'impédance électrique :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (16)$$

La permittivité diélectrique complexe ε^* dépend de la capacité complexe, elle-même liée à l'impédance complexe :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_0} = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (17)$$

Avec $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{e}$ où S est la dimension de la surface perpendiculaire à la tension électrique appliquée et e , l'épaisseur de l'échantillon.

3. Phénomènes de relaxation dans le polyamide 11

3. 1. Mise en évidence des modes de relaxations diélectriques

Chaque mode de relaxations observé en spectroscopie diélectrique dynamique est caractéristique d'une entité dipolaire présente au sein du polymère. L'évolution de ces modes peut être suivie en fonction de la température et de la fréquence sur une carte de relaxation en trois dimensions.

La figure 15 a) présente la surface diélectrique de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique du polyamide 11. Trois relaxations apparaissent : γ , β (convolution des modes β_1 et β_2) et α .

La relaxation γ est caractéristique des groupements méthylène de la phase amorphe du PA 11. Les mouvements des groupements amides de la phase amorphe sont à l'origine du mode β : les modes β_2 et β_1 sont respectivement attribués aux groupements amides liés et libres. La manifestation diélectrique de la transition vitreuse est caractérisée par la relaxation α .

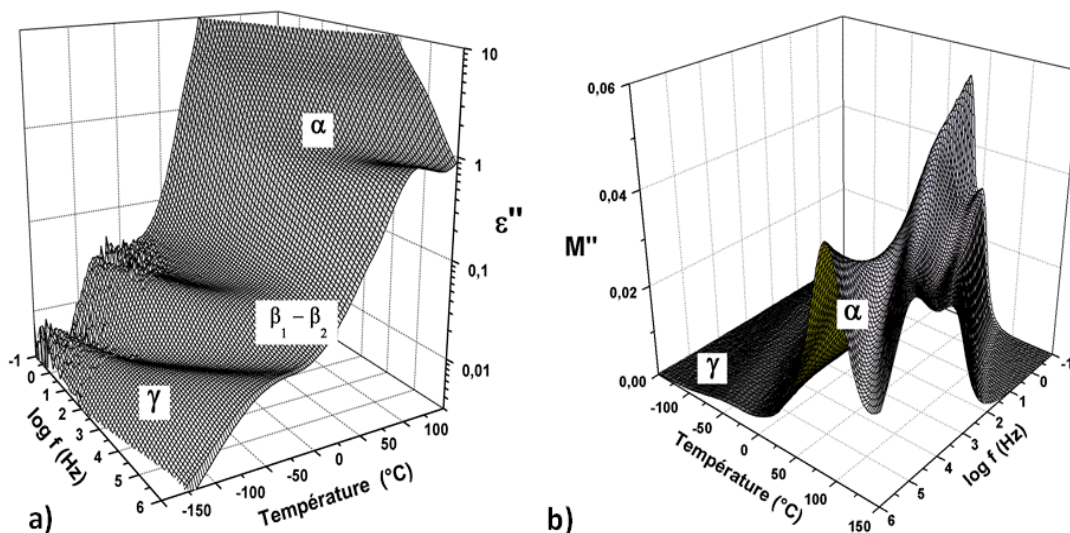


Figure 15 : Surface diélectrique de la partie imaginaire a) de la permittivité diélectrique et b) du module électrique associé du polyamide 11 extrudé

La relaxation α observée sur ϵ'' est partiellement masquée par un front de conductivité. L'apparition de ce type de phénomène motive l'utilisation du formalisme du module électrique. Hammami¹⁰⁰ a montré que ce dernier peut être utilisé pour étudier les relaxations diélectriques d'un matériau hétérogène. La figure 15 b) représente la surface diélectrique de M'' du PA 11.

Au-delà de la manifestation diélectrique de température de transition vitreuse, deux pics apparaissent dont l'origine reste complexe. A ces températures, plusieurs phénomènes peuvent se superposer, tels que : la relaxation de la phase amorphe contrainte, un mode

Maxwell-Wagner-Sillars inhérent à la relaxation de charges piégées aux interfaces des hétérogénéités du matériau ou encore de la conductivité.

La transformation de Kramers-Kronig¹⁰¹, effectuée sur ϵ'' du PA 11, a permis d'extraire les temps de relaxation du mode α du polymère non chargé. Cependant, la résolution du mode α obtenue par cette transformation n'est pas suffisante pour analyser sa mobilité dans le cas des composites PA 11/NTC et PA 11/PZT (conductivité trop importante).

L'évolution des temps de relaxation du mode α avec la température, obtenue par la transformation de Kramers-Kronig, est superposable à celle du mode α observé en M'' (figure 15 b). Le formalisme du module électrique permet donc d'étudier la mobilité moléculaire de la phase amorphe du PA11.

3. 2. Analyse des phénomènes de relaxation

L'étude en deux dimensions des surfaces diélectriques permet d'accéder à la fréquence associée au maximum du pic de la relaxation, et ce pour chaque isotherme. Le diagramme d'Arrhenius, présenté figure 16, permet de suivre l'évolution du temps de relaxation avec la température de chacun de ces modes.

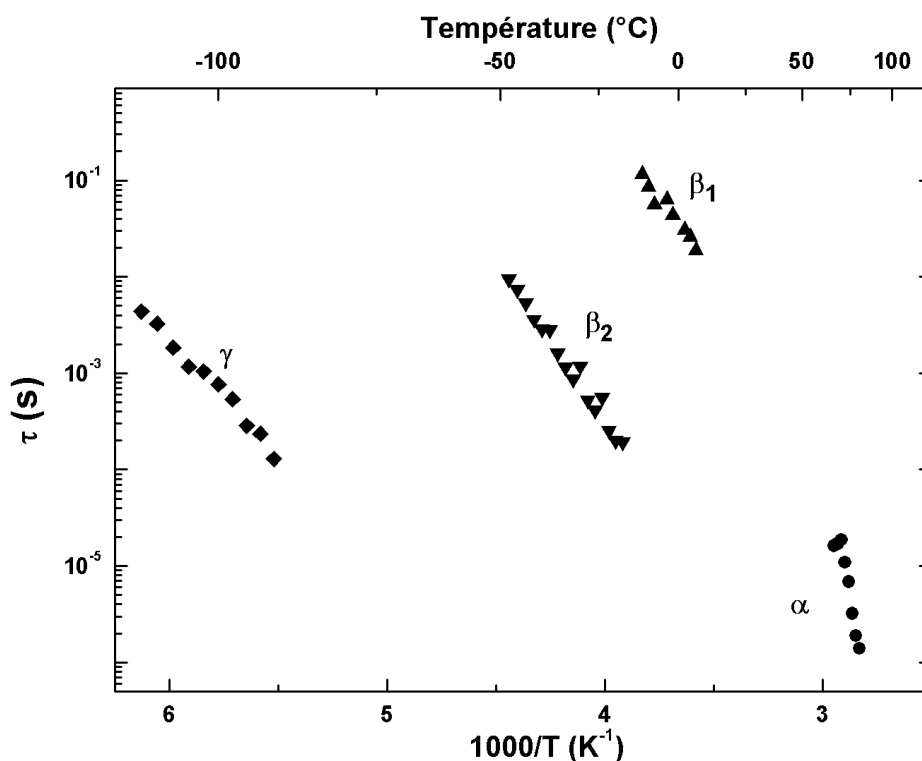


Figure 16 : Diagramme d'Arrhenius du polyamide 11 extrudé

Les temps de relaxation des modes γ , β_2 et β_1 sont extraits de l'étude de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique. Les temps de relaxation du mode α ont été relevés sur la partie imaginaire du module électrique.

3. 3. Dépendance en température des temps de relaxation

a- Comportement de type Arrhénius

La théorie des barrières consiste à représenter l'environnement des dipôles par une enthalpie d'activation variable (ΔG) dont les minima correspondent à des sites accessibles. La dépendance en température des temps de relaxation des dipôles s'exprime par l'équation suivante :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad (18)$$

avec τ_0 , le facteur pré-exponentiel et R la constante des gaz parfaits. Le saut d'enthalpie libre, ΔG , s'exprime en fonction de ΔH (enthalpie d'activation) et ΔS (entropie d'activation) :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (19)$$

Le temps de relaxation s'écrit alors sous la forme d'une équation de type Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_{0a} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (20)$$

avec :

$$\tau_{0a} = \tau_0 \exp\left(\frac{-\Delta S}{R}\right) \quad (21)$$

Le comportement de type Arrhénius caractérise les modes de relaxation γ , β_2 , et β_1 .

b- Comportement « Vogel-Tammann-Fulcher »

Lorsque les températures sont voisines ou supérieures à T_g , une dépendance en température des temps de relaxation non « Arrhénius » est généralement observée. La description de ce comportement peut s'effectuer par la notion de volume libre. Lorsque la température est inférieure à T_∞ , le volume libre est nul et la mobilité est figée. Lorsque la température est supérieure à cette température critique, le volume libre apparaît et le réarrangement s'effectue sans apport d'énergie. Le mouvement est alors possible et le temps de relaxation obéit à une équation de type VTF :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{1}{\alpha_f (T - T_\infty)}\right) \quad (22)$$

avec τ_0 , le facteur pré-exponentiel, α_f le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre et T_∞ , la température pour laquelle le volume libre devient nul. La manifestation diélectrique de la transition vitreuse du polyamide 11 suit un comportement VTF.

VI. Etude des propriétés fonctionnelles

1. Essais mécaniques en traction

1. 1. Principe et dispositif expérimental

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction Zwick Roell Z2005 d'une capacité maximale de 5 kN. Sur ce type d'appareillage, l'échantillon est placé entre deux mors auto-serrants ; le mors supérieur est mobile. La vitesse de remontée du mors est un paramètre variable et est fixé à 0,5 mm.min⁻¹. Les éprouvettes de traction sont généralement normalisées. Cependant, il est difficile de respecter ce critère en raison de la faible quantité de matière disponible. De manière à permettre une étude comparative entre les différents composites élaborés, les éprouvettes sont de géométrie identique (parallélépipèdes de 40 mm x 10 mm x 1 mm).

L'information principale accessible par ce type d'essai est la contrainte résultante (le plus souvent exprimée en MPa) qui correspond à la force mesurée F (en Newton) ramenée à la surface de la section (en mm²) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (23)$$

La connaissance de la longueur initiale de l'échantillon L_0 et de l'allongement appliqué permet de remonter à la déformation de l'échantillon ε , exprimée en % :

$$\varepsilon = \frac{(L - L_0)}{L_0} \quad (24)$$

Les solides parfaitement élastiques répondent à la loi de Hooke, dans laquelle la contrainte et la déformation sont proportionnelles et liées par la module de Young, noté E et exprimé en MPa :

$$\sigma = E\varepsilon \quad (25)$$

Les polymères ne répondent à la loi de Hooke que dans une zone spéciale. Il s'agit d'un domaine élastique où le polymère retrouve instantanément son allongement initial

quand la déformation imposée est ramenée à une valeur nulle. Au-delà du domaine élastique, la déformation du polymère devient viscoélastique puis plastique.

1. 2. Courbe contrainte-déformation du polyamide 11

La figure 17 représente la courbe contrainte-déformation du polyamide 11 extrudé. Le module de Young est déduit de la zone linéaire aux faibles déformations. Il est égal à 320 MPa ; cette valeur est éloignée de celle généralement relevée pour un polyamide (autour de 1 GPa). Ceci provient en partie de la géométrie des éprouvettes non normalisée : la contrainte induite n'est pas répartie uniformément dans le matériau. De plus, les mors n'étant pas parfaitement alignés, des déformations supplémentaires apparaissent. Enfin, l'utilisation d'un extensomètre permettrait d'obtenir des mesures plus précises de l'allongement du matériau. Dans la suite du travail, ce résultat n'a pas d'impact majeur puisqu'une étude comparative entre des échantillons de mêmes dimensions a été menée en traction uniaxiale.

La contrainte maximale est proche de la contrainte à la rupture. Elle vaut 43,7 MPa et apparaît pour une déformation de 41,5 %.

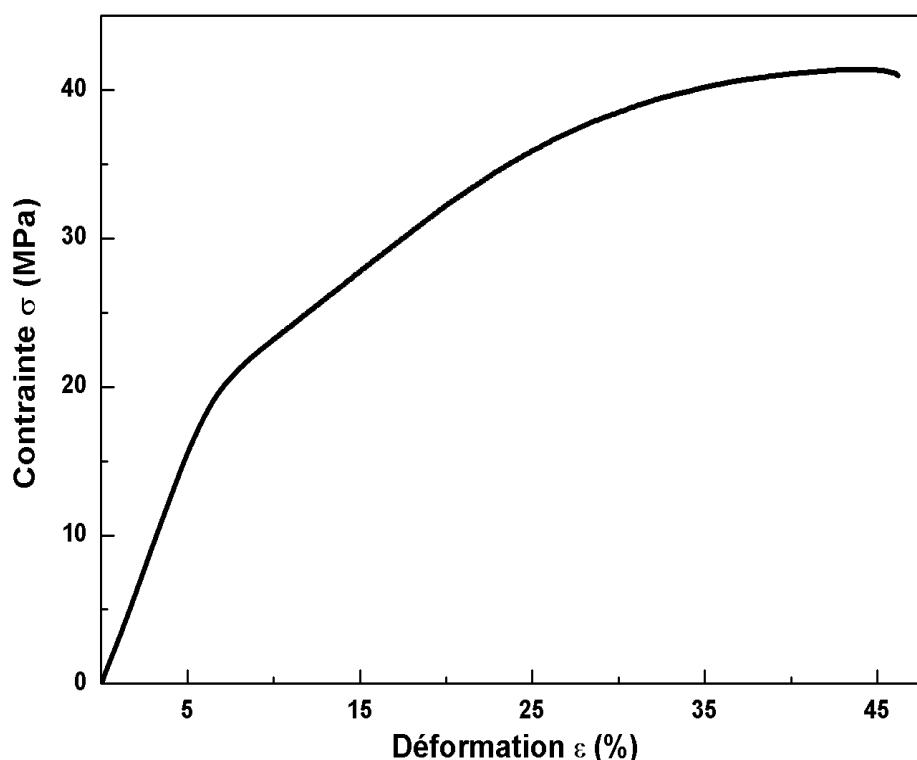


Figure 17 : Courbe contrainte-déformation du polyamide 11 extrudé obtenue à température ambiante

2. Mesure de la conductivité électrique

La mesure de la conductivité électrique a été effectuée par spectroscopie diélectrique dynamique. La gamme de fréquences explorée est 10^{-1} - 10^{-6} Hz ; les mesures sont effectuées à 25 °C. Lonjon¹⁰² a montré le lien entre la conductivité électrique dynamique et la permittivité diélectrique complexe par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (26)$$

Dans les solides désordonnés, tels que les composites à matrice polymère, la partie réelle de la conductivité complexe se décompose en conductivité de courant continue σ_{DC} et en conductivité de courant alternatif σ_{AC} , dépendant de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (27)$$

Pour une pulsation critique ω_c , un changement de comportement de conduction est observé : en dessous de cette fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence et décrit un plateau tel que $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$. Au-delà de ω_c , la conductivité est dépendante de la fréquence et suit une simple loi de puissance :

$$\sigma_{AC} = A\omega^s \quad (28)$$

dans laquelle A est une constante dépendante de la température et s un exposant dépendant de la température et de la fréquence avec $0 < s < 1$. Jonscher¹⁰³ décrit le comportement des solides désordonnés par la « réponse diélectrique universelle » (UDR) également appelée « réponse dynamique universelle » :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (29)$$

Dans les solides désordonnés, les mesures à très basses fréquences (10^{-2} Hz) de la conductivité complexe permettent d'accéder à la valeur de la conductivité statique σ_{DC} . En effet, à basses fréquences, le terme $A\omega^s$ tend vers 0, la conductivité devient indépendante de la fréquence et l'équivalence $\sigma'(\omega) \approx \sigma_{DC}$ s'établit.

3. Propriétés électroactives

3. 1. Protocole de polarisation

Une étape de polarisation est nécessaire pour orienter les dipôles électriques du PZT et faire apparaître une polarisation macroscopique aux bornes des composites.

Le polyamide 11 peut être rendu électroactif s'il est étiré et polarisé sous de forts champs électriques³⁵. Cependant, les champs appliqués pour polariser les composites n'ont jamais dépassé le champ coercitif du polyamide 11 ($150 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$). De cette manière, seules les particules de PZT participent au caractère piézoélectrique des composites. Trois paramètres gouvernent la polarisation : le champ appliqué, la température de polarisation et le temps de polarisation.

Le banc de polarisation est un montage de Sawyer-Tower. La température de l'échantillon est réglée à $\pm 3^\circ\text{C}$. L'avantage de ce montage est sa facilité de réalisation. Cependant, il existe dans le circuit des courants électriques qui ne sont pas liés à la variation de polarisation de l'échantillon, mais à la conductivité non nulle du matériau. La présence de ces courants déforme la courbe d'hystérésis et fausse la mesure de la polarisation spontanée des matériaux ferroélectriques. Le signal électrique est délivré par un générateur de basses fréquences (33220A-Agilent) et amplifié 2000 fois (l'amplificateur de tension est 20/20c Trek).

Pour déterminer le cycle d'hystérésis des composites, un champ électrique sinusoïdal est appliqué. Le courant en fonction du champ électrique appliqué est mesuré par l'intermédiaire d'un programme Labview (National Instrument) adapté. Dans le cas de la polarisation des composites, une tension continue est appliquée aux bornes de l'échantillon.

3. 2. Mesure de l'activité piézoélectrique

L'activité piézoélectrique des composites a été mesurée 24 heures après l'étape de polarisation pour permettre une relaxation des contraintes internes induites par l'application du champ électrique.

Un piézomètre PM 200 de Piezotest est utilisé pour mesurer le coefficient piézoélectrique d_{33} des composites. Il correspond au rapport de la polarisation mesurée sur la contrainte appliquée :

$$d_{33} = \frac{\Delta P_3}{\Delta \sigma_3} \quad (30)$$

Lors de ces mesures, une force sinusoïdale est appliquée dans la direction de polarisation des composites. La conversion mécano-électrique apportée par la présence des particules de PZT induit un différentiel de charges à la surface des composites. Une variation de la

polarisation apparaît. Le coefficient d_{33} est mesuré pour une force de 0,25 N à une fréquence de 110 Hz.

4. Essais vibratoires

Les essais vibratoires réalisés lors de ces travaux consistent à imposer à une structure mécanique une sollicitation dynamique harmonique et mesurer sa réponse en fonction de la fréquence d'excitation. La configuration de type poutre encastree-libre (cantilever beam) est choisie pour les essais.

Etant données les faibles dimensions de l'échantillon par rapport à celles du pot vibrant, il est important de s'assurer que le dispositif expérimental ne perturbe pas la mesure. Ainsi, une attention toute particulière doit être portée sur les points suivants :

- le type d'excitation : une excitation « par la base » est réalisée afin d'éviter de devoir fixer une liaison rigide sur l'extrémité libre de l'échantillon. La poutre est embarquée sur la partie mobile du pot vibrant qui génère la sollicitation dynamique.

- l'encastrement : il est très difficile de réaliser une liaison parfaite. Il s'agit de trouver le moyen de fixer la poutre de façon reproductible tout en évitant une déformation du point d'encastrement. Le module mécanique du composite étant éloigné de celui du système de fixation, deux rondelles rigides (placées de part et d'autre de l'épaisseur de l'échantillon) ont été employées pour rigidifier l'échantillon à son point d'encastrement. L'usage d'une clé dynamométrique a permis d'appliquer un couple de serrage identique et reproductible lors de la fixation des échantillons sur le pot vibrant.

- la mesure : une mesure sans contact est indispensable pour ne pas parasiter le comportement de la poutre. Ainsi, un vibromètre laser (Polytech OFV 5000) est utilisé pour mesurer le déplacement ou la vitesse.

La figure 18 présente le détail de la fixation d'un échantillon sur le pot vibrant. Une tête d'impédance (PCB Piezo 288D01), fixée au pot vibrant (PRODERA TC110), permet de mesurer l'amplitude de l'accélération imposée à la base de la poutre, alors que le vibromètre laser permet de mesurer le déplacement ou la vitesse au $4/5^{\text{ème}}$ de la partie libre de la poutre. La connaissance de ces deux grandeurs permet de tracer la Fonction de Réponse en Fréquence (FRF) définie par le rapport entre la réponse (vitesse, $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) et l'excitation (accélération en g, $1\text{ g} = 10\text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$) en fonction de la fréquence d'excitation.

L'utilisation du module « MIMO Sweep and Step Sinus » du logiciel LMS Test Lab permet de gérer simultanément le signal d'excitation (de type sinusoïdal, dont la fréquence et l'amplitude sont contrôlées) et les signaux de réponse (figure 19).

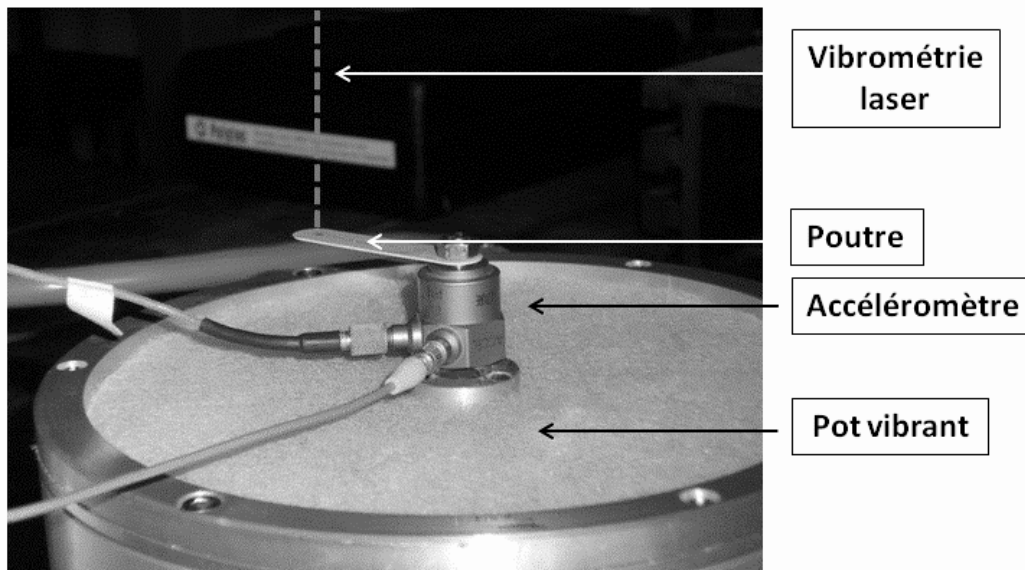


Figure 18 : Dispositif expérimental pour les essais vibratoires

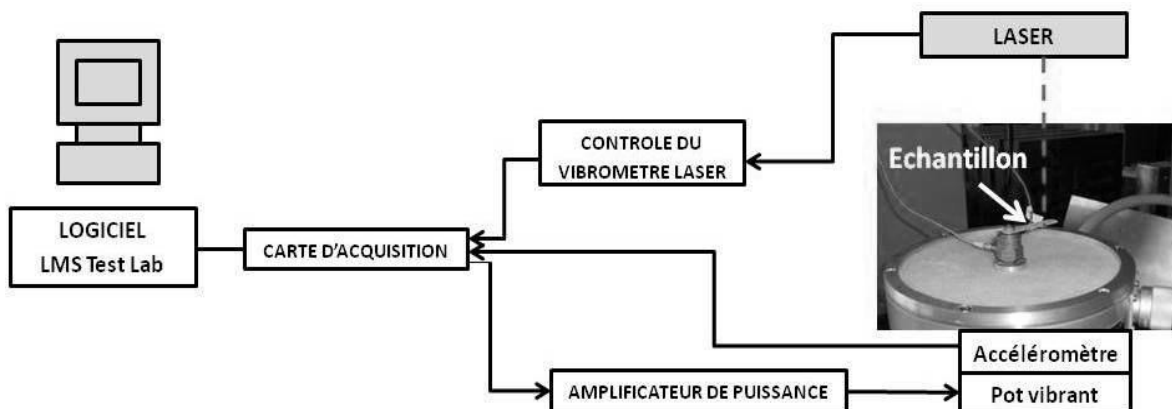


Figure 19 : Dispositif expérimental de l'analyse modale

La caractérisation des échantillons a été menée sur deux configurations. La première configuration est l'échantillon massif, directement fixé sur le pot vibrant. La deuxième est l'assemblage sandwich pour lequel le composite est déposé sur une éprouvette en inox de 0,5 mm d'épaisseur, fixée au pot vibrant. Un clinquant d'aluminium recouvre le composite. L'annexe A. 2. 2. détaille les paramètres expérimentaux et la géométrie des différentes configurations.

La figure 20 présente la FRF d'un échantillon massif de polyamide 11 pour une accélération de 0,5 g. Les deux premières fréquences de résonance de l'échantillon massif de PA 11 sont de 82,2 Hz et 495,9 Hz correspondant aux deux premiers modes de flexions respectivement. Afin de vérifier la bonne reproductibilité des mesures, cinq mesures ont été effectuées sur un échantillon PA 11/PZT massif (pour chaque mesure, l'éprouvette est

enlevée puis fixée à nouveau sur le pot vibrant) : l'écart type obtenu en fréquence est de 1,04 Hz pour le premier mode. Il est de 0,013 m.s⁻¹/g pour la FRF.

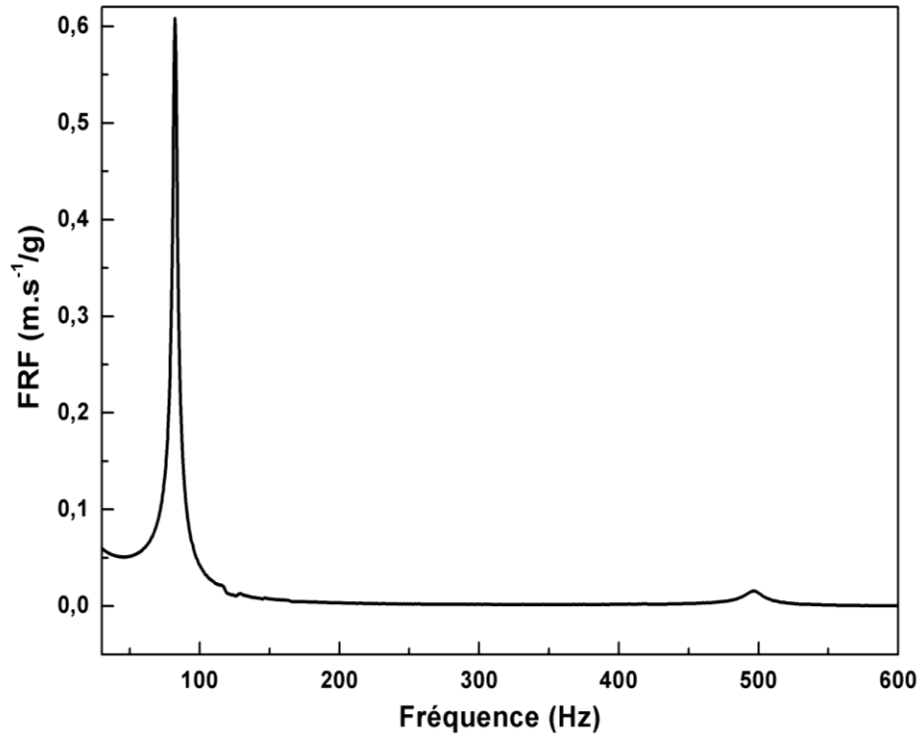


Figure 20 : Fonction de réponse en fréquence d'un échantillon massif de polyamide 11

Chapitre 3 : Composites conducteurs à matrice polyamide 11

De nombreux travaux portent sur l'introduction de charges conductrices dans des matrices polymères. Différents types de charges peuvent être dispersés dans le polymère pour augmenter sa conductivité électrique : noir de carbone, nanofibres de carbone, particules ou fils métalliques submicroniques. Pour des applications nécessitant une dissipation électrostatique, les nanotubes de carbone se présentent comme le meilleur candidat, en offrant un bon compromis entre faible densité et bonne conductivité. Une des propriétés remarquables des NTC est leur haut facteur de forme : il permet d'atteindre des valeurs de seuil de percolation électrique faibles tout en conservant les propriétés mécaniques de la matrice.

Malgré une structure physique complexe, les polymères thermoplastiques semi-cristallins possèdent des propriétés de mise en œuvre intéressantes. L'efficacité de la voie solvant et du procédé d'extrusion sur la dispersion des NTC dans le polyamide 11 ont été comparés par le suivi de la conductivité électrique des composites. L'influence des charges conductrices sur la structure physique, les propriétés mécanique et diélectrique du PA 11 a été étudiée pour améliorer la compréhension des interactions matrice/NTC.

I. Mise en œuvre des composites

1. Composites élaborés par voie solvant

La voie solvant est utilisée pour disperser des nanotubes de carbone dans des polymères thermoplastiques. Il s'agit d'une méthode de mise en œuvre accessible, nécessitant l'usage d'un solvant adapté et d'ultrasons pour assurer une dispersion homogène.

Pour chaque pourcentage de NTC double parois introduit dans le polyamide 11, deux échantillons ont été élaborés. Chacun d'eux a été pressé à 210 °C en deux films distincts. La valeur de la conductivité électrique a été relevée sur les quatre composites ainsi obtenus. La figure 21 présente l'évolution de la conductivité de courant continu σ_{DC} en fonction du pourcentage volumique de NTC introduit dans le PA 11. Le saut de 8 décades entre un comportement isolant et conducteur illustre un seuil de percolation électrique défini par la théorie de la percolation⁷⁶. La conductivité électrique du polyamide 11 non chargé est de $10^{-12} \text{ S.m}^{-1}$. A 2,4 % volumique de NTC, la conductivité du composite atteint 10^{-4} S.m^{-1} . Il s'agit d'une valeur cohérente avec la littérature¹⁰⁴. Les faibles écarts-types montrent une bonne reproductibilité de la méthode de mise en œuvre par voie solvant.

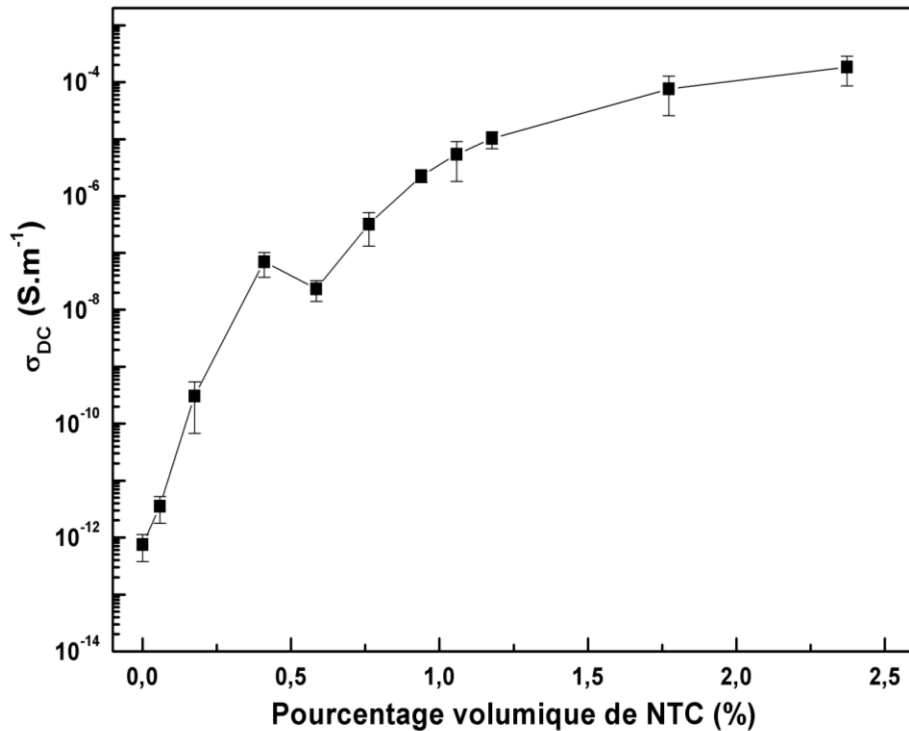


Figure 21 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25 °C pour des composites PA 11/NTC élaborés par voie solvant

Les composites élaborés par voie solvant présentent des niveaux de conductivité et un seuil de percolation permettant la dissipation de charges électriques pour de faibles concentrations en charges conductrices. Cependant, la toxicité du solvant est un inconvénient du point de vue industriel. C'est pour cette raison que la mise en œuvre de composites conducteurs par extrusion a également été étudiée. Le but est d'assurer une dispersion satisfaisante des NTC par voie fondue en supprimant l'utilisation d'un solvant.

2. Composites élaborés par extrusion

2. 1. Paramètres d'extrusion standards

Pour cette première étude d'élaboration des composites par extrusion, l'utilisation du solvant n'a pas totalement été supprimée. Un composite PA 11/NTC chargé à 2,4 % vol. (mélange maître) a été élaboré au préalable par voie solvant. Lors de l'étape d'extrusion finale, une quantité appropriée de PA 11 a été ajoutée au mélange maître pour atteindre les concentrations en NTC désirées. Comme pour la voie solvant, le PA 11 employé est sous forme de granulés (grade BESVO A) et sa température de fusion est de 198 °C.

Le mélange par voie fondue est assuré par une extrudeuse bi-vis. Quatre paramètres d'extrusion sont accessibles : le temps de mélange, la vitesse et le sens de rotation des vis ainsi que la température. Respectivement, les trois premiers ont été fixés arbitrairement à

30 minutes, 80 rpm et contre-rotative. Krause⁸⁸ a montré que la dispersion des NTC dans le PA 6 est optimale pour une température d'extrusion égale à la température de fusion du polymère + 20 °C. De cette manière, la température de mélange pour l'élaboration des composites PA 11 granulé/NTC est fixée à 220 °C.

La figure 22 présente l'évolution de la conductivité de courant continu avec le pourcentage volumique de NTC. Chaque point correspond à la moyenne des mesures effectuées sur les deux films issus de la même extrusion. Dans le cas de paramètres d'extrusion standards, le phénomène de percolation n'est pas totalement observé. Le seuil de percolation correspondant est estimé à 2,3 % vol. D'après la théorie de Balberg, le produit du facteur de forme apparent par la valeur du seuil de percolation est égal à une constante : une augmentation du seuil de percolation traduit une diminution du facteur de forme des particules conductrices. Des paramètres d'extrusion mal adaptés peuvent être la cause d'une détérioration ou d'une mauvaise dispersion des charges, i. e d'une diminution du facteur de forme apparent des NTC.

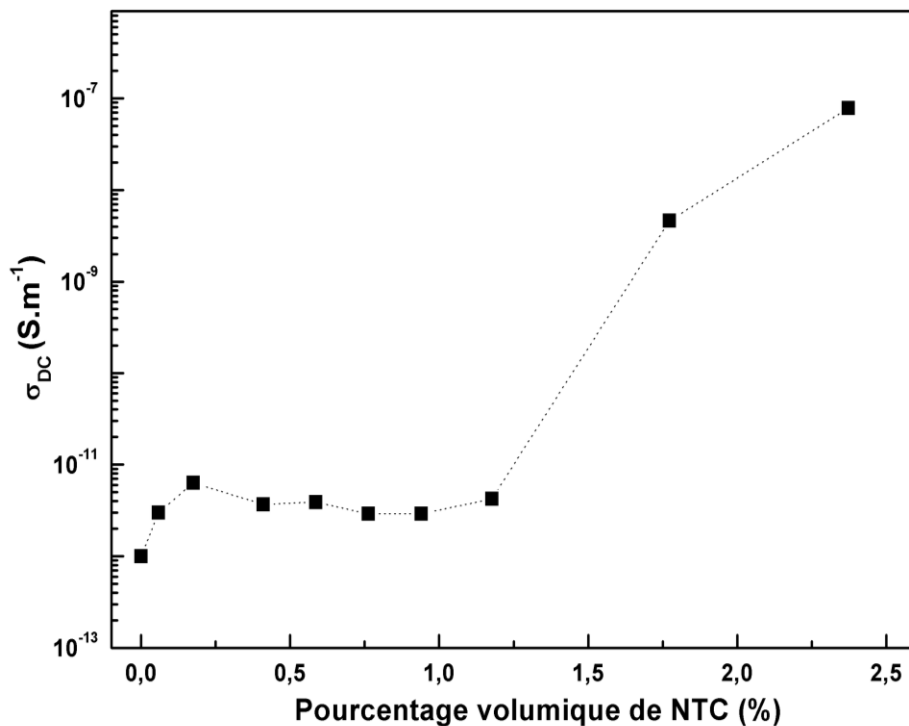


Figure 22 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25 °C pour des composites PA 11/NTC élaborés par extrusion (temps de mélange : 30 mn, vitesse de rotation des vis : 80 rpm, température de mélange : 220 °C, sens de rotation des vis : contre-rotative)

2. 2. Influence des paramètres d'extrusion

Cette partie est dédiée à l'optimisation des paramètres d'extrusion par le suivi de la conductivité électrique des composites PA 11/NTC. A la différence des résultats présentés

précédemment, des nanotubes de carbone multi parois couramment commercialisés ont été utilisés pour cette étude consommatrice de NTC. Des composites PA 11 granulé/NTC chargés à 1,9 % vol. (conducteurs par voie solvant) ont été élaborés pour différentes configurations de paramètres d'extrusion.

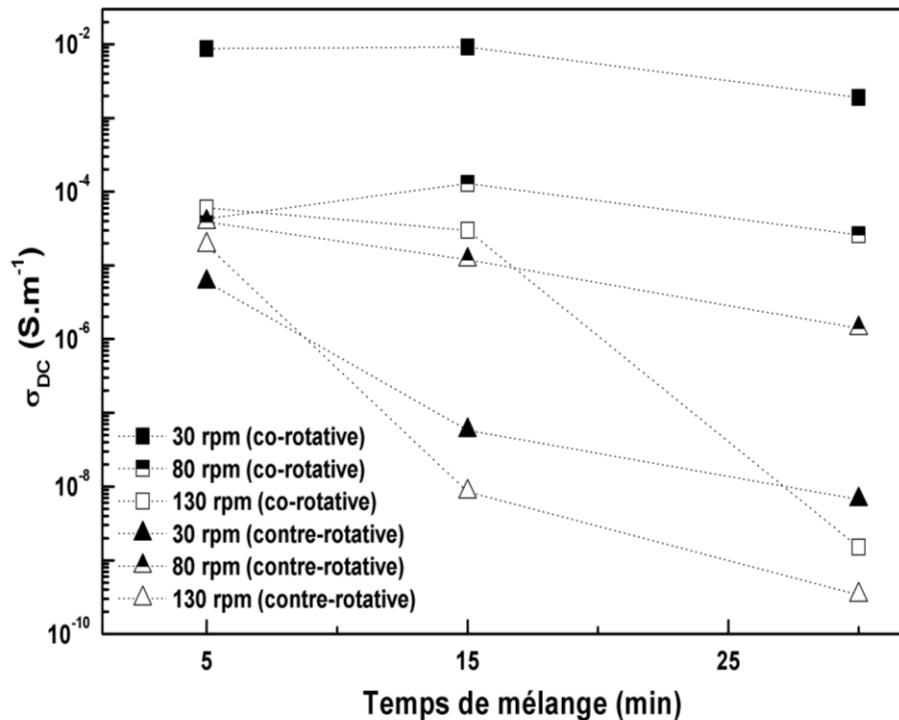


Figure 23 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le temps de mélange, la vitesse et le sens de rotation des vis pour un composite PA 11 granulé/NTC multi parois chargé à 1,9 % vol. et obtenu pour une température de mélange de 220 °C

La figure 23 montre l'influence du temps de mélange, du sens et de la vitesse de rotation des vis, sur la conductivité de courant continu σ_{DC} . La conductivité électrique diminue quand le temps de mélange augmente. Cet effet devient plus marqué à 30 minutes : l'énergie dissipée augmente avec le temps de mélange et les nanotubes de carbone sont progressivement détériorés. Le facteur de forme apparent diminue et le seuil de percolation augmente : pour une même concentration en NTC, la conductivité électrique diminue. Le dispositif de vis co-rotatives permet d'atteindre les conductivités les plus élevées. Le taux de cisaillement induit par la configuration contre-rotative est supérieur, conduisant à une détérioration des particules et une diminution de la conductivité électrique. Quelle que soit la configuration des vis, la conductivité électrique diminue avec la vitesse de rotation. Ce résultat est cohérent avec une étude similaire menée dans le PA 6⁸⁸. L'énergie mécanique dissipée augmente avec la vitesse de rotation des vis : le facteur de forme des NTC diminue. L'extrusion des composites PA 11/NTC pendant 15 minutes à 30 rpm avec les vis co-rotatives est le procédé optimal de mise en œuvre.

Les niveaux de conductivité obtenus avec les vis contre-rotatives donnent des informations supplémentaires. Une vitesse de rotation élevée (130 rpm) conduit à la conductivité électrique la plus faible. La même remarque peut être faite avec les vis co-rotatives. Cependant, une différence apparaît à 30 et 80 rpm entre les deux configurations de vis. A 30 rpm, les charges sont détériorées par les vis contre-rotatives mais la vitesse de rotation n'est pas suffisante pour les disperser. A 80 rpm, la vitesse de rotation est suffisamment élevée pour disperser les charges détériorées : la conductivité électrique est supérieure dans le cas de la configuration contre-rotative. Le taux de cisaillement joue un rôle important dans la dispersion et la conservation du facteur de forme des nanotubes de carbone lors de l'élaboration de composites par extrusion.

L'influence de la température d'extrusion sur la dispersion des NTC dans le PA 11 a été étudiée entre 200 et 240 °C. La figure 24 présente l'évolution de la conductivité électrique avec la température de mélange pour des composites élaborés à 30 rpm, durant 15 minutes avec des vis co-rotatives (paramètres optimaux). Un saut de la conductivité de 5 décades est observé entre les composites extrudés à 200 et 240 °C. A 200 °C, la viscosité est trop élevée pour assurer une bonne dispersion des NTC. A 240 °C, la viscosité est faible : les charges ont la capacité de s'agglomérer sous l'effet des forces électrostatiques. La température de mélange idéale est de 220 °C, soit 20 °C au-dessus de la température de fusion du polymère. Ce résultat confirme les résultats obtenus dans le PA 6. Une viscosité moyenne favorise la diffusion des chaînes polymères dans le réseau de NTC.

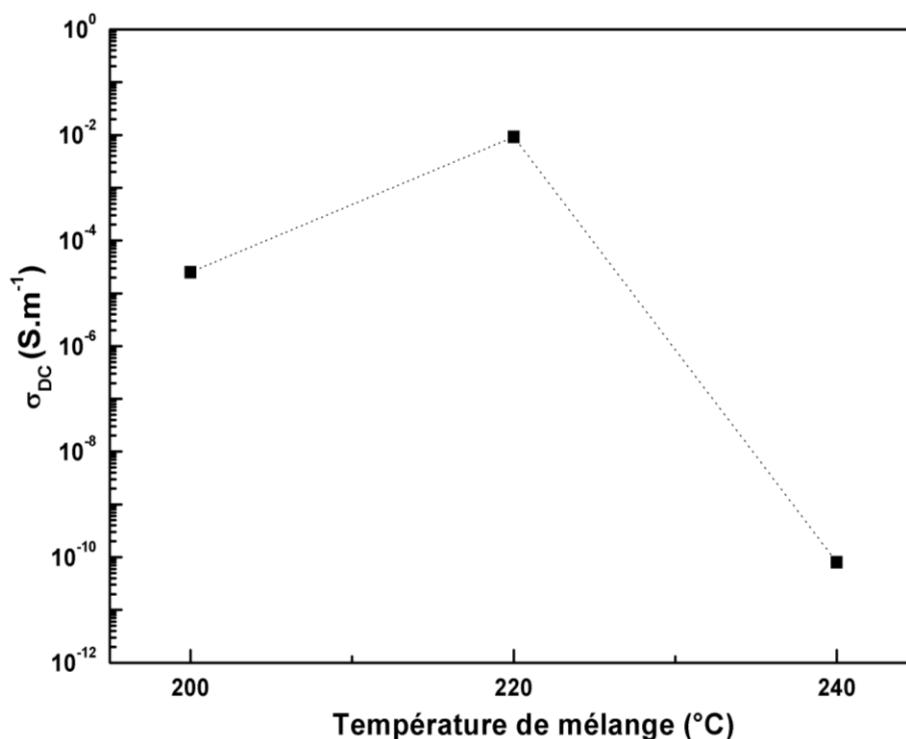


Figure 24 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec la température de mélange pour un composite PA 11/NTC multi parois chargé à 1,9 % vol. et obtenu pour un temps de mélange de 15 min, une vitesse de rotation des vis de 30 rpm et des vis co-rotatives

2. 3. Optimisation des paramètres d'extrusion

Pour éliminer toute utilisation de solvant, le PA 11 est désormais employé sous forme de poudre dont la température de fusion est inférieure de 10 °C à celle du PA 11 en granulés ($T_f = 189$ °C). Avant l'étape d'extrusion, la poudre de PA 11 et les NTC double parois sont dispersés à l'aide d'une canne à ultrasons dans l'acétone, éliminé par la suite sous l'action d'un évaporateur rotatif. Cette étape permet d'éviter la dispersion des particules dans l'atmosphère environnante. Elle a été réalisée pour chaque composite, i. e. chaque concentration de NTC. Les composites sont ensuite extrudés à une température de 210 °C ($T_f + 20$ °C), une vitesse de rotation des vis de 30 rpm et pendant 15 minutes. Les vis sont dans la configuration co-rotative.

Lors de la mise en forme des composites, les NTC s'alignent préférentiellement dans le plan du film : au-dessus du seuil de percolation, les valeurs de conductivité électrique fluctuent de 4 décades. Pour homogénéiser ces valeurs, les mesures par spectroscopie diélectrique ont été menées sur des échantillons cylindriques d'une épaisseur de 1-1,5 mm. Le but est de conserver une dispersion homogène des charges conductrices dans les trois dimensions de l'espace.

Le comportement en fréquence de la conductivité réelle $\sigma'(\omega)$ est représenté figure 25.

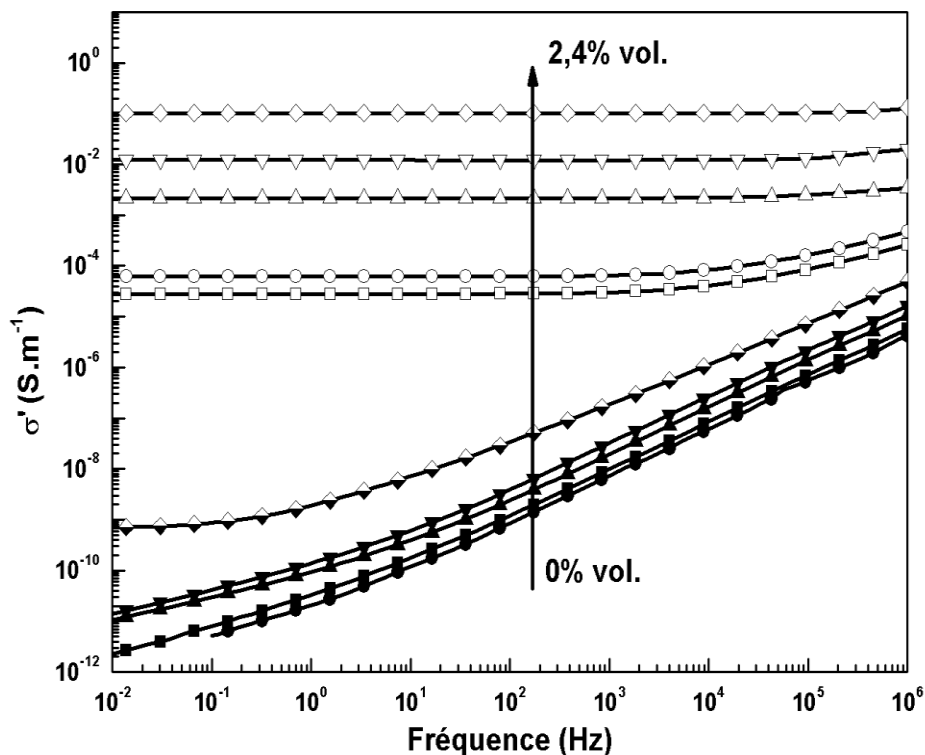


Figure 25 : Evolution en fréquence de la conductivité réelle σ' à 25 °C pour des pourcentages volumiques croissants de NTC (0 % vol. (●), 0,06 % vol. (■), 0,18 % vol. (▲), 0,41 % vol. (▼), 0,5 % vol. (◆), 0,59 % vol. (□), 0,76 % vol. (○), 0,94 % vol. (△), 1,2 % vol. (▽) et 2,4 % vol. (◇))

Les spectres sont obtenus à 25 °C dans une gamme de fréquence allant de 10^{-2} à 10^6 Hz. Le PA 11 et les composites faiblement chargés (< à 0,5 % vol.) présentent une conductivité croissante dépendante de la fréquence. Ce comportement est caractéristique d'un matériau diélectrique. La conductivité des composites chargés au-delà de 0,5 % vol. est indépendante de la fréquence. Les composites sont conducteurs électriques et la diffusion des porteurs de charges s'effectue dans l'amas infini. Pour une concentration de 0,5 % vol. de NTC, le composite suit un comportement intermédiaire : une conductivité dépendante de la fréquence de type ω^5 jusqu'à une fréquence critique ω_c de 0,15 Hz et une conductivité électrique de courant continu (palier indépendant de la fréquence) aux basses fréquences.

L'extrapolation à basses fréquences (10^{-2} Hz) permet de suivre l'évolution de la conductivité de courant continu avec le pourcentage volumique de NTC dans les composites PA 11/NTC (figure 26). Les valeurs présentées sont la moyenne des mesures effectuées sur deux échantillons provenant de la même extrusion.

Une variation abrupte de la conductivité indique l'existence d'un phénomène de percolation. L'ajustement des paramètres de la loi de puissance $\sigma = \sigma_0(p-p_c)^t$ effectué sur les figures 26 a) et b) donnent les valeurs suivantes : $p_c = 0,55$ % vol., $\sigma_0 = 8.10^{-2}$ S.m⁻¹ et $t = 2,4 \pm 0,3$. La valeur du coefficient t est proche de celle prédite par Stauffer⁷⁶ : le phénomène de percolation a lieu dans un réseau 3D. La valeur du seuil de percolation est divisée par 4 grâce à l'optimisation des paramètres d'extrusion : la dispersion des NTC a été améliorée et la dégradation du facteur de forme limitée.

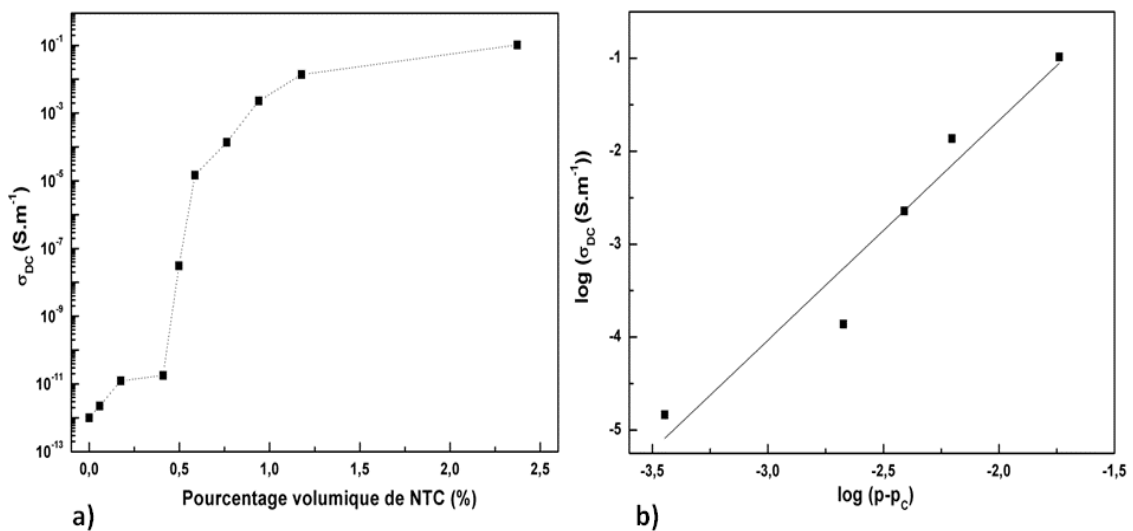


Figure 26 : a) Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25 °C pour des composites PA 11/NTC élaborés par extrusion (temps de mélange : 15 mn, vitesse de rotation des vis : 30 rpm, température de mélange : 210 °C, vis co-rotatives).

b) Comportement critique de la conductivité σ_{DC}

2. 4. Influence d'une molécule amphiphile

Barrau⁹⁴ a montré que l'utilisation d'une molécule amphiphile, l'acide palmitique, permet d'améliorer la dispersion des NTC dans des composites polyepoxy/NTC. Dans ces travaux, l'efficacité de cette molécule est maximale quand elle est mélangée aux charges pour un rapport massique de 1 : 1. Ainsi, la valeur du seuil de percolation dans ces composites a été divisée par vingt (passant de 1,9 % à 0,1 % massique) grâce à l'utilisation d'une molécule amphiphile.

La figure 27 compare les seuils de percolation de composites PA 11/NTC obtenus avec et sans acide palmitique. Le rapport massique acide palmitique : NTC est de 1 : 1. La molécule amphiphile a été dispersée par ultrasons dans le mélange NTC-acétone, complété par la poudre PA 11 avant l'étape d'évaporation de l'acétone et d'introduction dans l'extrudeuse bi-vis.

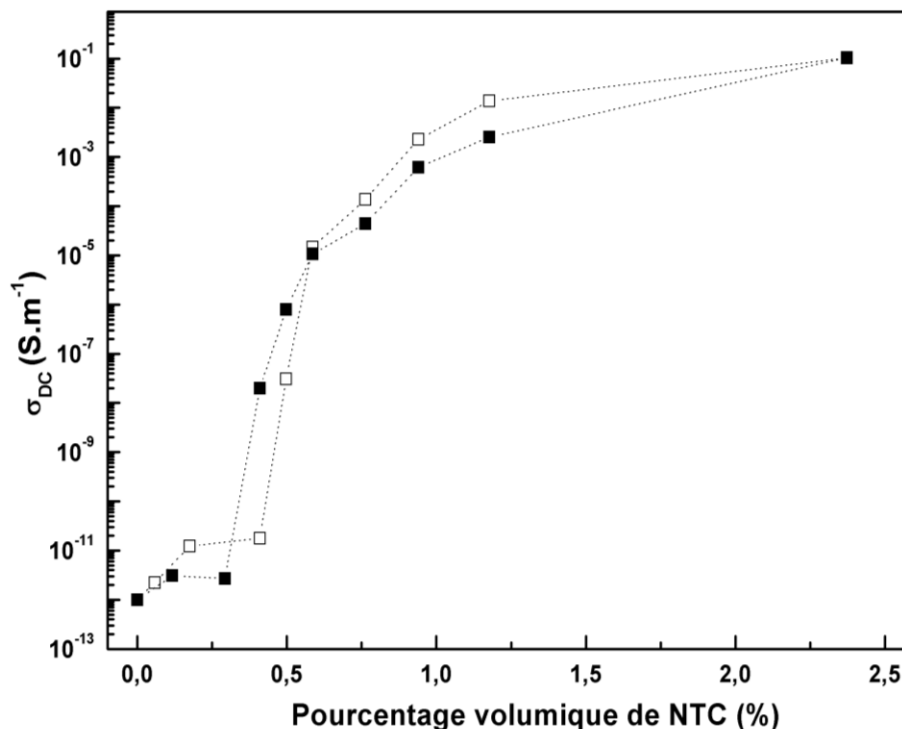


Figure 27 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25 °C pour des composites PA 11/NTC élaborés suivant le même protocole (paramètres d'extrusion optimisés) avec (■) et sans (□) acide palmitique

Les valeurs ajustées par la loi de puissance pour les composites PA 11/NTC avec et sans acide palmitique donnent des valeurs de seuil de percolation respectivement de 0,43 % vol. et 0,55 % vol. L'acide palmitique agit comme dispersant. Cependant, son influence est plus faible dans un composite à matrice polyamide qu'à matrice polyépoxy. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ce résultat : la première provient de la nature thermoplastique de la matrice polymère. Lors de la mise en œuvre des composites, les NTC

et l'acide palmitique, adsorbée sur ces derniers, sont mélangés au polymère thermoplastique à l'état fondu. La température de mise en œuvre est de 210 °C. Or, l'analyse thermogravimétrique de l'acide palmitique montre que, à cette température, sa dégradation est amorcée, avec une perte de masse associée de 19 %. L'effet de l'acide palmitique en tant qu'agent dispersant est réduit. A contrario, lors de la réticulation du réseau 3D d'une matrice thermodurcissable, la dispersion des NTC est figée sous l'effet de la température. La seconde hypothèse concerne les interactions électrostatiques de la molécule amphiphile avec la matrice polymère. Dans le cas du polyamide, les liaisons hydrogène des groupements amide peuvent présenter des affinités électrostatiques avec la tête hydrophile de l'acide palmitique : l'action de répulsion entre NTC est moins efficace.

Les études thermique, mécanique et diélectrique, présentées dans la suite de ce chapitre, ont été menées sur les composites élaborés par extrusion suivant les paramètres optimisés et sans ajout de molécule amphiphile. Elles permettent de mieux appréhender les interactions polymère/NTC mises en jeu dans ce type de composites.

II. Etude de la structure physique

Le polyamide 11 est un polymère semi-cristallin caractérisé par la présence d'une phase cristalline et d'une phase amorphe. L'évolution des propriétés de la structure physique des composites PA 11/NTC a été étudiée par analyse calorimétrique diatherme.

1. Phase cristalline

Les thermogrammes du PA 11 et des composites chargés jusqu'à 2,4 % vol. de NTC sont représentés figure 28 a). Ils ont été obtenus lors de la seconde montée en température et montrent l'évolution du pic de fusion avec la concentration en NTC. Le PA 11 est caractérisé par un double pic de fusion, dont le plus intense se situe à 188,7 °C. L'introduction de charges conductrices ne modifie pas la température de fusion du polymère. Cependant, dès 0,18 % vol. de NTC, un seul pic de fusion subsiste : la présence des NTC favorise la phase cristalline la plus stable. Un élargissement du pic de fusion est observé avec l'augmentation de la concentration en NTC. La figure 28 b) montre que la cristallinité des composites augmente de 4 % avec le taux de NTC, passant de 18,5 % à 22,5 % entre le polyamide 11 non chargé et le composite chargé à 2,4 % vol.

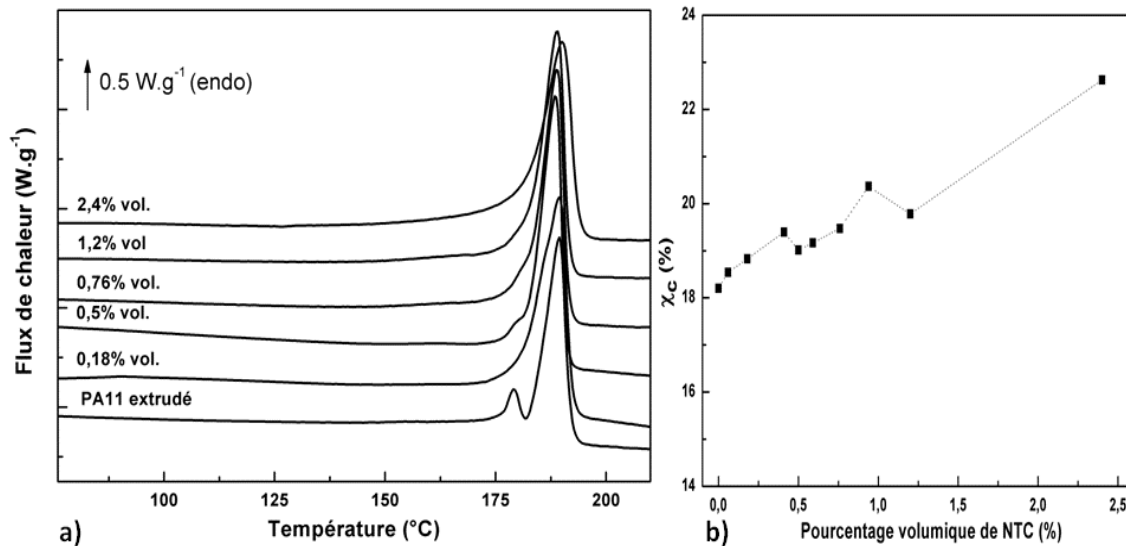


Figure 28 : a) Thermogrammes ACD des composites PA 11/NTC chargés à 0 %, 0,18 %, 0,5 %, 0,76 %, 1,2 % et 2,4 % vol. enregistrés lors de la 2nd montée en température
 b) Evolution du taux de cristallinité de composites PA 11/NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC déduit de l'aire sous la courbe des pics de fusion

L'élargissement du pic de fusion vers les basses températures ainsi que l'augmentation de la cristallinité avec le taux de charge en NTC montrent une augmentation de la distribution en taille des cristallites liée à la formation de nouveaux cristallites. La formation partielle de zones ordonnées à la surface des NTC, agissant comme germes de nucléation, peut être à l'origine de ces observations.

2. Phase amorphe

La température de transition vitreuse des composites PA 11/NTC a été relevée lors de la première rampe en température. Le saut de capacité calorifique associé à cette transition n'est pas observable lors de la seconde rampe en température. La figure 29 présente l'évolution de la température de transition vitreuse T_g avec le pourcentage volumique de NTC. Une chute de T_g est observée proche du seuil de percolation. La transition vitreuse du composite chargé à 0,41 % vol. se manifeste 4,5 °C en-dessous de celle du PA 11 non chargé. Concernant le composite chargé à 0,5 % vol., sa T_g augmente de quelques dixièmes de degré par rapport à celle du composite précédent. La T_g des composites chargés au-delà de 0,59 % vol. est équivalente à celle du PA 11 non chargé.

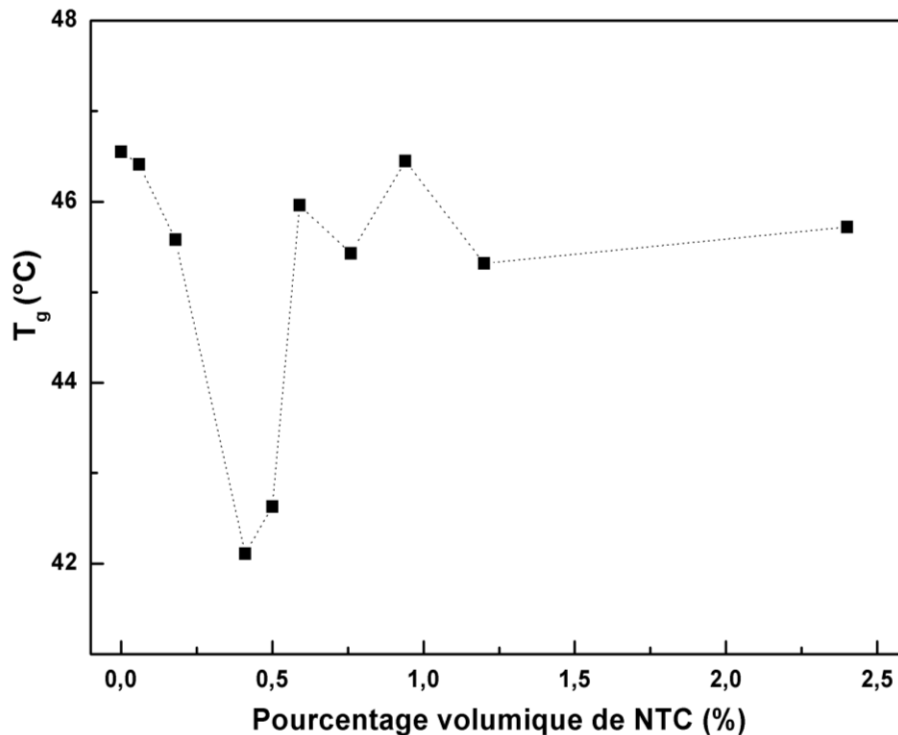


Figure 29 : Evolution de la température de transition vitreuse de composites PA 11/NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC relevée lors de la 1^{ère} montée en température

III. Comportement mécanique

L'influence des nanotubes de carbone sur les propriétés mécaniques des composites a été étudiée par spectrométrie mécanique en torsion rectangulaire. Cette étude renseigne sur la partie conservative et dissipative du module mécanique de torsion G des composites PA 11/NTC, relevées lors de la seconde montée en température. La dépendance de la température T_α (manifestation mécanique de la transition vitreuse) avec la concentration en NTC des composites a également été comparée lors des première et seconde montées en température.

1. Comportement vitreux et caoutchoutique

Le thermogramme du polyamide 11 et des composites chargés jusqu'à 2,4 % vol. est représenté figure 30. Le module conservatif G' , reporté en fonction de la température, met en évidence un plateau vitreux entre -130 et 30 °C et un plateau caoutchoutique entre 50 et 120 °C. Le module conservatif augmente sur toute la gamme de températures étudiée dès 0,18 % vol. de NTC introduits dans la matrice polymère. Cette évolution traduit une rigidification du polyamide par les charges carbonées. L'influence des NTC est plus marquée

sur le plateau vitreux que sur le plateau caoutchoutique. Il en résulte que le saut de G' au passage de la transition vitreuse est plus important pour les composites chargés en NTC. Sur le plateau vitreux, le module mécanique du PA 11 est plus proche de celui des NTC, la rigidification locale apportée par les charges est retranscrite de manière plus efficace à l'échelle du composite.

Quel que soit l'état du polymère (vitreux ou caoutchoutique), l'augmentation du module mécanique apportée par les NTC n'est pas linéaire avec leur concentration. La différence de module entre le PA 11 et le composite chargé à 0,18 % vol. est nettement plus marquée qu'entre composites chargés. Il y a une rupture du comportement mécanique entre le polymère non chargé et les composites PA 11/NTC.

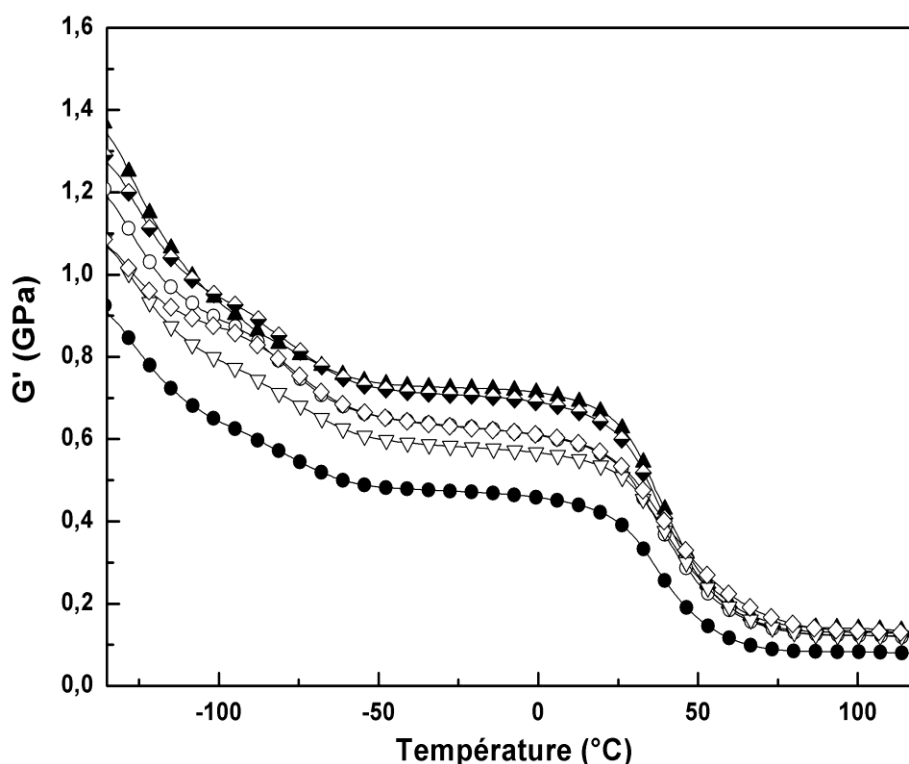


Figure 30 : Module conservatif G' des composites PA 11/NTC chargés à 0 % vol. (●), 0,18 % vol. (▲), 0,5 % vol. (◆), 0,76 % vol. (○), 1,2 % vol. (▽) et 2,4 % vol. (◇) en fonction de la température

2. Comportement viscoélastique

L'évolution de la partie dissipative des composites PA 11/NTC avec la température (figure 31) met en évidence deux pics de relaxation. La relaxation β , apparaissant à -76°C , est caractéristique de la mobilité des groupements amide du polyamide 11.

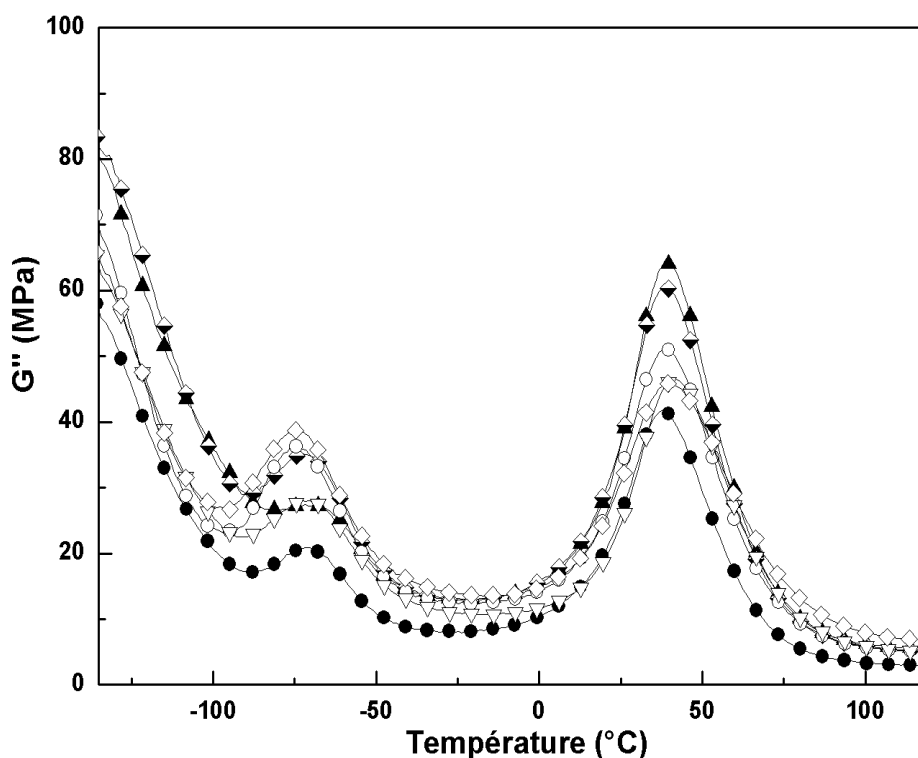


Figure 31 : Module dissipatif G'' des composites PA 11/NTC chargés à 0 % vol. (●), 0,18 % vol. (▲), 0,5 % vol. (◆), 0,76 % vol. (○), 1,2 % vol. (▽) et 2,4 % vol. (◇) en fonction de la température

Le pic observé à plus haute température est associé à la relaxation α , manifestation mécanique de la transition vitreuse. La température correspondant au maximum du pic est de 36,7°C. Le module dissipatif augmente avec la présence des NTC et ce, sur toute la gamme de température étudiée. La littérature rapporte un phénomène de stick-slip ou de friction à l'interface polymère/particule. Aucune conclusion ne peut être tirée quant à l'influence de la concentration en NTC. L'énergie dissipée due à la présence des charges est maximale aux températures des relaxations α et β . Ce résultat est cohérent avec l'augmentation du saut de G' pour les composites chargés : les NTC exacerbent la viscoélasticité du polymère.

L'évolution de la température T_α avec le pourcentage volumique de NTC est reportée figure 32. Cette température a été relevée au maximum du pic de la relaxation α lors de la première et de la seconde montée en température. Une chute de la température T_α , relevée lors de la première rampe en température, est observée au seuil de percolation électrique. La température T_α du composite chargé à 0,5 % vol. est d'environ 35 °C. Pour les autres composites, elle se situe en moyenne à 41°C. Ce résultat est analogue avec celui obtenu pour T_g en analyse calorimétrique diatherme.

La valeur de la température T_α du composite chargé à 2,4 % vol. (45 °C) est plus élevée que celle des autres composites. Ce résultat est difficile à interpréter, d'autant plus qu'aucune augmentation significative de la T_g de ce composite n'a été relevée en ACD. Aucune chute de T_α n'a été observée lors de la seconde montée en température. Entre le premier et le second balayage, une partie des liaisons créées lors du vieillissement physique

du polyamide 11 ont été rompues. Le phénomène associé à la chute de la température de transition vitreuse au seuil de percolation électrique dans les composites PA 11/NTC n'est observable que suite au vieillissement physique.

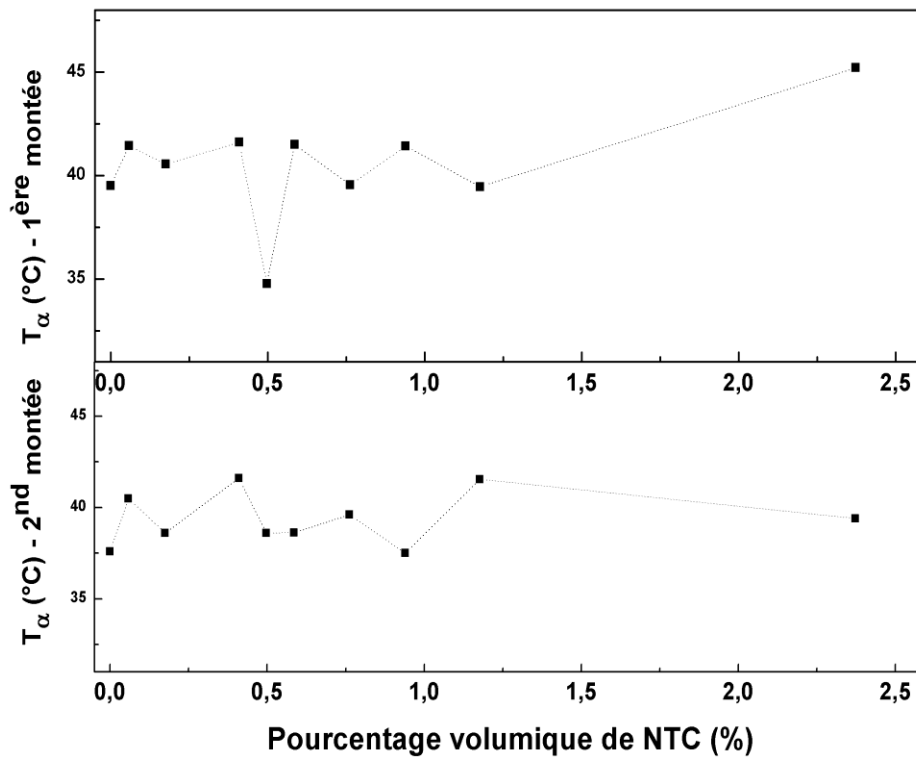


Figure 32 : Evolution de la manifestation mécanique de la transition vitreuse T_{α} des composites PA 11/NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC relevée lors de la 1^{ère} et de la 2nd montée en température

La température de la relaxation β , relevée au 1^{er} et 2nd balayage, n'est pas modifiée par la présence des NTC (non représentée).

IV. Comportement électrique

La caractérisation du comportement électrique des composites a été menée de -150 à 150 °C, par pas de 2 °C. Les fréquences balayées s'étalent de 10^{-1} à 10^6 Hz. L'étude de la partie imaginaire du module électrique a permis de suivre l'évolution de la mobilité moléculaire du polyamide 11 avec la concentration en nanotubes de carbone. Seule la relaxation α (manifestation diélectrique de la transition vitreuse) a été étudiée. En effet, les pics des relaxations β et γ ne sont pas suffisamment définis pour les échantillons PA 11/NTC cylindriques (épaisseur importante).

1. Relaxations diélectriques dans les composites isolants

La figure 33 présente la carte de relaxation de la partie imaginaire du module électrique d'un composite PA 11/NTC chargé à 0,18 % vol., tracée en fonction de la fréquence et de la température.

Deux relaxations apparaissent : la première, α , est caractéristique de la phase amorphe mobile du PA 11. L'origine de la seconde reste difficile à déterminer puisqu'à hautes températures plusieurs phénomènes peuvent se superposer (phase amorphe contrainte, MWS, conductivité).

L'allure des cartes de relaxation du polyamide 11 et des composites chargés à 0,06 % vol., 0,41 % vol. et 0,5 % vol. est identique à celle présentée figure 33.

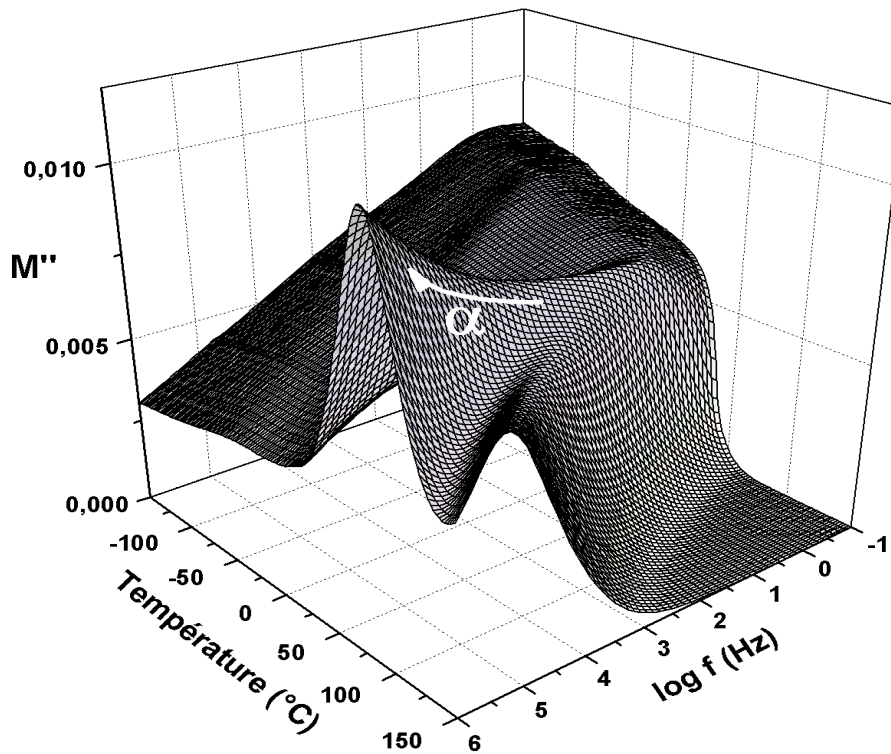


Figure 33 : Surface diélectrique de la partie dissipative du module électrique d'un composite PA 11/NTC chargé à 0,18 % en volume

Les diagrammes d'Arrhénius du PA 11 et des composites chargés de 0,06 % vol. à 0,5 % vol. ont été extraits des cartes de relaxation du module électrique M'' . Pour chaque isotherme, l'équation suivante a été utilisée pour ajuster les pics des deux modes observés et déterminer le temps de relaxation τ_M :

$$M'' = M_\infty - \frac{M_\infty - M_0}{[1 + (i\omega\tau_M)^\alpha]^\beta} \quad (33)$$

L'évolution avec la température des temps de relaxation du mode α est représentée figure 34.

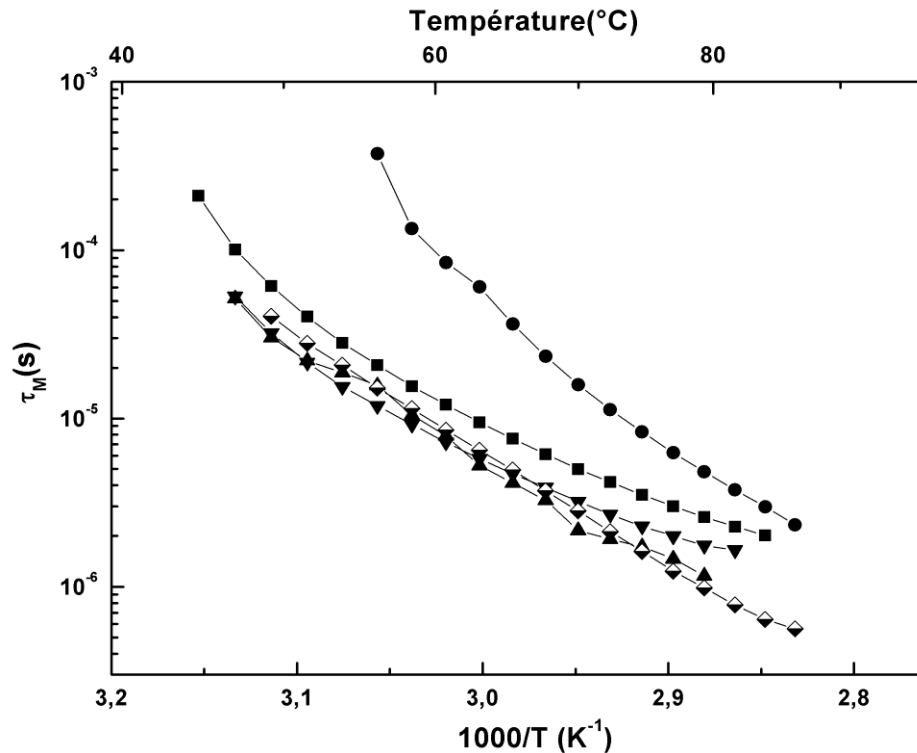


Figure 34 : Diagramme d'Arrhénius du mode α déduit de la partie imaginaire du module électrique pour le PA 11 (●) et les composites PA 11/NTC chargés à 0,06 % vol. (■), 0,41 % vol. (▼) et 0,5 % vol. (◊)

Les diagrammes d'Arrhénius sont utilisés pour comparer qualitativement l'influence des NTC sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères du polyamide 11. Concernant le mode α , les temps de relaxation suivent un comportement VTF (défini dans le chapitre 2), caractéristique d'une transition vitreuse. Ils diminuent avec l'incorporation de NTC dans la matrice polymère. Les charges conductrices diminuent la longueur des séquences de chaîne mobile : les NTC jouent le rôle de nœud topologique. L'influence des NTC sur la mobilité moléculaire du PA 11 n'est pas linéaire avec leur concentration. Elle est marquée entre le PA 11 non chargé et le composite chargé à 0,06 % vol. tandis que les temps de relaxation sont quasiment invariants pour les composites chargés entre 0,06 % vol. et 2,4 % vol. D'autre part, la modification de la mobilité moléculaire du PA 11 due à l'incorporation de NTC est plus importante à 60 °C qu'à 85 °C. A 85 °C, l'influence de la température sur la mobilité moléculaire des chaînes polymères est suffisamment importante pour masquer l'effet des NTC sur les temps de relaxation du PA 11.

2. Evolution isotherme du module électrique : d'un comportement isolant à conducteur

En comparaison à la surface diélectrique du module de pertes M'' d'un composite isolant (figure 33), la figure 35 présente celle d'un composite chargé à 0,76 % vol. situé au-dessus du seuil de percolation. Les relaxations dipolaires ne sont plus observables.

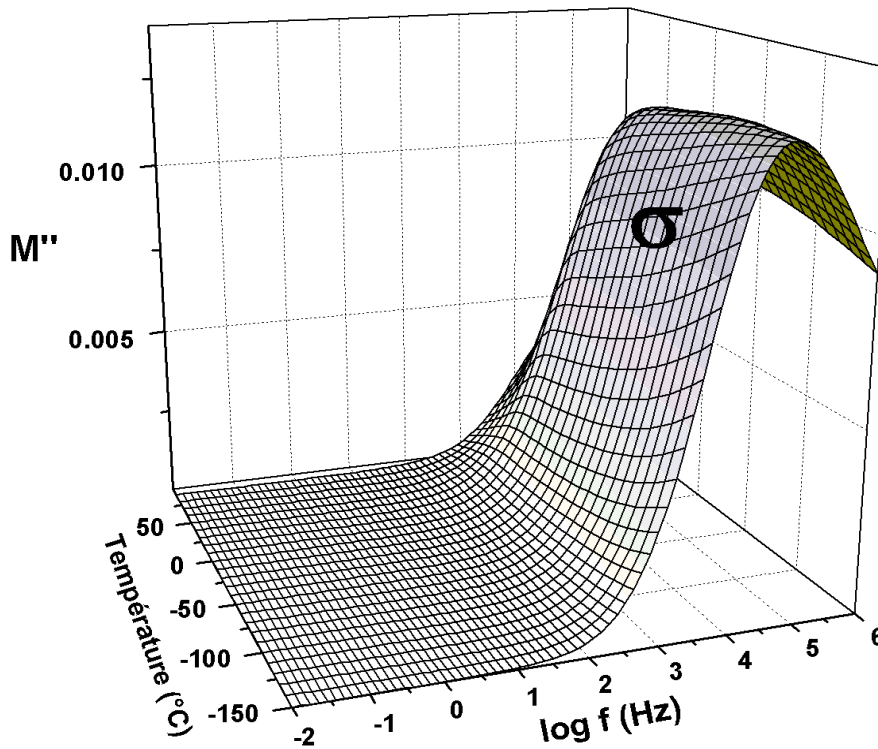


Figure 35: Surface diélectrique de la partie dissipative du module électrique d'un composite PA 11/NTC chargé à 0,76 % en volume

Le composite n'est plus un matériau diélectrique et l'influence du champ électrique sur les entités dipolaires du PA 11 disparaît : les porteurs de charges assurent désormais le transport du courant électrique à travers l'amas infini. La relaxation des porteurs de charges est caractérisée par un pic isochrone.

Une attention particulière a été portée à l'évolution isotherme (25 °C) de la partie dissipative du module électrique de l'ensemble des composites, isolants jusqu'à conducteurs (figure 36). Le mode de relaxation α est observé pour les composites isolants (chargés jusqu'à 0,41 % vol.). Les composites conducteurs (de 0,59 % vol. à 2,4 % vol.) présentent un pic à plus hautes fréquences associé à la relaxation de charges. Ce dernier se décale vers les hautes fréquences avec la concentration en particules conductrices. Lorsque la concentration en NTC augmente, la distance entre les états électroniques accessibles par les porteurs de charge est réduite : la relaxation de charges apparaît à plus hautes fréquences. Au niveau du seuil de percolation, représenté par le composite chargé à 0,5 % vol., le

module électrique montre un comportement particulier. Le pic de relaxation est une convolution d'une relaxation dipolaire et d'une relaxation de charges, signifiant que ces deux phénomènes ont lieu simultanément dans le composite.

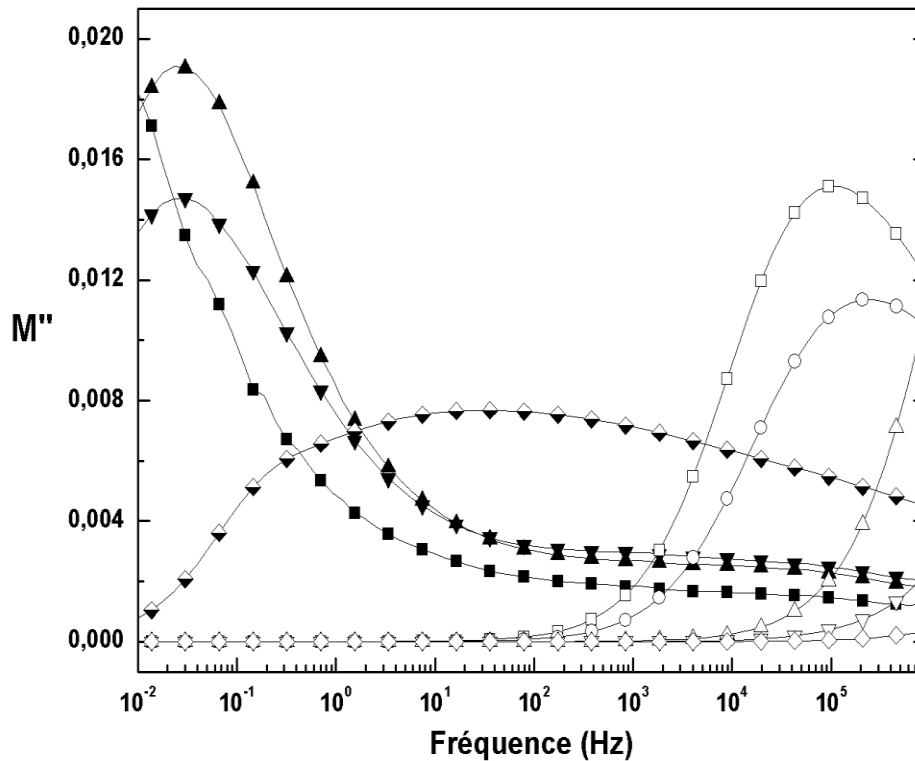


Figure 36 : Evolution de la partie imaginaire du module électrique avec la fréquence à 25 °C pour les composites PA 11/NTC chargés à 0,06 % vol. (■), 0,18 % vol. (▲), 0,41 % vol. (▼), 0,5 % vol. (◆), 0,59 % vol. (□), 0,76 % vol. (○), 0,94 % vol. (△), 1,2 % vol. (▽) et 2,4 % vol. (◇)

V. Discussion

L'élaboration de composites PA 11/NTC a été réalisée par voie solvant et par extrusion : le second procédé de mise en œuvre a permis d'éliminer totalement l'utilisation d'un solvant toxique. Les paramètres de l'extrudeuse ont montré leur importance dans l'obtention d'une dispersion optimisée des charges conductrices dans le polymère.

1. Facteur de forme apparent des charges conductrices

La linéarité entre $\log \sigma_{dc}$ et $\log (p-p_c)$, observée figure 37, confirme le phénomène de percolation dans les composites PA 11/NTC élaborés par voie solvant. Les meilleures valeurs ajustées des paramètres de la loi de puissance proposée par Kirkpatrick (équation (5)) sont : $p_c = 0,57$ % vol., $\sigma_0 = 2.10^{-5}$ S.m⁻¹ et $t = 2,0 \pm 0,2$.

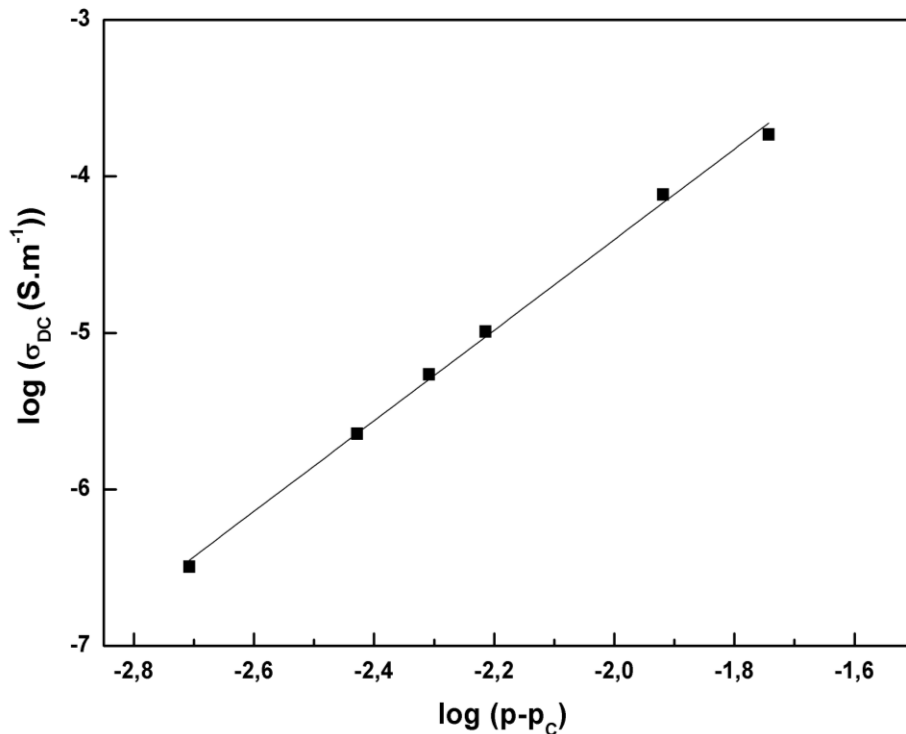


Figure 37 : Comportement critique de la conductivité σ_{DC} observé dans les composites PA 11/NTC élaborés par voie solvant

Le modèle exclu de Balberg⁷⁸ (bâtonnets rigides aléatoirement dispersés dans une matrice) lie le facteur de forme apparent f_a des charges et la valeur du seuil de percolation :

$$f_a \cdot p_c = \frac{L}{r} \cdot p_c = 1,6 \pm 0,2 \quad (32)$$

avec L , la longueur des bâtonnets et r , leur rayon. Connaissant le seuil de percolation des composites PA 11/NTC élaborés par voie solvant (0,57 % vol.), le facteur de forme apparent des nanotubes de carbone est estimé à 281. Cette valeur est très éloignée du facteur de forme annoncé pour ce type de NTC (10^3 - 10^5)¹⁰⁵. Trois principales raisons peuvent être à l'origine de la réduction de ce paramètre géométrique :

- une dégradation des NTC lors du mélange par ultrasons dans le polymère (diminution de la longueur des nanotubes);
- la formation de fagots de nanotubes de carbone (augmentation du diamètre apparent des particules) ;
- une dispersion non aléatoire des charges conductrices.

Il est reconnu que la formation de fagots de nanotubes peut avoir lieu dans ce type de composite. La partie suivante analyse la possible influence de la matrice polymère sur la valeur relativement faible du facteur de forme apparent des NTC, i. e. de la valeur du seuil de percolation obtenu.

2. Incidence de la nature de la matrice polymère sur la valeur du seuil de percolation

La valeur du seuil de percolation obtenu dans le PA 11 par extrusion est une des plus basses observées dans un polymère thermoplastique semi-cristallin. La figure 38 présente un état de l'art sur la valeur du seuil de percolation p_c dans des systèmes polymère/NTC en fonction de la matrice : thermodurcissable (TD)⁷⁴, thermoplastique amorphe^{84,106-109} et thermoplastique semi-cristallin^{104,110-116}. La valeur obtenue dans le polyamide 11 est indiquée par une flèche.

La valeur la plus basse a été observée lors de la dispersion de NTC dans un polymère thermodurcissable. Dans un thermoplastique semi-cristallin, le seuil de percolation le plus faible a été établi pour la matrice PET¹¹⁰. Une différence nette apparaît sur les valeurs de p_c obtenues pour les composites à matrice thermoplastique semi-cristallin : quelle que soit la méthode d'élaboration, les valeurs sont systématiquement plus élevées dans ce type de matrice que dans des matrices polymère thermodurcissable et thermoplastique amorphe.

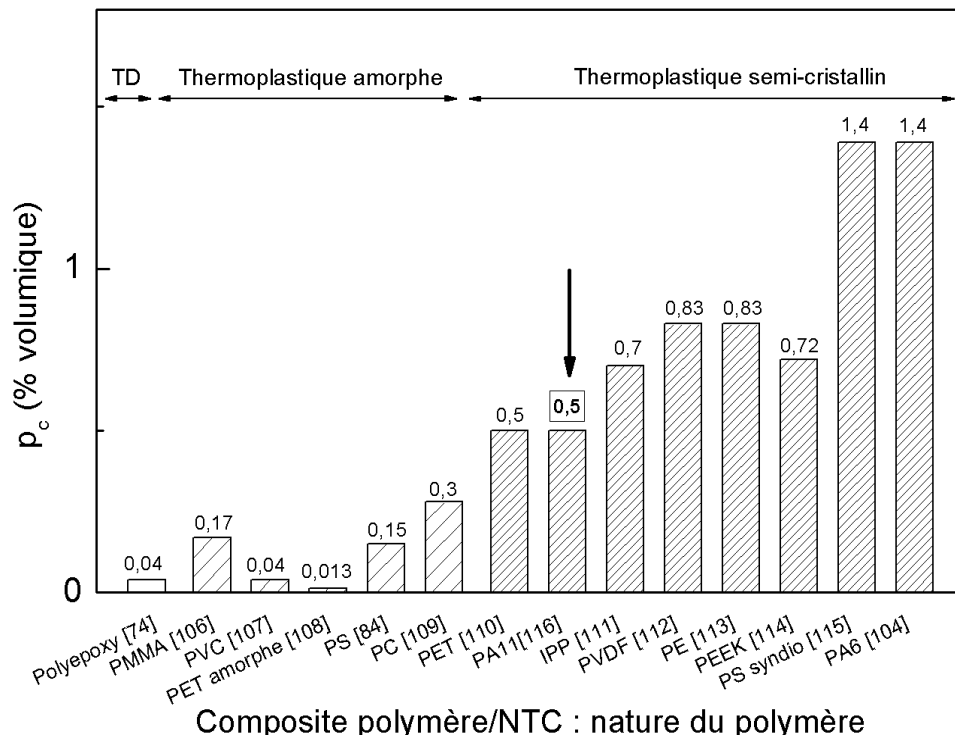


Figure 38 : Comparaison des seuils de percolation de NTC (non fonctionnalisés) en fonction de la nature de la matrice polymère

Le phénomène de percolation observé pour les composites élaborés par voie solvant et par extrusion apparaît pour des concentrations en NTC équivalentes. Les conditions de mise en œuvre ne sont pas le facteur limitant à la valeur du seuil de percolation dans des composites à matrice thermoplastique semi-cristallin. Des valeurs de p_c extrêmement basses ont été observées dans des composites polyépoxy/NTC⁷⁴. Les seuils de percolation sont également faibles dans des thermoplastiques amorphes. La mise en œuvre des composites

ayant été écartée, la différence majeure résidant entre ces trois types de polymère (thermodurcissable, thermoplastique amorphe et semi-cristallin) est la présence d'une phase ordonnée dans les polymères semi-cristallins. La structure organisée des cristallites empêche l'introduction des NTC dans cette phase et interfère ainsi dans la formation de l'amas infini en perturbant l'établissement du chemin percolant.

Même si de la transcristallinité¹¹⁷⁻¹¹⁹ peut apparaître à la surface des NTC et perturber la création du réseau percolant, l'augmentation de la longueur du chemin percolant due à la présence des cristallites est l'explication la plus raisonnable aux hautes valeurs de p_c observées dans les thermoplastiques semi-cristallins. La dispersion des NTC dans les trois dimensions de l'espace n'est plus aléatoire et le chemin conducteur nécessite une concentration en NTC plus élevée lors de sa formation : la valeur du seuil de percolation augmente.

3. Transport électronique

La compréhension des phénomènes de transport électronique dans des composites conducteurs permet de mieux appréhender le comportement des porteurs de charge dans de tels matériaux hétérogènes. En dessous du seuil de percolation, la distance entre particules conductrices est importante, tout comme la quantité de polymère présente. Une faible densité de porteurs de charge franchit par effet tunnel la barrière de potentiel située entre des sites localisés (modèle de Sheng¹²⁰). La conductivité électrique du composite est égale à celle du polymère.

Au-dessus du seuil de percolation, la couche de polymère qui entoure les particules conductrices est fine. Cette épaisseur de matériau isolant entre les charges implique que la conductivité électrique des composites conducteurs est inférieure à la conductivité intrinsèque des charges. Deux mécanismes de transport régissent les propriétés de conduction des composites. A très basses températures, l'effet tunnel permet le transport des charges sur l'amas percolant. Quand la température augmente, un deuxième mécanisme s'ajoute au précédent : les barrières de potentiel sont modifiées et l'énergie thermique apportée permet leur franchissement par les porteurs de charge. Ce mécanisme est décrit par Efros et Shklovskii^{121,122} pour des matériaux semi-conducteurs et par Elliott¹²³ (modèle de sauts de barrières corrélés-CBH) pour des composites. Il est communément appelé conduction par sauts (hopping).

Ce phénomène a été observé dans un composite PVDF-TrFE chargé en fils métalliques submicroniques : entre -150 °C et -100 °C, le mécanisme de transport est l'effet tunnel. Au-delà de -100 °C, le hopping devient majoritaire. La conduction dans d'autres composites (avec des charges différentes) sont également décrits par le modèle d'Efros et Shklovskii^{124,125}. Cependant, dans ces exemples, la conduction par hopping est majoritaire sur l'effet tunnel même à très basses températures (jusqu'à -150 °C)¹²⁶.

Bien au-delà du seuil de percolation, on parle de systèmes ségrévés. Les particules forment des agrégats et la couche de polymère qui les entoure disparaît. Le mécanisme de transport de charges change : on passe alors d'une conduction par saut à une conduction ohmique entre particules. La valeur de la conductivité électrique des composites augmente alors pour des concentrations en particules conductrices élevées^{127,128}.

Dans les composites conducteurs, une augmentation de la conductivité avec la température a été observée (annexe A. 3. 1.) et laisse penser que l'effet tunnel n'est pas le seul mécanisme de transport dans les composites PA 11/NTC.

La figure 39 montre l'évolution de la conductivité en fonction de $T^{1/2}$. La variation linéaire montre, par l'intermédiaire du modèle d'Efros et Shklovskii, un phénomène de transport gouverné majoritairement par le hopping.

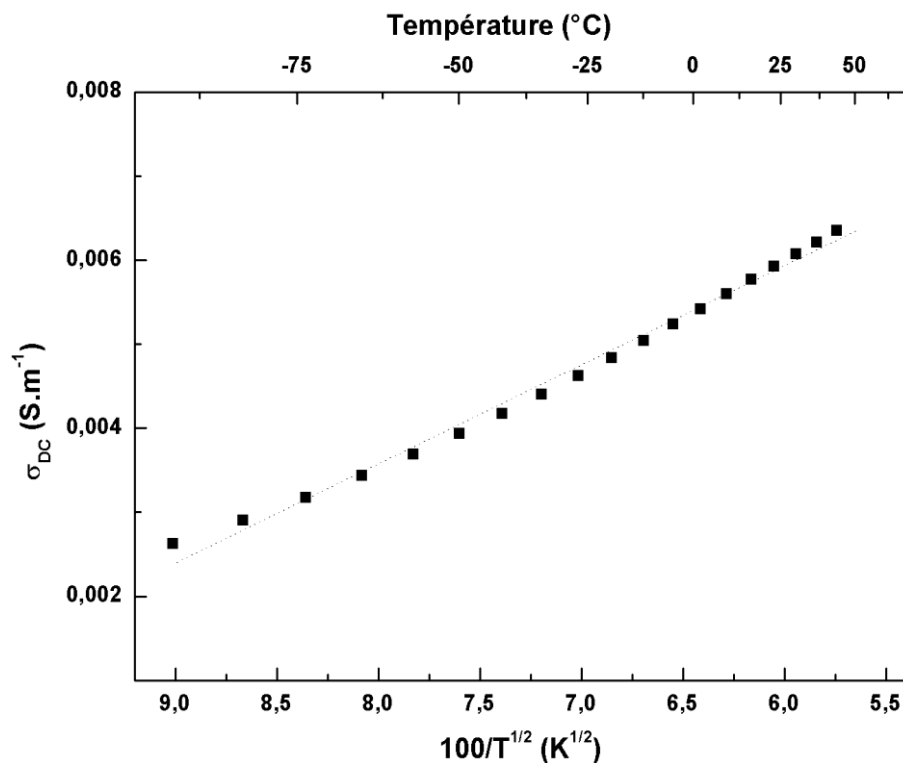


Figure 39 : Variation de σ_{DC} en fonction de $100/T^{1/2}$ pour un composite PA 11/NTC chargé à 1,2 % vol.

4. Corrélation entre seuil de percolation et température de transition vitreuse

Nos travaux ont mis en évidence une dépression (chute suivie d'une augmentation) de la température de transition vitreuse de composites à matrice polymère. Ce phénomène a déjà été observé dans des composites polypyrrole/NTC, polyépoxy/NTC⁷⁴ et polycarbonate/NTC¹²⁹. Cette chute de T_g est encore difficile à expliquer. Une première hypothèse concerne une modification de la structure moléculaire du polymère à l'approche

de la formation de l'amas percolant pouvant être identifié comme un changement de connectivité. Cependant, la dépression de la T_g n'apparaît que dans le cas de composites à charges conductrices.

Barrau a comparé l'évolution de la T_g avec la concentration en charges conductrices de composites polyepoxy/polypyrrole et polyepoxy/NTC⁷⁴. Une dépression de la T_g au seuil de percolation électrique a été constatée dans les deux systèmes. Elle est plus marquée dans le cas du polypyrrole : 15 °C au lieu de 5 °C pour les composites chargés en NTC. En comparant les résultats obtenus à charges conductrices équivalentes (NTC), la dépression de la T_g est du même ordre de grandeur (5°C).

Une diminution de la T_g avec l'introduction de particules isolantes peut apparaître dans des composites à matrice polymère¹³⁰. Les particules jouent le rôle de plastifiant en augmentant le volume libre accessible par les chaînes polymères. Cependant, cette chute n'est pas suivie d'une augmentation de la T_g à des concentrations supérieures en particules.

L'apparition de ce phénomène est liée à la formation du réseau percolant de particules conductrices. L'originalité et la difficulté d'interprétation de cette dépression proviennent du fait qu'elle a une origine électrique révélée par des moyens de caractérisation thermique. Les travaux de Barrau indiquent que la nature des particules conductrices (morphologie et/ou conductivité électrique intrinsèque) a une influence sur l'intensité de la dépression. A matrice polymère identique (polyepoxy), des domaines conducteurs globulaires (100-400 nm) de conductivité électrique équivalente à $1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (polypyrrole) induisent une dépression trois fois plus importante que des particules à haut facteur de forme possédant une conductivité électrique intrinsèque 10000 fois supérieure (nanotubes de carbone). De plus, à particules conductrices équivalentes (NTC), l'ordre de grandeur de la dépression (autour de 5°C) est équivalent quelle que soit la matrice polymère considérée (thermodurcissable : epoxy, thermoplastique amorphe : polycarbonate ou semi-cristallin : polyamide 11).

Une dépression de la perméabilité magnétique a été observée dans des composites à matrice polymère chargés en particules de fer¹³¹. Juste avant l'établissement du chemin conducteur, des courants de Foucault apparaissent dans les amas conducteurs dus à la variation du champ magnétique. Les courants de Foucault provoquent l'apparition d'un effet Joule dans le composite. Les moments magnétiques, tout comme la perméabilité magnétique, sont affectés.

Une fois le chemin percolant créé, des courants de Foucault sont également générés, mais les électrons sont libres de se déplacer sur l'amas infini : l'effet Joule disparaît. La perméabilité magnétique des composites redevient celle de la matrice non chargée. Ces deux comportements se traduisent par une dépression du comportement magnétique du composite en fonction de la concentration en particules de fer.

Thangaraju¹³² a mis en évidence une dépression de la longueur de diffusion thermique dans un matériau composite solide amorphe, le $\text{Ge}_{20}\text{Bi}_x\text{Se}_{70-x}\text{Te}_{10}$, lors de la formation d'un réseau interconnecté d'atomes de bismuth. Avant la formation du réseau

percolant, les atomes de bismuth se présentent comme des hétérogénéités à la diffusion de la chaleur : la longueur de diffusion diminue. Quand le seuil de percolation électrique est atteint, une conductivité électrique assurée par les électrons de la bande de conduction du bismuth apparaît. Cet excès de charges est mis à contribution pour le transport thermique et permet de rééquilibrer la longueur de diffusion thermique.

Dans le cas de composites conducteurs à matrice polymère, la dépression observée reste encore difficile à expliquer. Une modification particulière de la mobilité moléculaire à la formation du réseau percolant ne peut pas être la seule explication à la dépression de la T_g observée. Deux comportements semblent se dessiner : avant le seuil de percolation où les porteurs de charge sont localisés sur des amas conducteurs isolés et après le seuil de percolation où la longueur de diffusion des porteurs augmente lors de la formation de l'amas infini.

5. Propriétés physiques des composites

L'incorporation des NTC dans le polyamide 11 induit des changements des propriétés mécaniques et diélectriques dès l'introduction d'un très faible taux de charge de NTC. L'évolution de ces propriétés n'est pas linéaire avec la concentration en charges conductrices. Un changement de comportement notable est observé entre le PA 11 seul et un composite très peu chargé. Cependant, jusqu'à 2,4 % en volume, les différentes propriétés des composites sont très peu modifiées. Une dispersion homogène des NTC dans le PA 11 peut être donnée comme explication à ces observations. La cristallinité, le comportement mécanique et diélectrique du PA 11 sont légèrement modifiés par la présence des NTC, mais ne sont pas influencés par leur quantité.

La dispersion de charges conductrices dans un polymère thermoplastique semi-cristallin par un procédé industriel est validée. Le travail réalisé pour les composites PA 11/NTC a permis d'optimiser les paramètres de mise en œuvre qui pourront être repris dans le cas des composites piézoélectriques PA 11/PZT et amortissants PA 11/PZT/NTC. Le niveau de conductivité électrique atteint au-dessus du seuil de percolation permet l'écoulement de charges électrostatiques. L'étude des propriétés mécaniques a montré que le module mécanique des composites chargés jusqu'à 2,4 % en volume de NTC reste proche de celui du PA 11.

Chapitre 4 : Composites piézoélectriques à matrice polyamide 11

Les composites piézoélectriques sont des matériaux électroactifs composés d'une phase inorganique active dispersée dans une matrice organique inerte. L'originalité de ce type de matériau consiste à associer les fortes propriétés piézoélectriques de particules céramiques à la faible densité et la ductilité d'un polymère.

Seules les données de la céramique de PZT massive ont été communiquées par le fabricant ; la caractérisation des poudres ferroélectriques a donc été une étape nécessaire avant leur dispersion dans la matrice polymère. L'étude de leur structure cristalline a permis une meilleure compréhension des propriétés électroactives des composites piézoélectriques PA 11/PZT. Après avoir validé le procédé de mise en œuvre de ce type de composite, l'influence des particules de PZT sur les propriétés thermique, mécanique et diélectrique du polyamide 11 a été étudiée.

Les composites PA 11/PZT nécessitent d'être polarisés pour acquérir la propriété de piézoélectricité. Après cette étape de polarisation, le coefficient piézoélectrique d_{33} a été quantifié en fonction du taux de charge (15, 30 et 45 % en volume) et de la taille des particules de PZT (600, 900 et 1200 nm). Le rôle de la matrice polymère sur les propriétés électroactives des composites a été discuté.

I. Particules de Titanate Zirconate de Plomb

1. Structure cristalline

1. 1. Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution

Les poudres de PZT ont été analysées par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR). Seules les particules de 600 nm ont été caractérisées : les particules de 900 et 1200 nm ne sont pas assez fines pour être transparentes aux électrons. La figure 40 a) montre des particules sans forme spécifique, proches d'une morphologie sphérique d'un diamètre compris entre 450 et 600 nm. Une structure polycristalline est mise en évidence sur la figure 40 b) : la taille de grains est estimée à 15 nm. Une analyse par spectroscopie (EDS) a révélé une homogénéité de la composition atomique des particules ($\text{PbZr}_{0,59}\text{Ti}_{0,41}$). Des impuretés monocristallines ont également été observées et associées au dioxyde de titane utilisé dans la fabrication du PZT. Cependant, aucun pic de Bragg caractéristique de cette phase n'apparaît en analyse DRX, signifiant que le dioxyde de titane est présent à moins de 5 % en masse dans la composition des poudres de PZT.

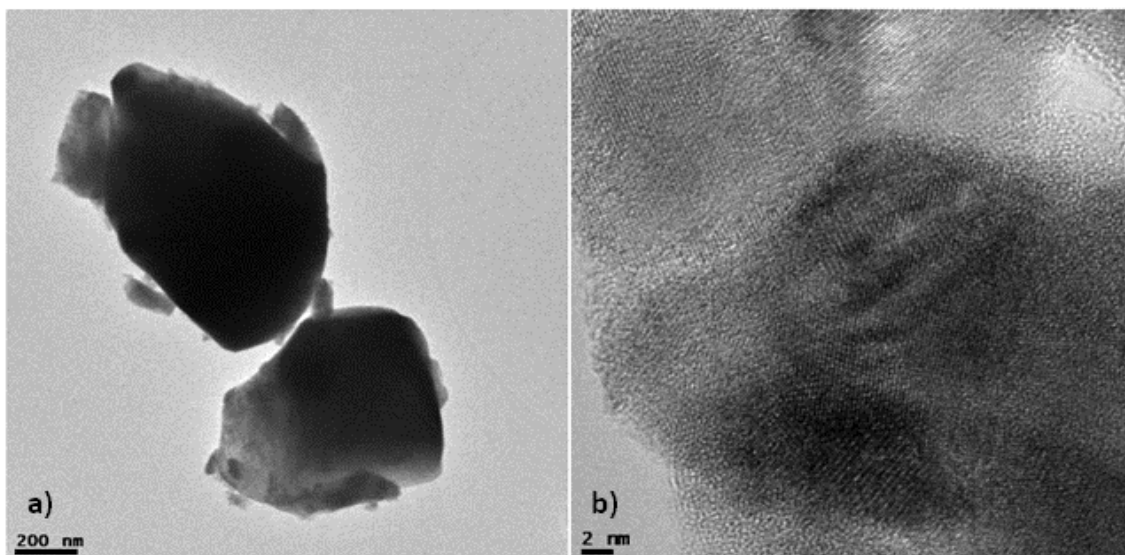


Figure 40 : Images a) MET en champ clair et b) METHR de particules de PZT de 600 nm

1. 2. Diffraction des Rayons X

Les diagrammes de diffraction des poudres de 600, 900 et 1200 nm obtenus par DRX sont présentées figure 41.

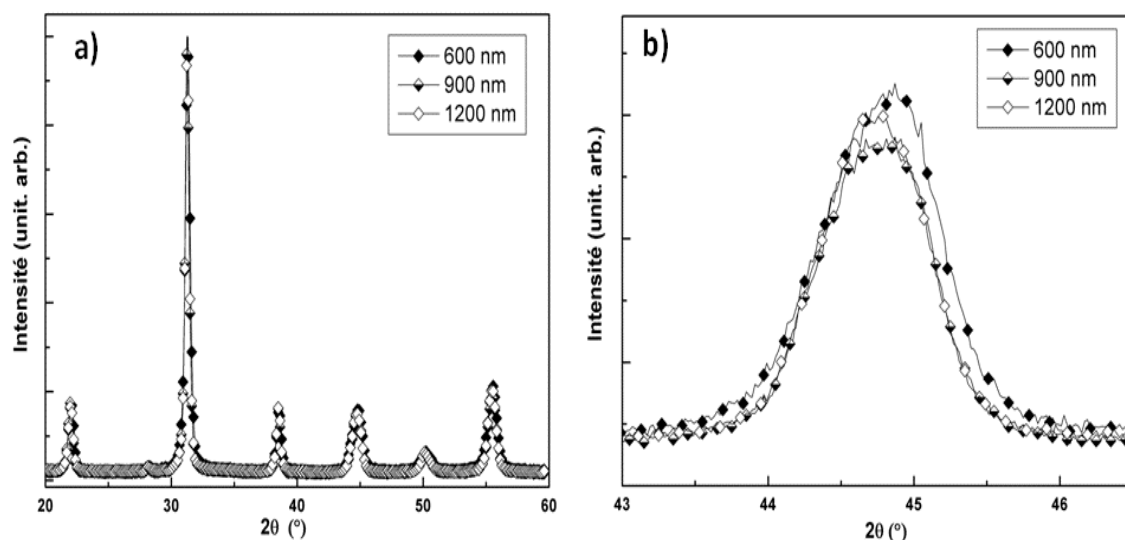


Figure 41 : a) Diffraction des rayons X des poudres de PZT en fonction de leur diamètre. b) Agrandissement centré sur le pic de Bragg apparaissant à 45°

Les pics de Bragg apparaissant sur la figure 41 a) mettent en évidence une structure pérovskite. Aucune variation de la valeur des angles de diffraction avec la taille des particules n'est observée. Les solutions solides de PZT cristallisant dans la zone

morphotropique sont formées de deux phases de symétrie quadratique et rhomboédrique. Les deux phases se distinguent par diffraction des RX notamment dans le domaine angulaire (40-50°) en 2θ où coexistent les réflexions $(002)_Q$ et $(200)_Q$ de la phase quadratique et la réflexion $(202)_R$ de la phase rhomboédrique. Les particules de PZT présentent une phase cristalline majoritairement rhomboédrique (figure 41 b)). La largeur du pic indique qu'une très faible quantité de phase quadratique coexiste. Les particules sont ferroélectriques mais leur phase cristalline n'appartient pas à la frontière de phase morphotropique (FPM) pour laquelle les propriétés ferroélectriques sont les plus élevées. En effet, la coexistence des phases rhomboédrique et quadratique n'est pas suffisamment marquée. La taille des particules n'a pas d'influence sur l'intensité du pic et sur sa position angulaire.

Les valeurs des propriétés ferroélectriques annoncées par le fabricant laissent penser que la structure cristalline du PZT massif se situe dans la FPM. L'obtention des poudres par broyage de la céramique massive a modifié leur phase cristalline.

Plusieurs auteurs ont montré que la calcination des poudres pouvait entraîner une évolution de leur phase cristalline¹³³⁻¹³⁵. Deux températures de chauffe ont été testées avant de soumettre la poudre de 600 nm à une analyse DRX : 790 et 1100°C (pendant six heures avec une rampe de montée en température de 6 °C.min⁻¹). Les diffractogrammes obtenus sont présentés figure 42.

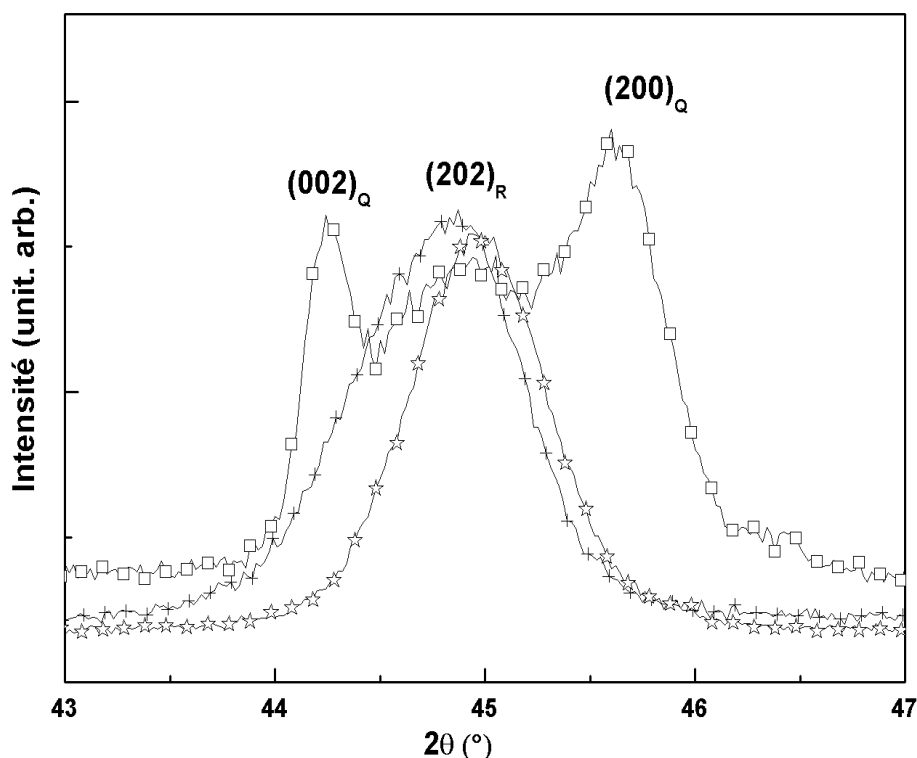


Figure 42 : Diffraction des rayons X de poudre de PZT de diamètre 600 nm non chauffée (+), chauffées à 790°C (☆) et 1100°C (□)

Une chauffe à 790 °C induit une légère réduction de la largeur du pic : la phase rhomboédrique est favorisée. Après une calcination à 1100 °C, la phase cristalline de la

poudre de PZT est modifiée. Deux pics supplémentaires sont apparus : ils sont caractéristiques de la phase quadratique.

Il y a désormais une coexistence marquée des phases rhomboédrique et quadratique dans la structure cristalline de la poudre de PZT 600 nm calcinée à 1100°C. Le résultat obtenu confirme ceux de la littérature précédemment cités. La phase cristalline appartient désormais à la FPM ; des propriétés ferroélectriques accrues sont attendues.

L'effet de frittage induit par l'étape de calcination modifie la granulométrie des poudres : leur diamètre devient largement supérieur au micron et n'est plus calibré. Cette étape n'est pas réalisable avant l'incorporation des poudres dans le polyamide 11 puisque notre objectif est d'étudier l'influence de la taille des particules (submicronique et micronique) sur les différentes propriétés physiques des composites PA 11/PZT.

2. Permittivité diélectrique

Les poudres de PZT ont été frittées par Spark Plasma Sintering (SPS). Cette technique permet de limiter la croissance des grains grâce à un procédé de frittage rapide. La poudre est portée à 790 °C pendant 5 minutes avec une vitesse de montée de 47 °C.min⁻¹ et une pression de compactage de 50 MPa. Une céramique, dont le taux de densification est compris entre 72 et 79 %, est obtenue pour chaque diamètre de poudre. La température de 790 °C est choisie pour ne pas modifier la phase cristalline des poudres lors du procédé de frittage flash.

La figure 43 présente l'évolution de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique des céramiques frittées en fonction de la température, mesurée à 1 kHz par spectroscopie diélectrique dynamique.

La partie réelle (figure 43 a)) augmente entre -150 °C et 250 °C, quelle que soit la taille de la poudre frittée. L'augmentation de la permittivité diélectrique est plus marquée à partir de 150 °C : la transition caractéristique de la température de Curie (qui se manifeste par un pic) débute et n'est pas complètement visible sur la gamme de température étudiée. La distribution en température de cette transition est attribuée à une forte hétérogénéité du volume des domaines monocristallins de la céramique de PZT.

La valeur de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique est faible et invariante jusqu'à 150 °C (figure 43 b)). Elle augmente de manière significative jusqu'à 250 °C, température limite d'exploitation des spectres en spectroscopie diélectrique dynamique. Dans les céramiques polycristallines, les pertes diélectriques sont attribuées à la présence des défauts et des murs de domaines monocristallins. Ces pertes deviennent importantes à l'approche de la température de Curie¹³⁶.

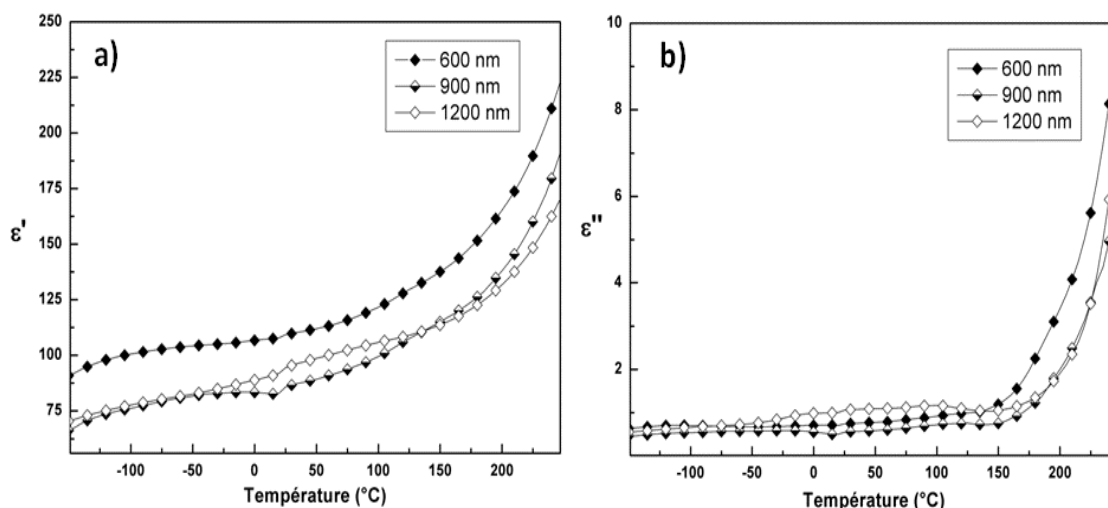


Figure 43 : Parties a) réelle et b) imaginaire de la permittivité diélectrique à 1 kHz de céramiques de PZT obtenues par frittage flash à partir de poudres de 600, 900 et 1200 nm.

Il n'y a pas d'influence de la taille des particules sur la valeur de la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique des poudres frittées. La céramique frittée à partir de poudre de 600 nm possède les valeurs de ϵ' et de ϵ'' les plus élevées : ceci s'explique par un taux de densification important (79 % de la densité théorique contre 72 % pour les deux autres céramiques) et un nombre d'interfaces plus grand. A 26 °C, les permittivités diélectriques réelle et imaginaire sont constantes avec la fréquence (entre 10^{-1} et 10^6 Hz), quelle que soit la céramique caractérisée (non représentées).

3. Détermination de la température de Curie

3. 1. Diffraction des rayons X en température

L'étude de la poudre de PZT 900 nm par diffraction X en température permet d'accéder à une estimation de la température de Curie. Le pas de la mesure en température est de 50 °C. La figure 44 montre qu'à 200 °C le pic de diffraction s'affine : la structure rhomboédrique est favorisée par rapport à la structure quadratique. Jusqu'à 350°C, l'intensité du pic augmente. A 400 °C, le diffractogramme est équivalent à celui obtenu à 350°C (non représenté ici), i. e. l'intensité maximale est atteinte : la phase cristalline des particules de PZT est désormais cubique. La transition de Curie s'effectue entre 300 et 350 °C.

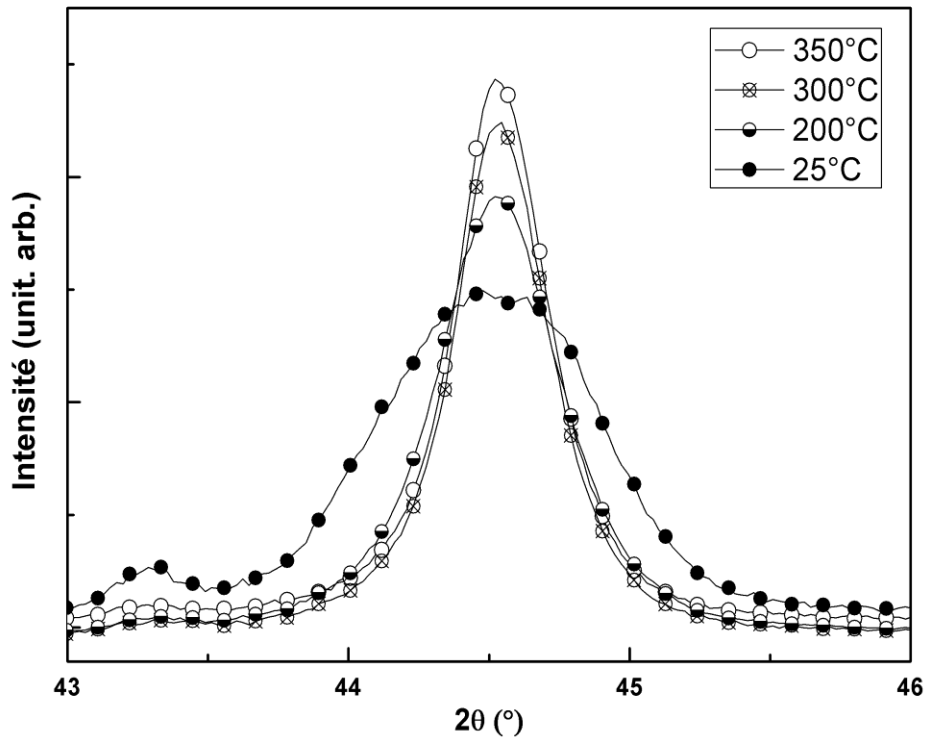


Figure 44 : Diffraction des rayons X de poudre de PZT de diamètre 900 nm à 25 °C, 200 °C, 300 °C et 350 °C

3. 2. Cycle d'hystérésis

La propriété de ferroélectricité est caractérisée par la présence d'un cycle d'hystérésis. Au-delà de la température de Curie, le matériau devient paraélectrique et le cycle de la polarisation en fonction du champ électrique appliqué disparaît.

Pour évaluer de manière plus précise la température de Curie des poudres de PZT, l'évolution de leur cycle d'hystérésis avec la température a été suivie. L'utilisation d'une cellule poudre a été envisagée pour ce type de mesure, cependant l'inertie de chauffe induit un écart trop important entre la T_c estimée et la T_c réelle. Pour palier ce problème, des particules de PZT de 900 nm ont été introduites dans un polymère thermostable dont la température de fusion ($T_f = 340$ °C) est supérieure à la température de Curie des poudres : le PEEK (PolyEtherEtherKetone). Un composite PEEK/PZT, chargé à 30 % en volume de particules de 900 nm, a été mis en œuvre par extrusion. La mesure du cycle d'hystérésis a été effectuée sur un film de composite plongé dans un bain d'huile de Ricin de manière à réduire les gradients thermiques entre le point de chauffe et le matériau.

La figure 45 montre l'évolution du cycle d'hystérésis du composite PEEK/PZT. L'aire du cycle d'hystérésis augmente avec la température jusqu'à 297 °C. A 300 °C, le cycle d'hystérésis disparaît. La température de Curie des particules de diamètre 900 nm est estimée à 300 °C. Celle des particules de 600 et 1200 nm peut être considérée comme équivalente. Ce résultat confirme et précise celui obtenu en DRX chauffant.

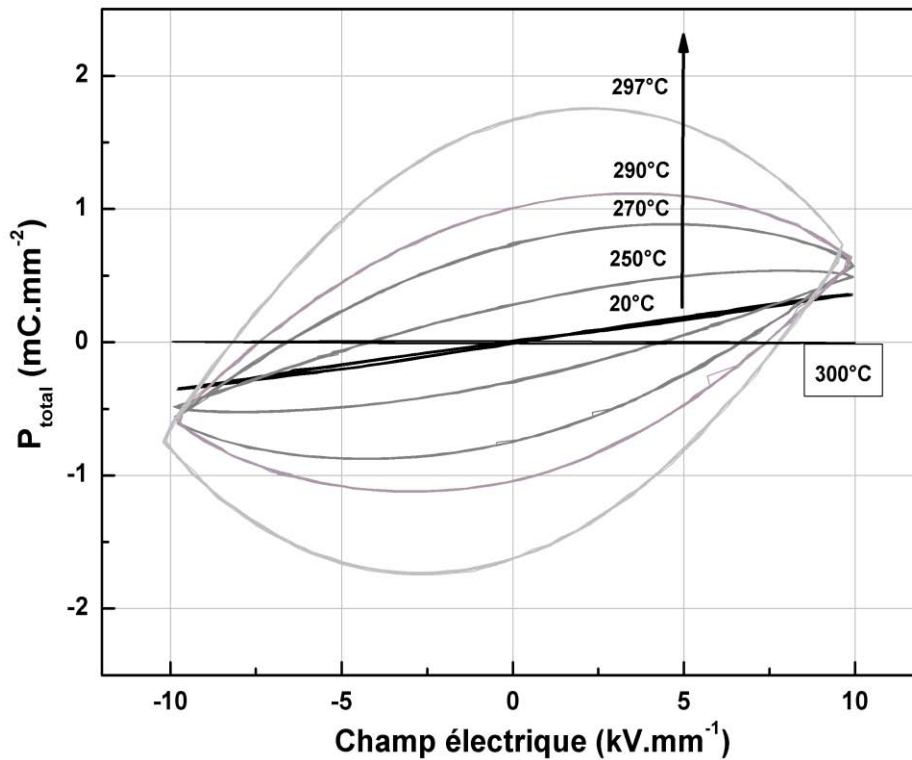


Figure 45 : Cycle d'hystérésis d'un composite PEEK/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume relevé à 20, 250, 270, 290, 297 et 300 °C

II. Propriétés physiques des composites

1. Dispersion des particules

Des composites PA 11/PZT chargés à 15, 30 et 45 % en volume ont été élaborés par extrusion bi-vis, et ce pour les trois diamètres de particules. Dans le chapitre précédent, les paramètres de mise en œuvre ont été optimisés pour garantir une dispersion homogène des particules conductrices dans la matrice. Pour avoir des conditions d'élaboration communes aux différents composites, la dispersion des particules de PZT dans le PA 11 par extrusion bi-vis a été réalisée à 210 °C, pour une durée et une vitesse de rotation des vis de 15 minutes et 30 rpm respectivement (conditions d'élaboration des composites PA 11/NTC). Le taux de charge des composites PA 11/PZT a été confirmé par analyse thermogravimétrique (annexe A. 4. 1.). Les images MEB obtenues sur ces composites révèlent une dispersion satisfaisante des particules de PZT dans la matrice polymère. A 30 % en volume, les particules de 900 nm ne forment pas d'agrégat (figure 46). L'annexe A. 4. 2. montre qu'à 15 % en volume, la dispersion est également satisfaisante ; à 45 % en volume, quelques agrégats sont visibles. Les particules de 900 et 1200 nm présentent une distribution importante de leur diamètre : ce dernier tend vers 600 nm.

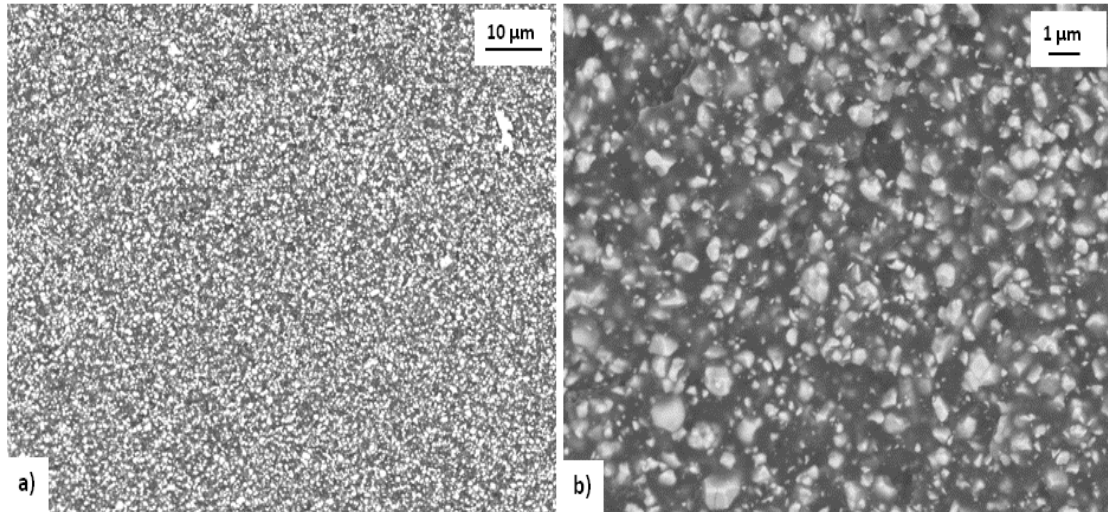


Figure 46 : Images MEB d'un composite PA 11/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume pour un grossissement de a) x 1000 et b) x 5000

2. Propriétés thermiques

L'influence des particules sur la structure physique du polyamide 11 a été étudiée par analyse calorimétrique diatherme. La figure 47 rapporte l'évolution de la température de transition vitreuse et du taux de cristallinité des composites PA 11/PZT avec la fraction volumique et la taille des particules.

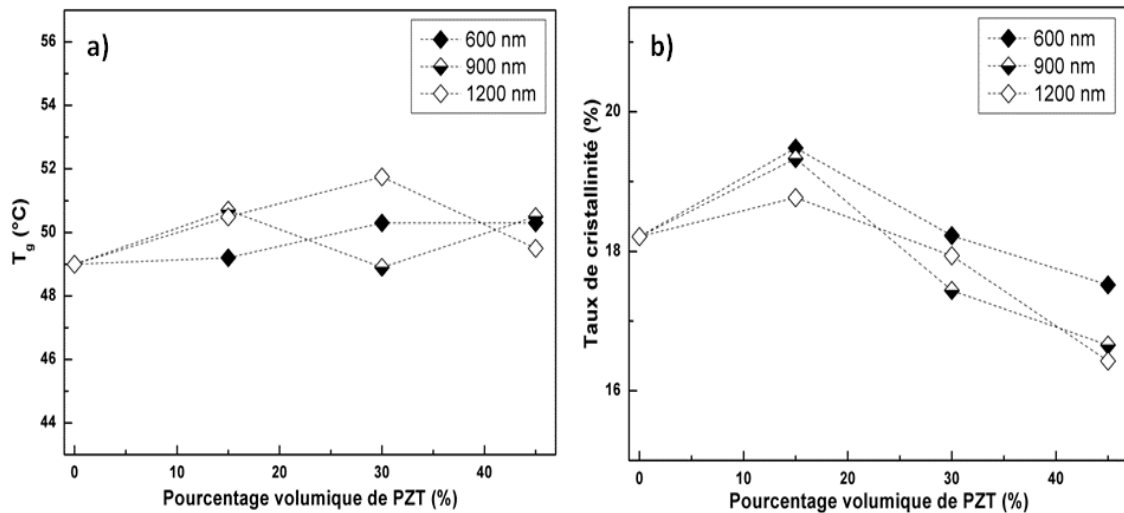


Figure 47 : Evolution a) de la température de transition vitreuse (relevée lors de la 1^{ère} montée en température) et b) du taux de cristallinité (relevé lors de la 2^{ème} montée en température) de composites PA 11/PZT chargés en particules de 600, 900 et 1200 nm en fonction du pourcentage volumique de PZT

La T_g est relevée sur la première montée en température. Le taux de cristallinité est déduit de l'aire sous la courbe du pic de fusion lors de la seconde montée et ramenée au volume de polymère. Aucune évolution spécifique n'est mise en évidence quant à l'évolution de la transition vitreuse : les particules de PZT ne modifient pas le volume libre de la phase amorphe. Alors que la température de fusion des composites reste invariante avec le taux et le diamètre des particules (annexe A. 4. 3.), le taux de cristallinité diminue légèrement avec l'introduction du PZT. Entre les composites chargés à 15 et 45 % en volume, la chute du taux de cristallinité se situe entre 2 et 3 % quelle que soit la taille des particules. La structure physique du PA 11 est donc peu perturbée par la présence des particules de PZT.

3. Propriétés mécaniques

3. 1. Traction

Les courbes contrainte-déformation des composites PA 11/PZT sont reportées figure 48. Chaque graphe correspond à une taille de particules. A diamètre égal, les composites chargés à 15, 30 et 45 % en volume sont comparés au PA 11.

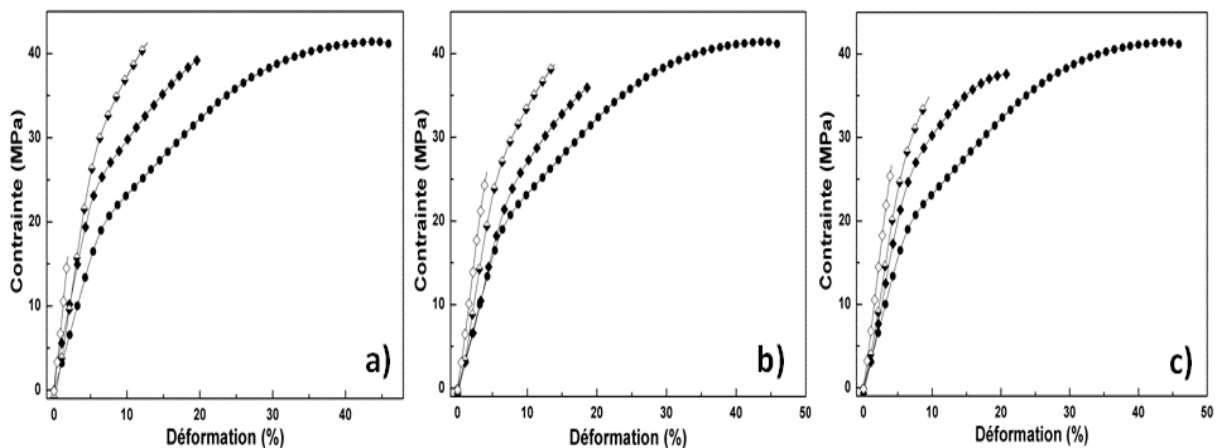


Figure 48 : Courbes contrainte – déformation pour les composites PA 11/PZT chargés avec des particules de PZT de a) 600 nm, b) 900 nm et c) 1200 nm et pour des taux de charge de PZT de 0 % vol. (●), 15 % vol. (◆), 30 % vol. (◇) et 45 % vol. (◇)

De manière générale, le coefficient directeur des courbes dans la zone des petites déformations, i. e. le module de Young, augmente : la présence des particules rigidifie le polyamide 11. Deux comportements apparaissent suivant le taux de charges de PZT. A 15 et 30 % en volume, les composites ont un comportement mécanique similaire à celui du PA 11 : la contrainte maximale est élevée (entre 35 et 40 MPa) et la rupture apparaît au-delà de 10 % de déformation. A 45 % en volume, la contrainte à la rupture est de 25 MPa pour des déformations inférieures à 5 %. L'apparition de particules agglomérées, mise en évidence

par MEB, explique le changement de comportement mécanique (ductile vers fragile) pour le composite chargé à 45 % en volume.

Le composite PA 11/PZT chargé en particules de 1200 nm présente un comportement spécifique à 30 % en volume. La contrainte à la rupture est réduite par rapport aux composites chargés en particules submicroniques. Au-dessus du micron, les particules de PZT ont une influence plus marquée sur les propriétés mécaniques du PA 11 dès 30 % en volume.

3. 2. Relaxation mécanique dynamique

La figure 49 présente la partie conservative du module de cisaillement G' mesurée lors de la seconde montée en température par analyse mécanique dynamique. Deux relaxations apparaissent : la première (β), aux alentours de $-76\text{ }^{\circ}\text{C}$, est caractéristique de la mobilité locale des groupements amides ; la seconde (α), à $36,7\text{ }^{\circ}\text{C}$, résulte de la mobilité macromoléculaire délocalisée libérée à la transition vitreuse.

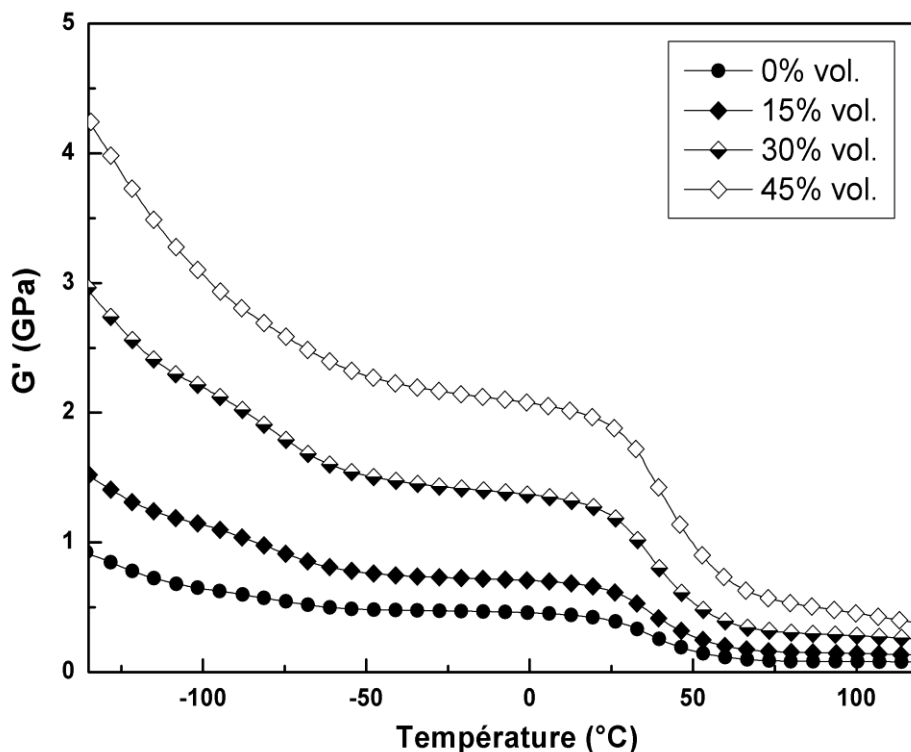


Figure 49 : Module conservatif G' des composites PA 11/PZT 900 nm chargés à 0 % vol., 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol.

La valeur de G' augmente avec le taux de charge de particules. A $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, le module vitreux augmente de $0,4\text{ GPa}$ pour le polyamide 11 à $2,5\text{ GPa}$ pour le composite chargé à 45 % en volume. L'influence des particules est plus marquée pour le plateau vitreux que pour le

plateau caoutchoutique. Le module mécanique du PA 11 est plus proche de celui des particules de PZT sur le plateau vitreux : la rigidification locale apportée par la présence des charges est retranscrite de manière plus efficace à l'échelle du composite.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les composites chargés en particules de PZT de 600 et 1200 nm.

Pour décrire le module des composites PA 11/PZT, le modèle de Kerner⁶ est bien adapté. En effet, il modélise la valeur du module mécanique en torsion d'un composite à matrice « souple » chargée en particules sphériques « rigides », dispersées aléatoirement et sans interaction avec la matrice. Connaissant le module mécanique du PA 11 et des particules de PZT, les valeurs théoriques reportées sur la figure 50 ont été obtenues.

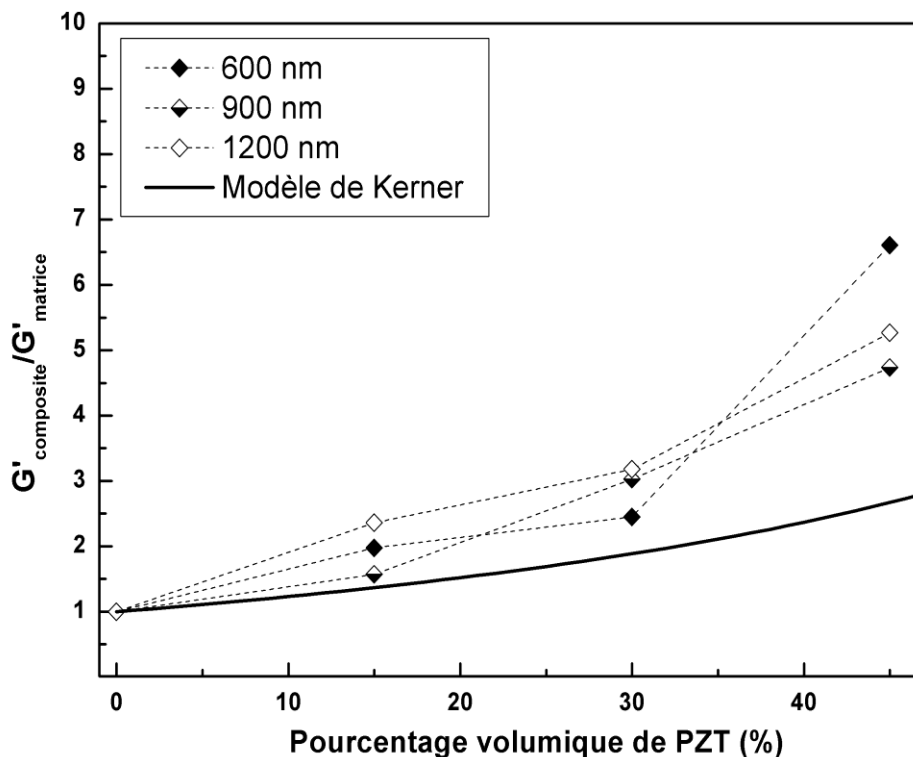


Figure 50 : Comparaison des données expérimentales obtenues pour la partie conservative G' des composites PA 11/PZT à 25 °C chargés en particules de 600, 900 et 1200 nm avec le modèle de Kerner pour différents pourcentages volumiques de PZT

Jusqu'à 30 % en volume, les valeurs expérimentales sont proches du modèle de Kerner. Ce résultat confirme la bonne dispersion des particules de PZT dans le PA 11 jusqu'à 30 % en volume. Pour les composites chargés à 45 % en volume, la déviation par rapport au modèle de Kerner est significative : la formation d'agrégats apparaît.

Les thermogrammes de la partie dissipative du module de torsion des composites PA 11/PZT 900 nm chargés de 15 à 45 % en volume sont présentés figure 51. La température des relaxations α et β des composites PA 11/PZT reste constante quels que soient le

diamètre et la concentration en PZT. Le module G'' augmente avec la fraction volumique de PZT sur toute la gamme de température étudiée. La dissipation d'énergie mécanique supplémentaire est attribuée à la friction qui apparaît entre les particules et la matrice. Ce phénomène est une fonction croissante des interfaces polymère/PZT. G'' augmente à basse température : la rigidification du polymère est plus importante et le phénomène de friction s'intensifie.

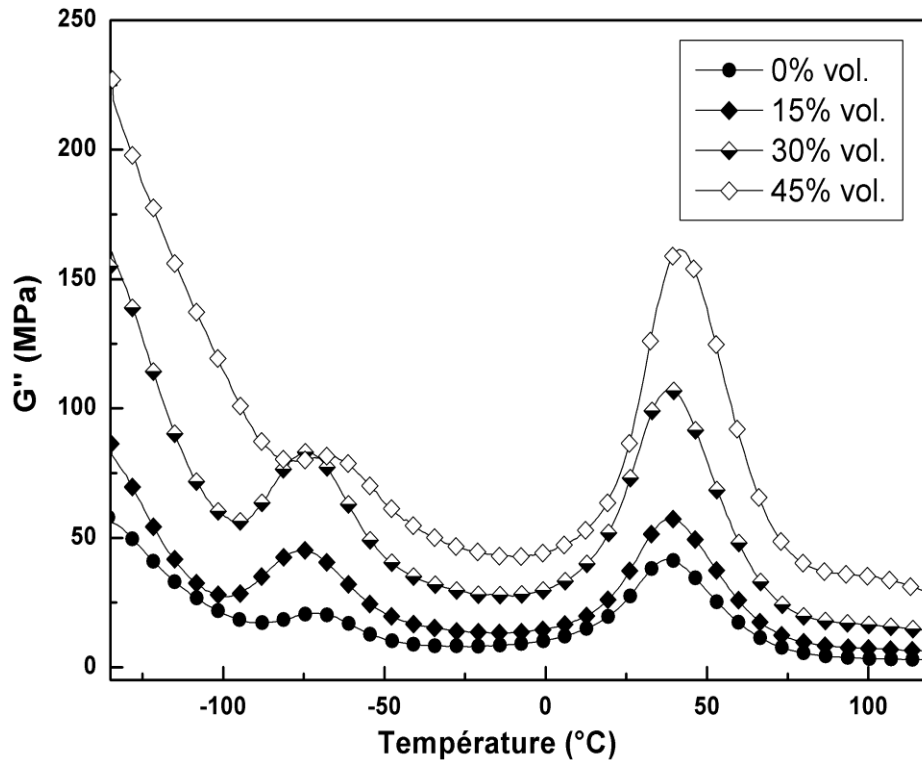


Figure 51 : Module dissipatif G'' des composites PA 11/PZT 900 nm chargés à 0 % vol., 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol.

La figure 52 montre la superposition des pics de la relaxation α des composites PA 11/PZT chargés en particules de 900 nm en fonction du taux de charge. La température des maxima a été normalisée et la base des pics ramenée à zéro. La hauteur et la largeur du pic augmentent avec la fraction volumique de PZT dans les composites. Des résultats similaires ont été observés dans des composites PA 11/BaTiO₃⁶⁴. A l'échelle locale, les particules transmettent les contraintes et les chaînes polymères sont davantage sollicitées. La capacité des composites à dissiper une contrainte mécanique au passage des relaxations mécaniques augmente : la viscoélasticité du polymère est exacerbée. Des résultats similaires ont été obtenus pour les composites chargés en particules de 900 et 1200 nm.

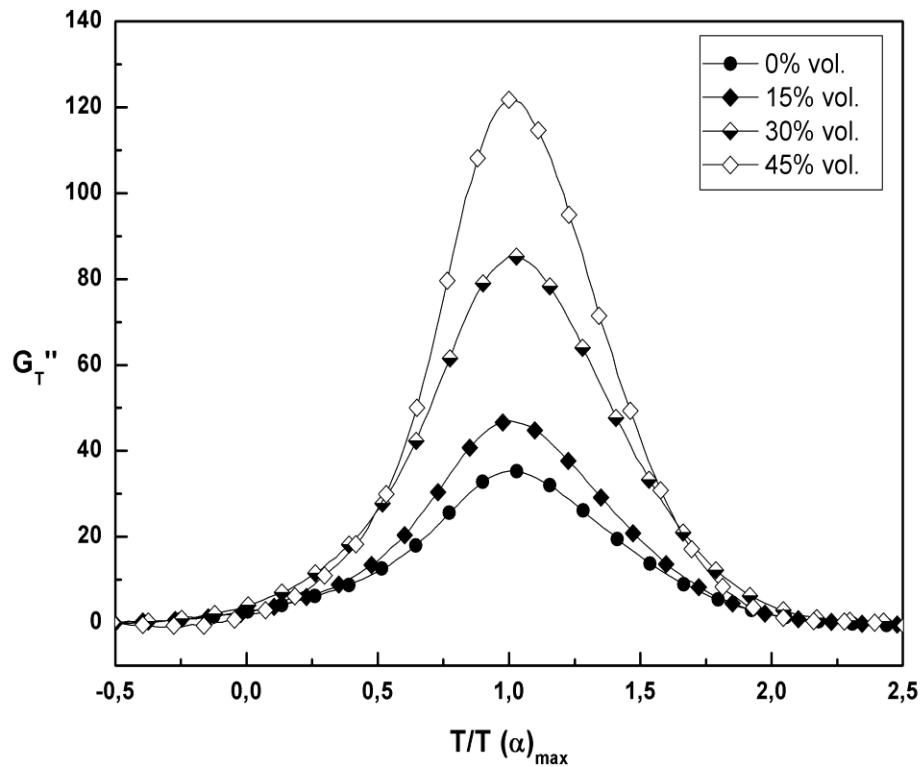


Figure 52 : Module dissipatif G'' normalisé au maximum du pic de la relaxation α et translaté en ordonnées par la soustraction du fond continu pour des composites PA 11/PZT 900 nm chargé à 0 % vol., 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol.

4. Relaxations diélectriques

4. 1. Modes γ et β_2

Dans la gamme de température $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, trois modes de relaxations sont mis en évidence pour le polyamide 11 et les composites PA 11/PZT. Le mode γ , caractéristique des groupes méthylène, et les modes β_1 et β_2 associés aux groupements amide libres et liés à l'eau respectivement. L'influence de la taille des particules et du taux de charges des particules de PZT sur l'évolution des temps de relaxation du mode γ du PA 11 a été étudiée. L'ajustement de la partie dissipative de la permittivité diélectrique par l'équation d'Havriliak Negami pour chaque isotherme permet d'extraire les temps de relaxations τ_{\max} associés aux modes de relaxation γ et β_2 . Dans le cas des composites PA 11/PZT, la relaxation β_1 n'est pas suffisamment résolue pour être ajustée. Les diagrammes d'Arrhénius correspondants sont présentés en annexe A. 4. 4. La mobilité moléculaire des groupements méthylène n'est pas modifiée par la présence des particules jusqu'à 45 % en volume pour les trois diamètres étudiés. De manière similaire au mode γ , la mobilité moléculaire du mode β_2 du polyamide 11 n'est pas impactée par la présence des particules de PZT (annexe A. 4. 5.)

4. 2. Mode α

La figure 53 présente le diagramme d'Arrhénius du mode α des composites PA 11/PZT en fonction de la taille et du taux de charge de particules de PZT. Le mode α est la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Les temps de relaxation ont été extraits de l'étude de la partie imaginaire du module électrique M^* .

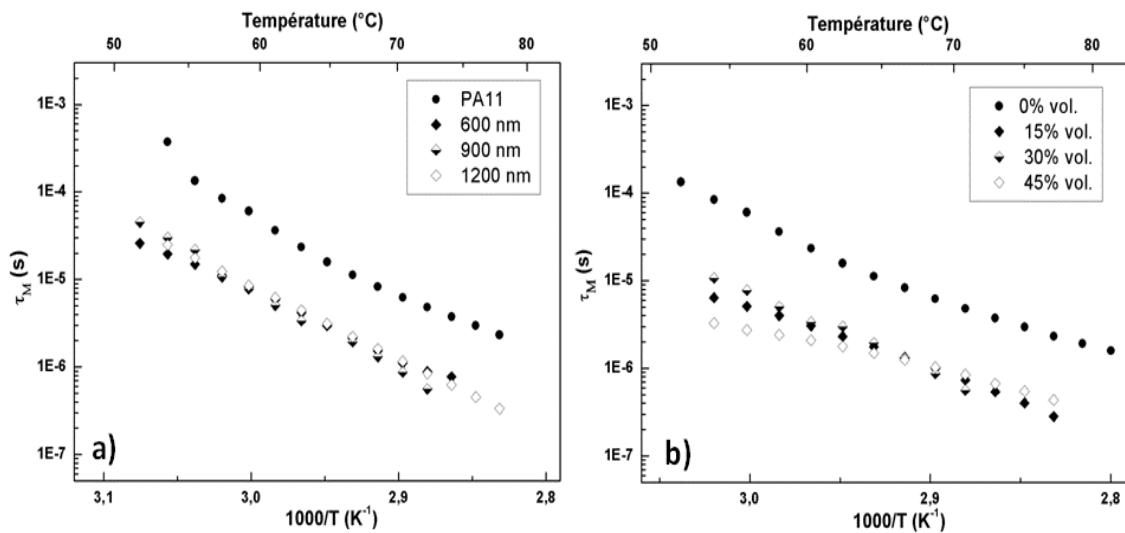


Figure 53 : Diagramme d'Arrhénius du mode α pour des composites a) PA 11/PZT chargé à 30 % en volume pour des tailles de particules de 600, 900 et 1200 nm et b) PA 11/PZT 900 nm chargé à 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol. Le PA 11 est présenté comme référence

L'introduction des particules à 30 % en volume dans le polyamide induit une augmentation de la mobilité moléculaire des chaînes principales. La taille des particules n'a pas d'influence sur les temps de relaxation de la phase amorphe non contrainte (figure 53 a)). La figure 53 b) montre que la concentration en PZT n'agit pas linéairement sur la relaxation α . Comme pour les NTC, l'introduction de charges entraîne une diminution des temps de relaxation mais aucune évolution majeure n'est observée entre les différentes concentrations en particules de PZT. L'évolution des temps de relaxation avec la température est moins marquée pour le composite chargé à 45 % en volume. La quantité importante de particules isolantes induit une inertie thermique dans le composite qui réduit l'action de la température sur la mobilité moléculaire du polymère. La présence des particules (et non la quantité) de PZT modifie la mobilité moléculaire de la phase α en jouant sur la densité des nœuds topologiques : il en résulte une diminution de la séquence de chaîne mobile. Les temps de relaxation du mode α des composites PA 11/PZT conservent un comportement VTF (plus visible sur le diagramme d'Arrhénius des composites chargés à différents taux/taille de particules).

III. Propriétés ferroélectriques des composites

1. Permittivité diélectrique

1. 1. Influence de la taille des particules

La permittivité diélectrique des composites a été évaluée par spectroscopie diélectrique dynamique. La figure 54 montre l'évolution en fréquence pour l'isotherme à 26 °C de la partie réelle et de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique des composites PA 11/PZT chargé à 30 % en volume. La partie réelle de la permittivité diélectrique varie peu sur la gamme de fréquences étudiée (figure 54 a)). Sa valeur augmente avec la taille des particules. La coopérativité des dipôles est plus importante dans les particules de grand diamètre : le champ électrique appliqué pendant la mesure agit plus efficacement sur la polarisation du PZT. Les pertes diélectriques (figure 54 b)) des composites chargés restent identiques à celles du PA 11 non chargé. L'influence de la taille des particules sur la permittivité diélectrique est similaire pour les composites chargés à 15 et 45 % vol.

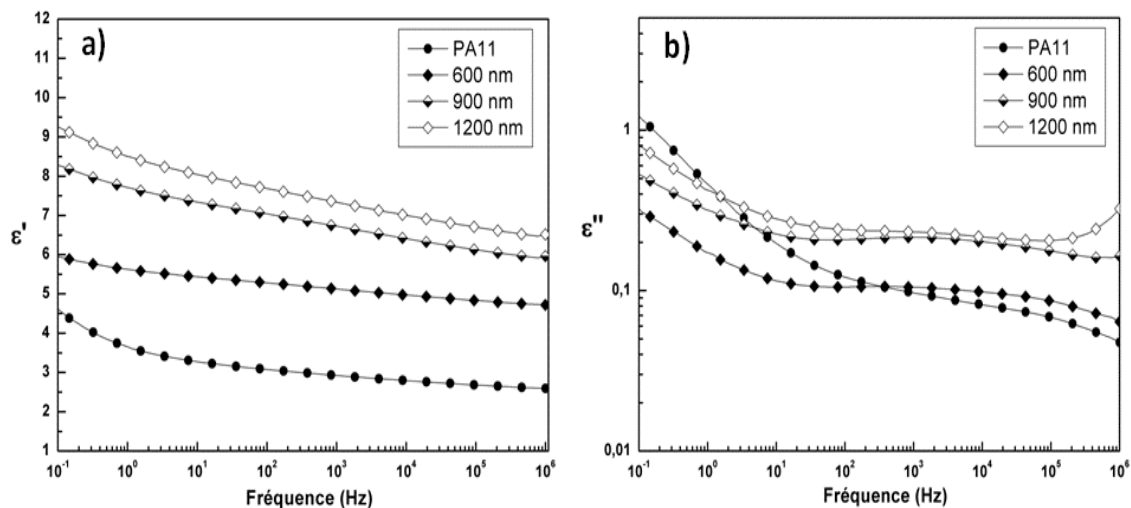


Figure 54 : Partie réelle a) et partie imaginaire b) de la permittivité diélectrique mesurée à 26 °C pour des composites PA 11/PZT chargés à 30 % en volume pour des tailles de particules de 600, 900 et 1200 nm. Le PA 11 est présenté comme référence

1. 2. Influence du taux de charge

La figure 55 met en évidence l'influence de la fraction volumique de PZT sur la partie réelle de la permittivité diélectrique de composites PA 11/PZT 900 nm. A 26 °C, la permittivité est constante dans la gamme de fréquence étudiée (figure 55 a)). Elle augmente avec la fraction volumique de PZT introduite dans le PA 11. A 1 kHz, la permittivité passe de 3 pour le polymère non chargé à 8 pour le composite chargé à 30 % en volume. La

permittivité diélectrique du PZT étant supérieure à celle du PA 11, la permittivité du composite augmente avec la quantité de céramique ferroélectrique. L'étude diélectrique en fonction de la température, effectuée à 1 kHz, montre qu'à 45°C le comportement du PA 11 et des composites est modifié (figure 55 b)). Cette température correspond à la transition vitreuse du PA 11 : sa mobilité moléculaire augmente tout comme sa permittivité diélectrique. A hautes températures, un phénomène de conductivité vient se superposer au signal de la permittivité expliquant que l'influence du taux de charge soit moins visible. Ce résultat indique que les particules, tout comme la matrice polymère, apportent leur contribution à la valeur de la permittivité diélectrique d'un composite ferroélectrique. L'influence du taux de charge sur la permittivité est identique pour les composites chargés avec des particules de 600 et 1200 nm.

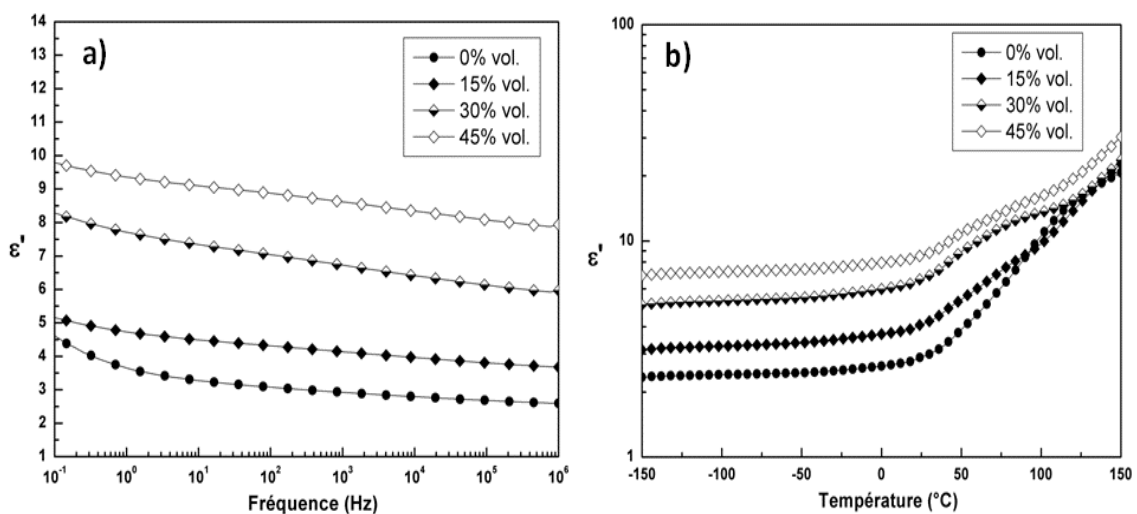


Figure 55 : Partie réelle de la permittivité diélectrique mesurée a) à 26°C et b) à 1 kHz pour des composites PA 11/PZT 900 nm chargés à 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol. Le PA 11 est présenté comme référence

1. 3. Modélisation

La figure 56 présente l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique des composites PA 11/PZT en fonction du taux de charge et de la taille des particules. Les données expérimentales sont ajustées par le modèle de Bruggeman afin d'extraire la permittivité diélectrique des particules : elle est respectivement de 16, 26 et 30 pour les particules de 600, 900 et 1200 nm. Les données du fabricant annoncent une permittivité diélectrique du PZT massif comprise entre 1220 et 1340. Les valeurs extraites sont également très éloignées de celle du PZT fritté à basse température. Il est difficile de conclure quant à ce résultat. La permittivité diélectrique « apparente » des particules est faible quand elle est estimée à partir des propriétés diélectriques du composite. La permittivité diélectrique d'un composite ferroélectrique semble être gouvernée par la

permittivité de la phase majoritaire, qui agirait comme un « écran » pour la polarisation électrique de la phase minoritaire.

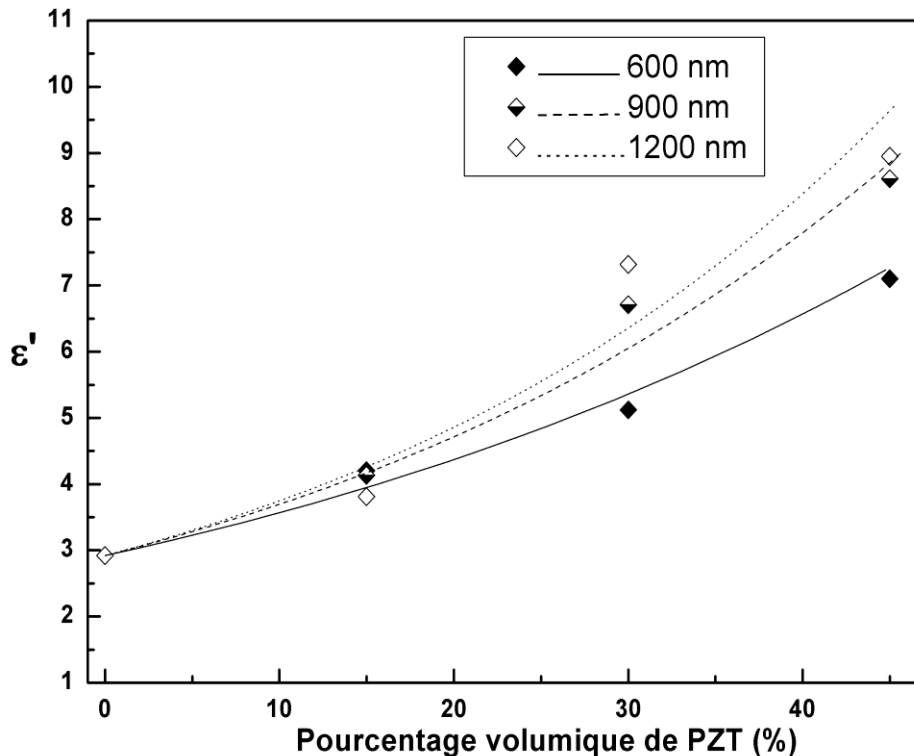


Figure 56 : Permittivité diélectrique des composites PA 11/PZT en fonction de la taille et du pourcentage volumique des particules de PZT (losanges) ajustée par le modèle de Bruggeman (lignes).

2. Paramètres de polarisation

Pour rendre les composites PA 11/PZT électroactifs, une étape de polarisation est nécessaire. Cette polarisation est gouvernée par trois paramètres : la valeur du champ électrique appliqué, le temps et la température de polarisation. Le champ coercitif du PA 11 étant 30 fois supérieur à celui du PZT, seul le PZT est polarisé dans cette étude.

Afin de s'affranchir au maximum de problèmes de claquage sous fort champ électrique, les composites sont plongés dans un bain d'huile de Ricin dont la permittivité diélectrique est supérieure à celle de l'air. Les paramètres de polarisation ont été optimisés par l'étude du coefficient piézoélectrique d_{33} du composite PA 11/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume. Ce dernier est mesuré 24 heures après l'étape de polarisation.

La figure 57 a) montre l'évolution du coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la valeur du champ de polarisation pour un temps et une température de polarisation respectivement de 15 minutes et de 80 °C. Une activité piézoélectrique apparaît dès 5 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et est maximale à 10 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Le champ coercitif du PZT se situant entre 5 et 10 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, ce résultat est en accord avec la littérature⁵³. De la même manière, le coefficient d_{33} a été étudié en fonction du temps de polarisation pour un champ de 10 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ à une

température de 80 °C (figure 57 b)). Le coefficient piézoélectrique atteint une valeur à saturation pour 15 minutes de polarisation : il s'agit du temps nécessaire pour aligner le maximum de dipôles dans le cas des composites PA 11/PZT. Le temps de polarisation d'une céramique massive dépend du temps de nucléation des domaines ferroélectriques ainsi que de la cinétique de leurs parois⁵³. Ce temps est de l'ordre de la seconde. Au regard du résultat obtenu, le procédé de polarisation est gouverné par la mobilité macromoléculaire du polymère.

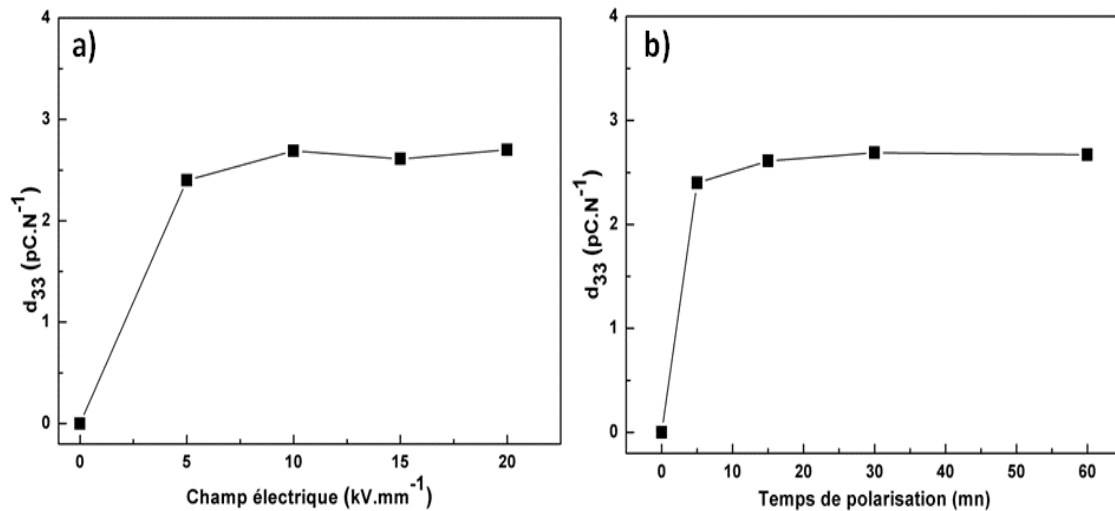


Figure 57 : Coefficient piézoélectrique du composite PA 11/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume en fonction a) du champ appliqué (pendant 15 minutes) et b) du temps de polarisation (à $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) pour une température de polarisation de 80 °C

La figure 58 illustre l'évolution du coefficient d_{33} en fonction de la température de polarisation. Les échantillons ont été amenés à la température désirée puis polarisés pendant 15 minutes sous un champ de $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$. Le champ est maintenu durant la redescende en température. L'activité piézoélectrique est maximale lorsque l'échantillon est polarisé au-dessus de 43 °C. Cette température est proche de la température de transition vitreuse du polyamide 11. Au-dessus de la T_g , la mobilité moléculaire du polyamide 11 augmente ainsi que sa permittivité diélectrique¹³⁷. L'annexe A. 4. 6. montre que la permittivité diélectrique du PA 11 passe de 3 à 25°C à 10 à 80°C (mesures relevées à 1 kHz). La permittivité diélectrique du polymère est un paramètre clé dans l'efficacité de la polarisation des particules ferroélectriques des composites piézoélectriques.

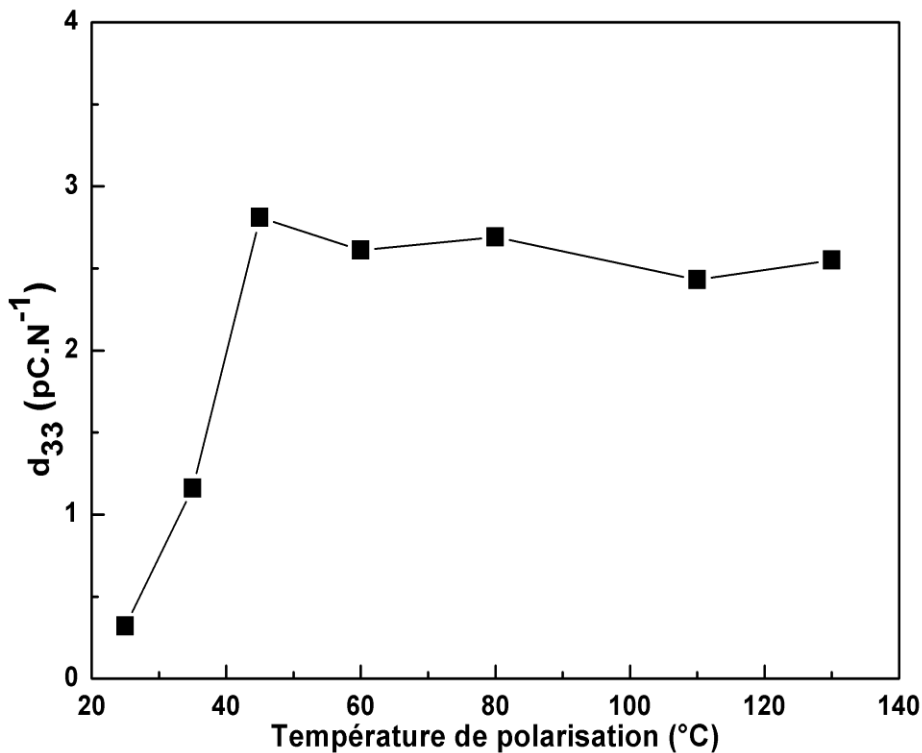


Figure 58 : Coefficient piézoélectrique du composite PA 11/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume en fonction de la température de polarisation pour un champ appliqué et un temps de polarisation respectivement de 10 kV.mm^{-1} et 15 minutes

3. Coefficient piézoélectrique

3. 1. Influence de la taille et du taux de particules

L'influence de la taille et du taux de particules sur l'activité piézoélectrique des composites PA 11/PZT est présentée figure 59. Le coefficient d_{33} croît avec la fraction volumique de PZT : le composite chargé à 15 % vol. en particules de 1200 nm est caractérisé par un coefficient de $0,8 \text{ pC.N}^{-1}$; à 45 % en volume, le coefficient d_{33} est égal à $7,5 \text{ pC.N}^{-1}$. La valeur du coefficient piézoélectrique est directement liée à la quantité de phase électroactive présente dans le composite. Ce résultat est confirmé par la comparaison des cycles d'hystérésis obtenus pour les composites PA 11/PZT 900 nm chargés à 15, 30 et 45 % en volume. L'annexe A. 4. 7. montre que l'aire de la courbe ainsi que la polarisation rémanente augmente avec la concentration en PZT.

La taille des particules a également une influence sur la valeur du coefficient piézoélectrique : ce dernier augmente avec la granulométrie du PZT. Le phénomène d'induction électrique i. e. la coopérativité est plus importante dans les particules de grand diamètre. L'évolution du coefficient d_{33} avec la taille des particules est plus marquée aux hautes concentrations de PZT. Les images MEB ont montré une grande distribution de la taille des particules vers les petits diamètres, notamment pour les particules de 900 et 1200

nm. A 45 % en volume, la probabilité de présence de particules ayant un diamètre réel de l'ordre de 900 et 1200 nm est plus élevée. L'influence de la taille des particules devient observable à ce taux de charge.

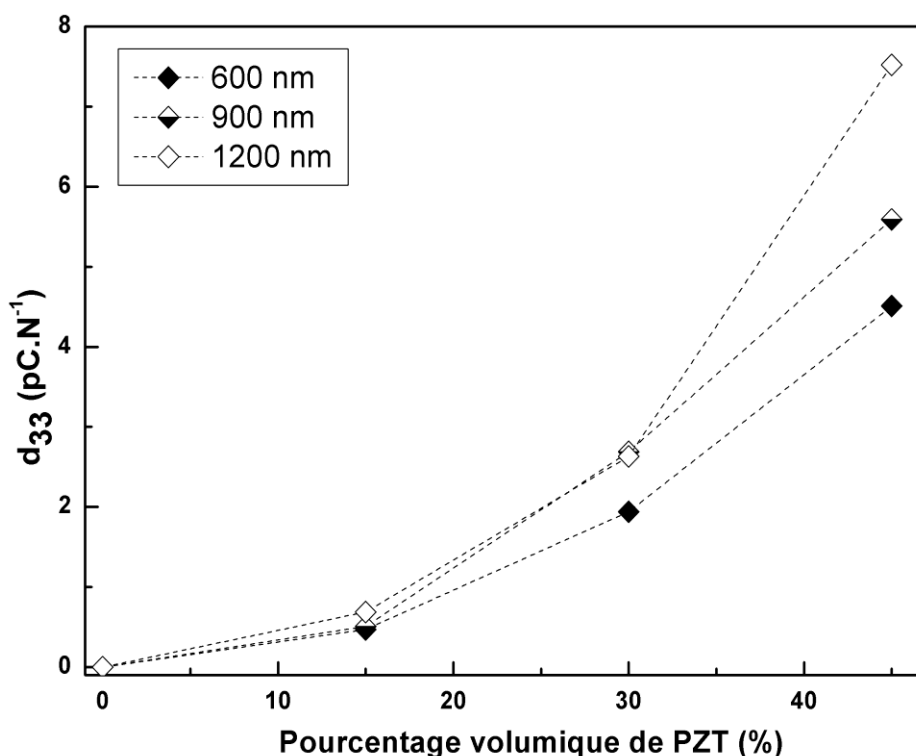


Figure 59 : Coefficient piézoélectrique des composites PA 11/PZT en fonction de la taille et du pourcentage volumique de particules de PZT

3. 2. Influence de la matrice polymère

a- PVDF-TrFE-CFE

Les résultats précédents ont montré que la valeur de la permittivité diélectrique de la matrice semble jouer un rôle important sur les propriétés électroactives des composites piézoélectriques. Pour confirmer ce résultat, des particules de 900 nm ont été incorporées à 30 % vol. dans un polymère à haute permittivité diélectrique. Le polymère choisi est le PVDF-TrFE-CFE : il s'agit d'un terpolymère semi-cristallin. Sa T_g se situe aux alentours de -30 °C et sa température de fusion à 130 °C . A 25 °C , son ϵ' est égal à 20, soit 7 fois supérieur à celui du PA 11 au-dessus de sa T_g .

Les coefficients piézoélectriques d_{33} ont été mesurés sur un composite PA 11/PZT et PVDF-TrFE-CFE/PZT (désigné Terpo/PZT) chargés à 30 % vol. en particules de 900 nm. Les conditions de polarisation sont identiques : 15 minutes à 10 kV.mm^{-1} au-dessus de la température de transition vitreuse de chaque matrice (80 °C pour le PA 11 et 25 °C pour le terpolymère). Le tableau 3 montre que le coefficient d_{33} est égal à $16,2\text{ pC.N}^{-1}$ dans le cas de

la matrice à haute permittivité diélectrique, soit 6 fois supérieur à celui du composite à matrice PA 11.

Matériaux	PA11/PZT 900 nm/30% vol.	Terpo/PZT 900 nm/30% vol.
d_{33} (pC.N ⁻¹)	2,7	16,2

Tableau 3 : Comparaison des coefficients piézoélectriques du PA 11 et du terpolymère PVDF-TrFE-CFE non chargés et chargés en particules de PZT de 900 nm à 30 % en volume

A champ électrique équivalent, la polarisation vue par les particules est supérieure quand la permittivité diélectrique de la matrice est plus élevée ($\vec{D} = \epsilon\vec{E}$) : la polarisation est plus efficace. Dans les composites piézoélectriques, la permittivité diélectrique de la matrice est un facteur limitant à l'efficacité de la polarisation des particules ferroélectriques. Ce résultat confirme celui observé lors de l'étude de la permittivité diélectrique des composites PA 11/PZT.

b- PEEK

Des particules de PZT de 900 nm ont été introduites à 30 % en volume dans un polymère thermostable haute performance : le PolyEtherEtherKetone. Le composite est mis en œuvre par extrusion bi-vis à 390 °C. La durée d'extrusion est de 15 minutes et la vitesse de rotation des vis de 30 rpm. La dispersion des particules de PZT dans le PEEK est satisfaisante ; la présence d'agrégats est quasiment inexistante (figure 60).

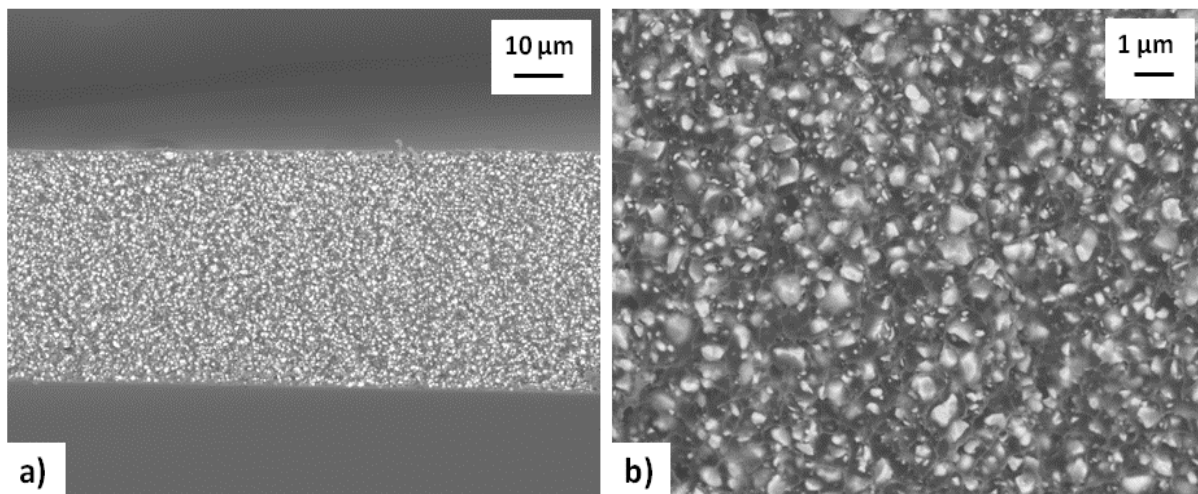


Figure 60 : Images MEB d'un composite PEEK/PZT chargé à 30 % en volume de particules de 900 nm pour un grossissement de a) x 1000 et b) x 5000

Le coefficient piézoélectrique d_{33} a été mesuré en fonction de la température de polarisation (figure 61). Le champ appliqué et la durée de polarisation sont identiques à ceux

des composites PA 11/PZT : $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et 15 minutes. A $230 \text{ }^\circ\text{C}$, un palier est atteint : le coefficient piézoélectrique est égal à $1,7 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$. A l'approche de la température de Curie i. e. $295 \text{ }^\circ\text{C}$, la valeur du coefficient d_{33} chute à $1,2 \text{ pC}\cdot\text{N}^{-1}$.

Une activité piézoélectrique s'établit dans le composite lorsque la température de polarisation est supérieure à $160 \text{ }^\circ\text{C}$, soit 10°C au-dessus de la température de transition vitreuse du PEEK. Ce résultat confirme celui obtenu dans les composites PA 11/PZT : les composites piézoélectriques à matrice polymère doivent être polarisés au-dessus de leur T_g , température au-dessus de laquelle la permittivité diélectrique du polymère est maximale.

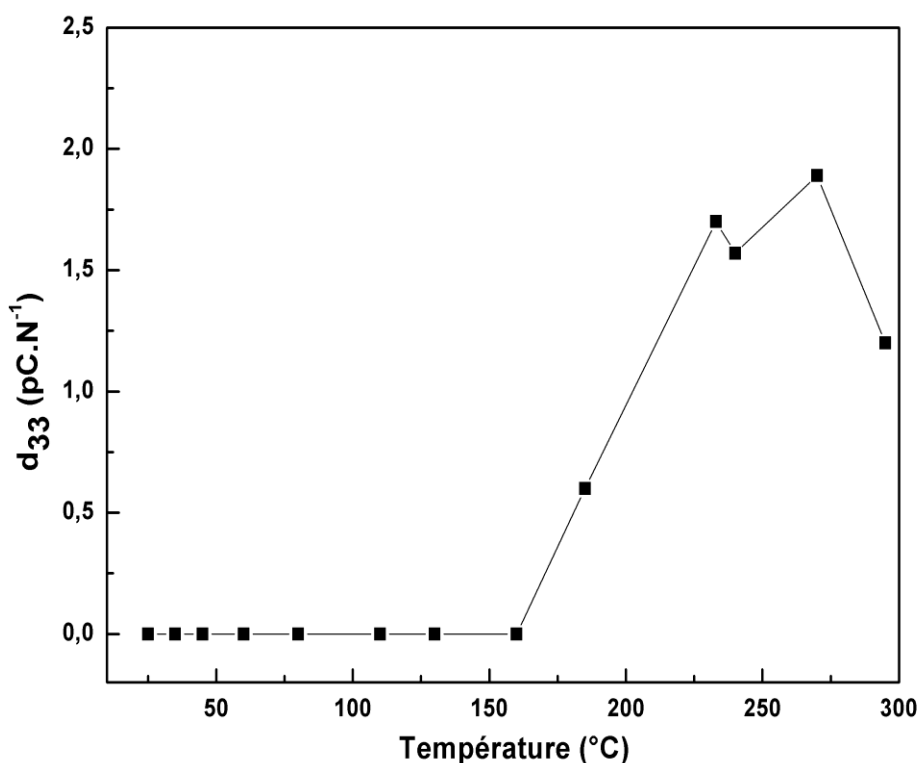


Figure 61 : Coefficient piézoélectrique du composite PEEK/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume en fonction de la température de polarisation pour un champ appliqué et un temps de polarisation $10 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et 15 min respectivement

IV. Discussion

Les composites piézoélectriques PA 11/PZT ont été élaborés par extrusion dans des conditions de mise en œuvre identiques à celles des composites PA 11/NTC. La dispersion des particules est satisfaisante avec néanmoins la formation de quelques agrégats pour un taux de charge élevé (45 % en volume).

1. Propriétés mécaniques des composites

L'étude des propriétés mécaniques par analyse mécanique dynamique a montré l'influence des particules sur la viscoélasticité du polymère. Les résultats obtenus confirment la tendance observée pour les composites PA 11/NTC. La présence de charges engendre une augmentation du saut de G' et de l'amplitude du pic de G'' au passage de la relaxation mécanique principale. Les groupes fonctionnels responsables de la relaxation sont sollicités de manière plus efficace. Les particules transmettent la déformation macroscopique à l'échelle locale. Une augmentation des pertes mécaniques avec le taux de charges a également été observée sur toute la gamme de température étudiée : un phénomène de friction apparaît entre les particules et le polymère. Des résultats similaires ont été obtenus dans des composites PA 11/BaTiO₃⁶⁴ et P(VDF-TrFE)/PbTiO₃⁶⁰. La comparaison des résultats obtenus pour les composites PA 11/NTC et PA 11/PZT montre l'influence du facteur de forme des particules sur la dissipation de l'énergie mécanique dans des composites à matrice polymère. Au niveau de la relaxation α , le maximum du pic de G'' augmente de 64 % entre le PA 11 seul et un composite PA 11/NTC chargé à 0,18 % en volume. L'augmentation observée est identique pour un composite chargé à 15 % en volume de particules sphériques de PZT. Les remarques sont identiques en dehors de la relaxation mécanique, avec une augmentation de G'' de 58 %. L'introduction de 0,18 % en volume de particules à haut facteur de forme dans le PA 11 a autant d'influence sur la partie dissipative du module mécanique que la dispersion de 15 % vol. de particules sphériques. Rezaei¹³⁸ a mis en avant une augmentation du module dissipatif des composites polypropylène/fibres de carbone avec la longueur des fibres. Un haut facteur de forme des particules favorise les phénomènes de dissipation mécanique au sein du matériau composite.

2. Performances électroactives

Les performances électroactives obtenues avec le polyamide 11 chargé en particules de PZT submicronique sont équivalentes à celles obtenues avec des composites identiques dont le diamètre des charges est largement supérieur au micron. Li⁵⁰ propose un composite PA 11/PZT possédant un coefficient d_{33} égal à 6 pC.N⁻¹ pour un composite chargé à 30 % en volume mais dont le diamètre des particules est compris entre 50 et 100 microns; nos résultats montrent une activité piézoélectrique de 2,7 pC.N⁻¹ pour la même concentration en PZT de 900 nm. Babu⁵¹ obtient un coefficient d_{33} de 6 pour un composite chargé à 40 % vol. avec des particules de 3 microns de diamètres. L'étude DRX menée sur le PZT a révélé une modification de la phase cristalline lors de leur synthèse. La phase est ferroélectrique mais n'entre pas dans la composition optimale qui offre les propriétés ferroélectriques élevées inhérentes au PZT massif. Il est envisageable d'atteindre des propriétés piézoélectriques supérieures dans le cadre des composites PA 11/PZT en améliorant le protocole de synthèse des particules de PZT.

L'étude bibliographique présentée au chapitre 1 sur les composites polymère/PZT a mis en évidence une augmentation considérable des propriétés électroactives de ces composites lorsque la phase majoritaire est le PZT. Quelle que soit la matrice polymère, le coefficient d_{33} atteint 25 pC.N^{-1} lorsque le taux de charges en PZT est de 60 % vol. L'environnement diélectrique du PZT semble être un facteur clé à son efficacité. L'analyse de l'influence de la permittivité diélectrique de la matrice polymère a confirmé ce résultat : le coefficient piézoélectrique est multiplié par 6 quand la permittivité du polymère est sextuplée. Cette étude a été complétée par une mesure effectuée sur un composite PVDF-TrFE-CFE/BaTiO₃ et par des valeurs issues des travaux de Capsal sur un composite PA 11/BaTiO₃¹³⁷ (tableau 4).

Matériaux	PA11/BaTiO ₃ 700 nm- 30% vol.	PA11/PZT 900 nm-30% vol.	Terpo/BaTiO ₃ 700 nm-30% vol.	Terpo/PZT 900 nm-30% vol.
$d_{33} \text{ (pC.N}^{-1}\text{)}$	4	2,7	10,4	16,2

Tableau 4 : Comparaison des coefficients piézoélectriques du PA 11 et du Terpolymère PVDF-TrFE-CFE non chargés et chargés en particules de BaTiO₃ de 700 nm et de PZT de 900 nm à 30 % en volume

Les composites chargés en BaTiO₃ ont été polarisés au-dessus du champ coercitif des particules i. e. 5 kV.mm^{-1} . Concernant la matrice polyamide 11 à faible permittivité diélectrique, le coefficient piézoélectrique le plus élevé est atteint avec des particules de BaTiO₃. La tendance s'inverse quand les particules sont dispersées dans le terpolymère PVDF-TrFE-CFE. Le composite terpo/PZT présente un coefficient de $16,2 \text{ pC.N}^{-1}$ contre $10,4 \text{ pC.N}^{-1}$ pour le composite terpo/BaTiO₃. L'influence de la permittivité diélectrique de la matrice polymère sur l'activité piézoélectrique du composite est plus marquée dans le cas des particules de PZT. Ce résultat peut s'expliquer par la différence de permittivité des particules de BaTiO₃ et de PZT. Il est difficile de discuter de l'influence de ce paramètre puisque les permittivités des particules de BaTiO₃ et du PZT utilisée n'ont pas été estimées dans des conditions expérimentales identiques. Cependant, les travaux d'Eschbach¹³⁹ permettent d'alimenter cette discussion. Il a étudié par simulation numérique l'activité piézoélectrique de composites PMMA/LiNbO₃ et PMMA/PZT. L'activité piézoélectrique du LiNbO₃ et du PZT est respectivement de $5,85 \text{ pm.V}^{-1}$ et $573,2 \text{ pm.V}^{-1}$ (micro déformation pour une tension appliquée). Leur permittivité diélectrique respective sont 25,7 et 1433,6. Il a montré qu'à taille et à concentration de particules égales, les coefficients d_{33} d'un composite PMMA/LiNbO₃ et d'un composite PMMA/PZT étaient équivalents. Malgré la forte activité piézoélectrique du PZT, sa forte permittivité diélectrique limite l'efficacité du champ électrique lors de l'étape de polarisation. Le champ électrique qui agit sur les particules de céramique est contrôlé par la permittivité diélectrique de la matrice et des particules⁴⁷ :

$$\vec{E}_C = \frac{3\varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1} \vec{E}_0 \quad (33)$$

avec E_c , le champ électrique « vu » par les particules céramiques, E_0 le champ macroscopique appliqué et ϵ_1 et ϵ_2 , la permittivité diélectrique respectivement de la phase inorganique et organique. Plus la permittivité diélectrique de la matrice est élevée, plus le champ électrique « vu » par les particules est important. A contrario, ce dernier diminue quand la permittivité diélectrique des particules céramiques augmente.

La permittivité diélectrique de la matrice ainsi que celle des particules ont une influence sur les performances électroactives d'un composite piézoélectrique à matrice polymère. Concernant les particules, un bon compromis entre coefficient piézoélectrique et permittivité diélectrique doit être recherché. La permittivité diélectrique de la matrice polymère peut être, quant à elle, améliorée de manière extrinsèque par l'introduction de particules conductrices^{57,140,141}.

3. Rôle de la matrice polymère

A permittivité diélectrique constante, la nature de la matrice polymère joue un rôle sur la valeur de l'activité piézoélectrique. A taux de charge, diamètre de particules équivalent et conditions de polarisation similaires, le coefficient piézoélectrique du composite PA 11/PZT est supérieur à celui du composite PEEK/PZT. Une première hypothèse porte sur le fait que les particules de PZT peuvent bloquer la mobilité moléculaire de la phase amorphe du PEEK et impacter de manière défavorable la permittivité diélectrique du PEEK chargé. Une étude en spectroscopie diélectrique dynamique du composite PEEK/PZT permettrait de confirmer ou d'infirmer ce résultat. Cette variation d'activité piézoélectrique peut également s'expliquer par une différence d'épaisseur entre l'échantillon PA 11/PZT et PEEK/PZT. Ce dernier possède une épaisseur de 250 μm contre 100 μm pour le composite PA 11/PZT. Une étude réalisée sur un polymère électroactif¹⁴² a montré que la déformation du polymère suivant un champ électrique (phénomène d'électrostriction) diminue quand l'épaisseur du polymère augmente.

4. Structure physique et mobilité moléculaire

L'introduction de particules de PZT dans le polyamide 11 ne modifie pas sa structure physique. Jusqu'à 45 % en volume, le taux de cristallinité est stable et les températures de transition vitreuse et de fusion sont invariantes. Aucune influence de la taille des particules n'a été observée.

Les modes secondaires (γ et β_2) du polyamide 11 ne sont pas impactés par l'introduction des particules. A plus hautes températures, la présence des charges de PZT décale la relaxation α vers les hautes fréquences. Un comportement similaire a été observé dans un composite polyamide 6/phosphate¹⁴³. Une fois les particules incorporées dans la matrice, le taux de charge n'influence pas les temps de relaxation. Ce résultat est attribué à une bonne dispersion des particules dans le polymère.

L'influence du diamètre et du taux de charges sur les propriétés mécaniques et électroactives des composites PA 11/PZT ont été étudiés. La ductilité du PA 11 est conservée jusqu'à 30 % en volume de particules de PZT submicroniques. Pour ces composites, la contrainte à la rupture reste proche de celle du PA 11 pour des déformations supérieures à 10 %. Le coefficient de couplage électromécanique d_{33} augmente avec la fraction volumique de PZT ; il augmente également avec la granulométrie du PZT. Le composite PA 11/PZT 900 nm chargé à 30 % en volume offre le meilleur compromis entre propriétés mécaniques et électroactives et permet de répondre à la problématique initiale en proposant un composite piézoélectrique ductile ayant un procédé d'élaboration industrialisable. Ce résultat est le point de départ de l'étude de composites hybrides PA 11/PZT/NTC pour l'amortissement de vibrations : le taux de charge en PZT de 900 nm est fixé à 30 % en volume.

Chapitre 5 : Composites pour l'amortissement de vibrations à matrice polyamide 11

Les vibrations sont un paramètre dimensionnant dans la conception des structures spatiales, en raison notamment de la phase de lancement. Il est donc important de trouver des solutions permettant d'atténuer les vibrations intrinsèques aux matériaux structuraux.

Ce chapitre porte sur la mise en évidence d'un phénomène d'amortissement par transduction-dissipation pour intégrer cette propriété à des polymères structuraux « hautes performances ». Les particules de PZT assurent la fonction de transduction et les charges conductrices dissipent localement les charges électriques créées dans la matrice polymère.

Le taux de charge optimal en particules de PZT de 900 nm (30 % en volume), défini au chapitre 4, a été adopté. Les propriétés physiques et mécaniques des composites seront suivies en fonction de la concentration en particules conductrices et de la configuration de l'échantillon. Une attention particulière a été dédiée à l'analyse du comportement vibratoire en fonction de la fréquence et du niveau d'excitation.

I. Propriétés physiques des composites

1. Dispersion des particules

L'enjeu de cette étude est d'introduire deux types de charge dans une même matrice polymère en assurant une homogénéité de la dispersion tout en tenant compte des interactions électrostatiques pouvant apparaître entre les particules de PZT et les nanotubes de carbone (NTC). La figure 62 présente la méthode de mise en œuvre des composites PA 11/PZT/NTC. Une première étape permet d'éliminer les agrégats : la dispersion des particules de PZT et de NTC s'effectue séparément dans l'acétone à l'aide d'une canne à ultrasons. La poudre de PA 11 est ensuite ajoutée à la suspension PZT + acétone. Les NTC complètent le mélange PA 11 + PZT + acétone avant de subir une dernière agitation sous canne à ultrasons. L'utilisation d'un rotavap (rotary evaporator) permet une évaporation rapide de l'acétone sans risque d'agglomération des particules : les particules de PZT et les NTC sont dispersées statistiquement dans la poudre de PA 11 et donnent un mélange visqueux. Le protocole d'extrusion est ensuite appliqué avec des paramètres identiques à ceux employés pour les composites PA 11/NTC et PA 11/PZT : une température d'extrusion de 210 °C, un temps de mélange de 15 minutes et une vitesse de rotation des vis de 30 rpm.

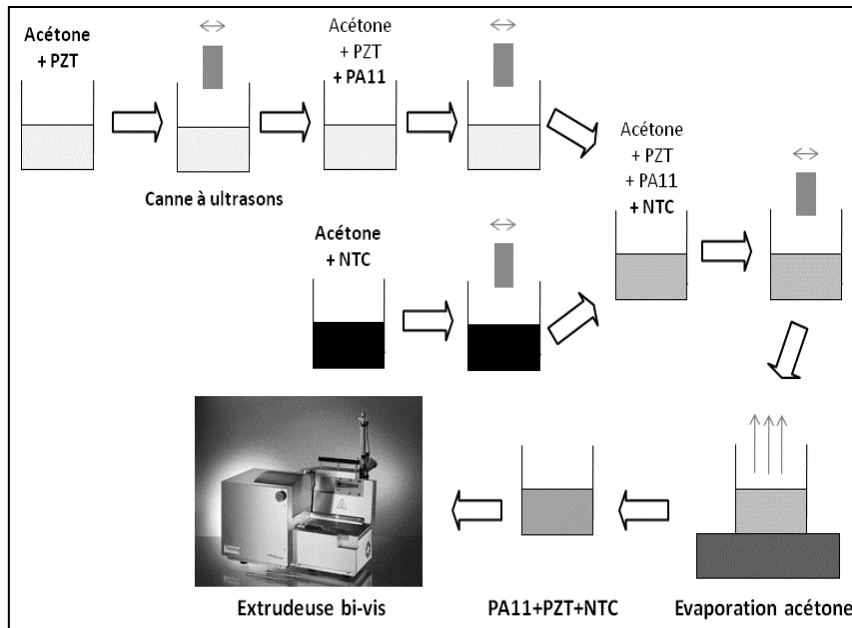


Figure 62 : Description de la mise en œuvre des composites chargés en particules de PZT et en nanotubes de carbone (NTC)

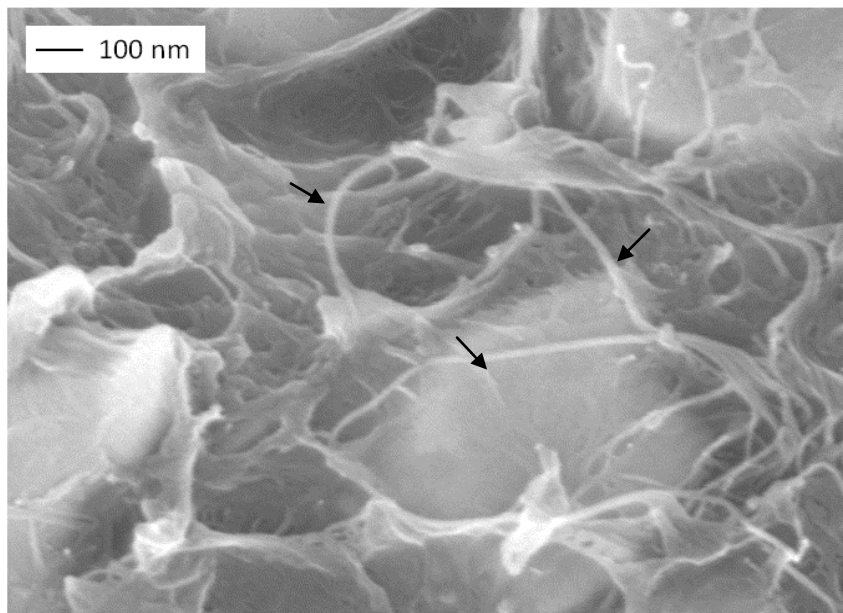


Figure 63 : Image MEB d'un composite PA 11/PZT 30 % vol./NTC chargé à 0,2 % en volume pour un grossissement de x75000

La microscopie électronique à balayage en électrons rétro-diffusés permet de vérifier l'état de dispersion des particules dans le polymère (figure 63). Malgré le manque de contraste entre le polymère et les NTC, ces derniers sont observables et indiqués par une flèche. Les particules de PZT apparaissent au second plan comme des entités sphériques claires. Sur cette image, elles sont recouvertes par une fine couche de polymère. Les

particules de PZT et les NTC ne présentent pas d'affinité particulière entre eux. Les NTC sont dispersés aléatoirement dans le volume de polymère environnant.

2. Structure physique

2. 1. Phase amorphe

La température de transition vitreuse des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC a été relevée lors de la première rampe en température. Son évolution avec le pourcentage volumique de NTC est représentée figure 64.

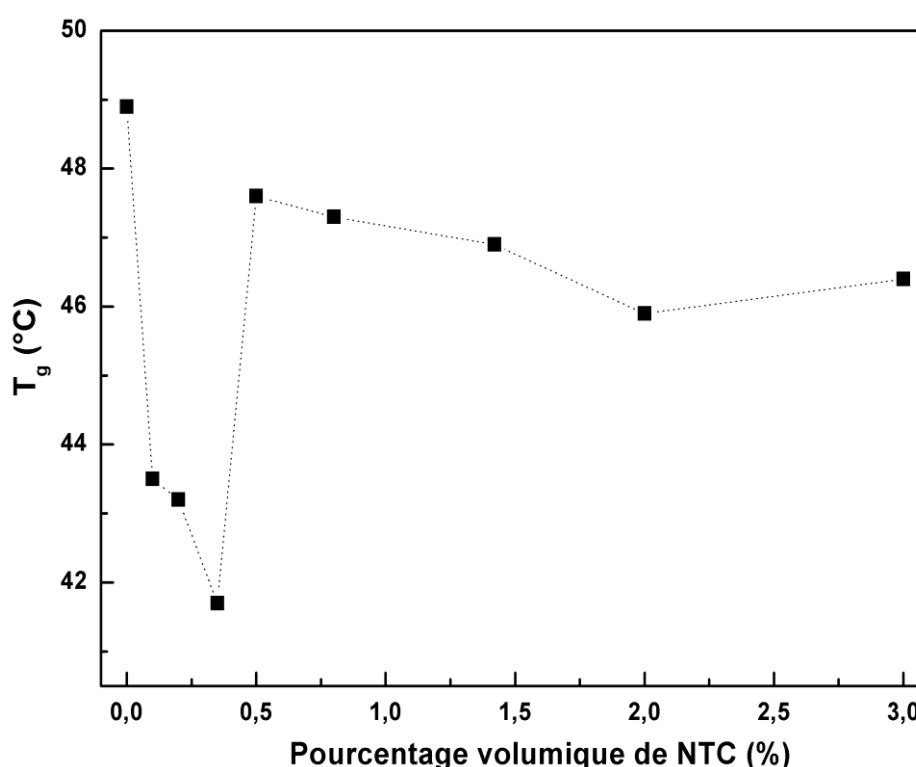


Figure 64 : Evolution de la température de transition vitreuse de composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC relevée lors de la 1^{ère} montée en température

Pour le composite PA 11/PZT, la T_g est proche de 49 °C. La présence des particules de PZT ne modifie pas la température de transition vitreuse du polyamide (voir chapitre 4. II. 2.). Lorsque 3 % volumique de NTC sont introduits dans le composite PA 11/PZT, la T_g vaut 46,5 °C. Une chute de la température de transition vitreuse de l'ordre de 5-6°C est observée pour le composite chargé à 0,35 % en volume de NTC. Cette chute s'amorce pour une concentration en NTC de 0,1 % vol. L'amplitude de cette décroissance est similaire à celle observée pour les composites PA 11/NTC. De manière générale, la T_g des composites diminue quand la concentration en charges conductrices augmente. L'introduction de NTC

favorise une légère plastification de la matrice polymère en augmentant le volume libre accessible aux séquences mobiles du polyamide 11.

2. 2. Phase cristalline

Les figures 65 a) et 65 b) rapportent respectivement l'évolution de la température de fusion et du taux de cristallinité des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC. La température de fusion chute de 1 °C entre le composite PA 11/PZT 30 % vol. et le composite PA 11/PZT 30 % vol./NTC 3 % vol. La présence des NTC entraîne une légère diminution de la stabilité thermodynamique des cristallites du PA 11. Cette observation est identique à celle notée pour les composites PA 11/NTC.

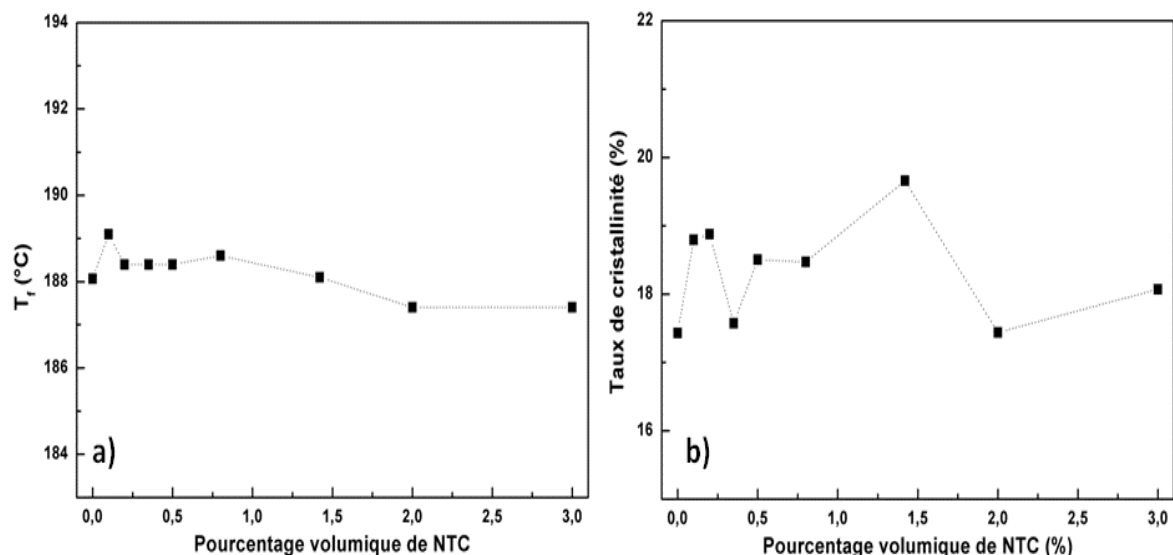


Figure 65 : Evolution a) de la température de fusion et b) du taux de cristallinité déduit de l'aire sous la courbe des pics de fusion de composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC relevées lors de la 2^{ème} montée en température

Le taux de cristallinité des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC fluctue entre 17,5 et 19,5 %. Il est difficile de conclure sur l'influence de la combinaison des deux types de particules sur le taux de cristallinité du composite. Ce dernier est peu modifié et les faibles variations observées peuvent être attribuées à des fluctuations minimales de la vitesse de refroidissement lors de la mise en œuvre des composites.

3. Propriétés électriques

3. 1. Conductivité électrique

La figure 66 a) présente l'évolution de la conductivité de courant continu du composite PA 11/PZT 30 % vol./NTC avec le pourcentage volumique de NTC. Chaque point correspond à la moyenne de la valeur de conductivité relevée pour deux échantillons issus d'une même extrusion. Une variation abrupte de la conductivité électrique (11 décades) est caractéristique de l'existence d'un phénomène de percolation. La linéarité entre $\log \sigma_{DC}$ et $\log (p-p_c)$, observée figure 66 b), confirme la formation d'un chemin percolant. L'ajustement des paramètres de la loi de puissance $\sigma = \sigma_0(p-p_c)^t$ donne les valeurs suivantes : $p_c = 0,38$ % vol., $\sigma_0 = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ et $t = 2,5 \pm 0,3$. La valeur du coefficient t est proche de celle prédite par Stauffer⁷⁶ : le phénomène de percolation a lieu dans un réseau 3D.

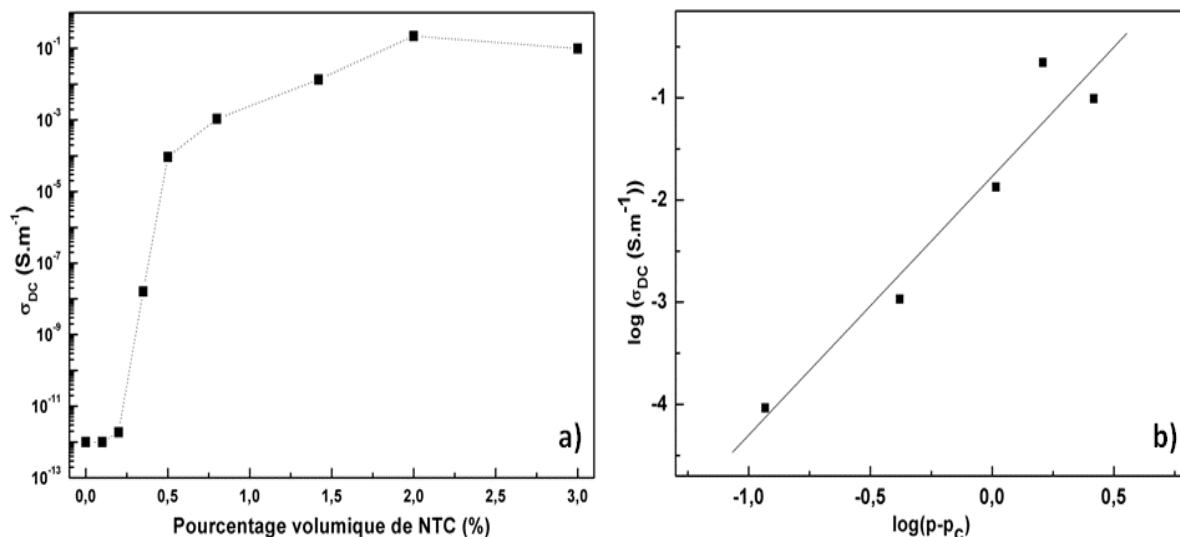


Figure 66 : a) Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25°C pour des composites PA 11/PZT/NTC élaborés par extrusion. b) Comportement critique de la conductivité σ_{DC}

3. 2. Permittivité diélectrique

L'influence des charges conductrices sur la permittivité diélectrique est étudiée pour les composites situés au-dessous du seuil de percolation électrique. La figure 67 a) présente la valeur de la partie réelle de la permittivité diélectrique ϵ' (relevée à 1 kHz et 26 °C) des composites PA 11/NTC et PA 11/PZT 30 % vol./NTC en fonction du pourcentage volumique de nanotubes de carbone. La permittivité ϵ' des composites PA 11/NTC augmente avec la concentration en NTC dès 0,06 % vol. passant de 3 à 10. Pour le composite chargé à 2,4 % vol., ϵ' est égal à 13,5. Dès l'introduction d'un très faible taux de NTC, la permittivité

diélectrique des composites augmente. La variation entre les différentes concentrations est moins marquée. Les réservoirs électroniques que constituent les NTC, engendrent des macro-dipôles responsables de l'augmentation de la permittivité diélectrique dans les composites PA 11/NTC.

La permittivité ϵ' des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC augmente également avec le pourcentage volumique de NTC. Par la présence des NTC, la permittivité diélectrique de la matrice polymère est élevée de manière « extrinsèque ». Le phénomène d'écrantage du champ électrique par la matrice polymère est moins efficace : la permittivité diélectrique des particules de PZT incorporées dans le PA 11 est accrue. La figure 67 b) montre que l'augmentation de ϵ' n'est pas due à l'apparition ou à un décalage en fréquence d'une relaxation diélectrique. D'autre part, la permittivité diélectrique réelle des composites chargés en nanotubes de carbone s'accroît quand la fréquence diminue. Les phénomènes de conduction à basses fréquences contribuent à densifier le stockage de charges aux interfaces polymère/NTC.

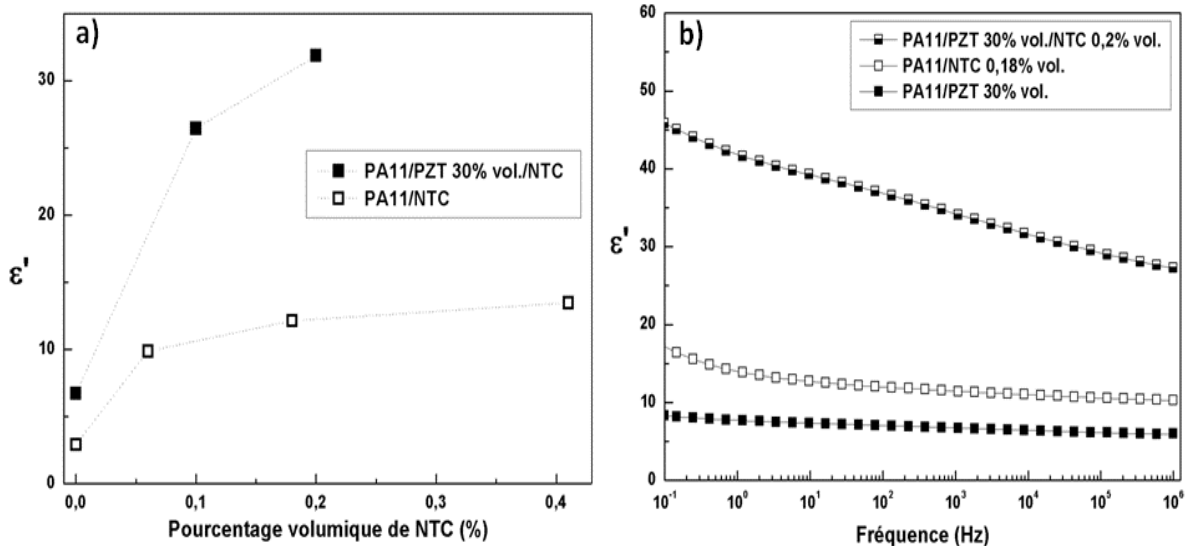


Figure 67 : Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique a) des composites PA 11/NTC et PA 11/PZT 30 % vol./NTC en fonction du pourcentage volumique de NTC relevée à 1 kHz et 26 °C et b) des composites PA 11/PZT 30 % vol., PA 11/NTC 0,18 % vol. et PA 11/PZT 30 % vol./NTC 0,2 % vol. en fonction de la fréquence relevée à 26°C

4. Propriété piézoélectrique

La figure 68 présente l'influence des nanotubes de carbone sur le coefficient piézoélectrique d_{33} de composites PA 11/PZT 30 % vol. pour différentes valeurs de champ électrique appliqué lors de l'étape de polarisation. La présence des NTC à 0,2 % en volume induit une augmentation maximale du coefficient d_{33} de 26 % (composites polarisés à 2 kV.mm⁻¹). La permittivité diélectrique du polymère augmente avec la présence des NTC. Le

champ local « apparent » est plus important et la polarisation du PZT plus efficace⁴⁶. Au-delà de $5 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, les échantillons chargés en particules conductrices ne tiennent pas le champ électrique imposé et sont le siège d'un claquage électrique.

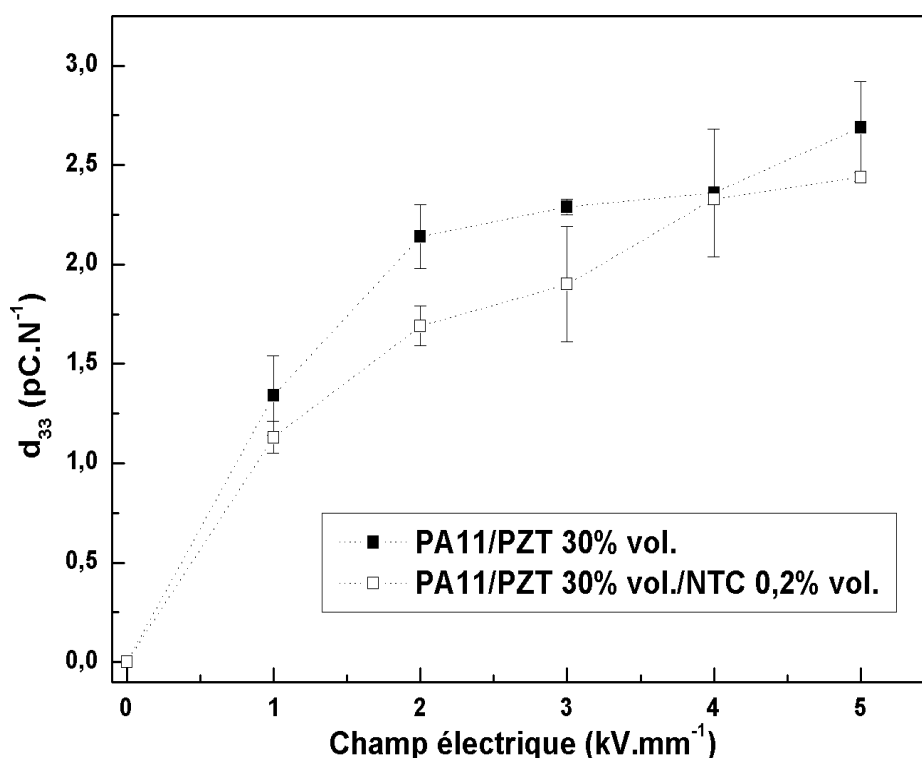


Figure 68 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} avec le champ électrique appliqué lors de la polarisation (à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et pendant 15 minutes) pour des composites PA 11/PZT 30 % vol. et PA 11/PZT 30 % vol./NTC 0,2 % vol.

Dans la suite du travail, une électrode bloquante (polyamide 11 non chargé) a été utilisée pour limiter les risques de claquage électrique. Le champ appliqué est de $5 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ et est calculé par rapport à l'épaisseur du composite additionnée à celle de l'électrode bloquante.

La figure 69 représente l'évolution du coefficient piézoélectrique des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC suivant la concentration en NTC. Le coefficient d_{33} augmente avec le pourcentage de NTC jusqu'à 0,2 % vol. Il s'agit des composites situés au-dessous du seuil de percolation. Le champ électrique s'accroît localement avec la présence des charges conductrices et la polarisation des particules de PZT est plus efficace.

Concernant les composites chargés à 0,35 et 0,5 % vol. (seuil de percolation électrique), le coefficient d_{33} chute de 43 %. Le flux d'électrons stoppé par l'électrode bloquante s'amplifie : les charges piégées induisent, dans le composite, un champ dépolarisant dont la valeur absolue se soustrait au champ électrique appliqué.

La conductivité électrique du composite chargé à 0,8 % (au-dessus du seuil de percolation) est suffisamment élevée pour annuler totalement l'effet du champ électrique

appliqué : le coefficient piézoélectrique est nul. Liu⁴⁷ a mis en évidence un comportement similaire dans un composite PVC/PZT/graphite.

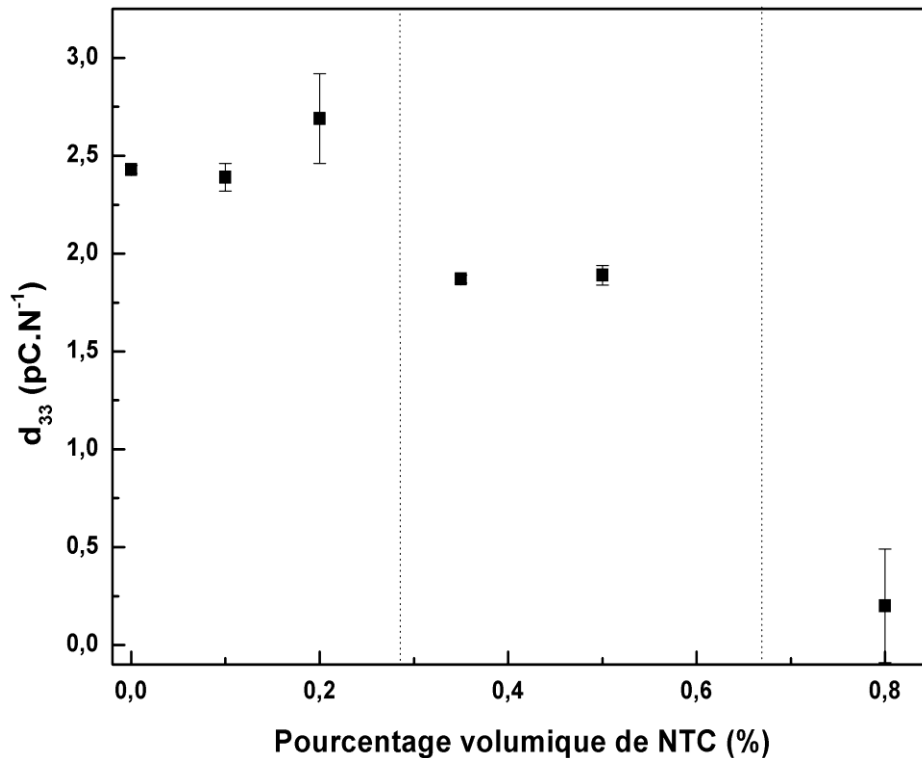


Figure 69 : Evolution du coefficient piézoélectrique d_{33} des composites PA 11/PZT 30 % vol./NTC avec le pourcentage volumique de NTC. Les échantillons sont polarisés à 5 kV.mm^{-1} pendant 15 minutes à 80°C à l'aide d'une électrode bloquante

Par la suite, le taux de PZT reste fixé à 30 % en volume et la nomenclature des composites ne rappellera plus le pourcentage de PZT introduit dans la matrice polymère.

L'objectif est d'évaluer l'influence de la piézoélectricité combinée à des charges conductrices (phénomène de transduction-dissipation local) sur la propriété d'amortissement du polyamide 11. Pour découpler l'apport de la présence des particules et du phénomène de transduction-dissipation sur les propriétés mécaniques des composites, il est important d'envisager l'ensemble des formulations suivantes : PA 11 seul, PA 11/PZT non polarisé et polarisé et PA 11/PZT/NTC non polarisé et polarisé.

Afin de rendre le PZT électroactif, les composites PA11 /PZT et PA 11/PZT/NTC ont été polarisés après leur mise en forme dans les conditions suivantes : champ électrique de polarisation de 5 kV.mm^{-1} pendant 15 minutes à 80°C .

II. Comportement mécanique des composites

1. Configuration échantillon massif

1. 1. Module mécanique conservatif G'

Les thermogrammes de la partie conservative du module de cisaillement du polyamide 11 et des composites PA 11/PZT non polarisé et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé sont représentés figure 70. Le module G' est relevé à 1 rad.s^{-1} et tracé en fonction de la température. La déformation imposée est de $\gamma = 0,1 \%$; cette valeur appartient au domaine linéaire du polyamide et de l'ensemble des composites massifs étudiés. Un plateau vitreux et un plateau caoutchoutique apparaissent respectivement entre -130 et 20°C et 50 et 120°C .

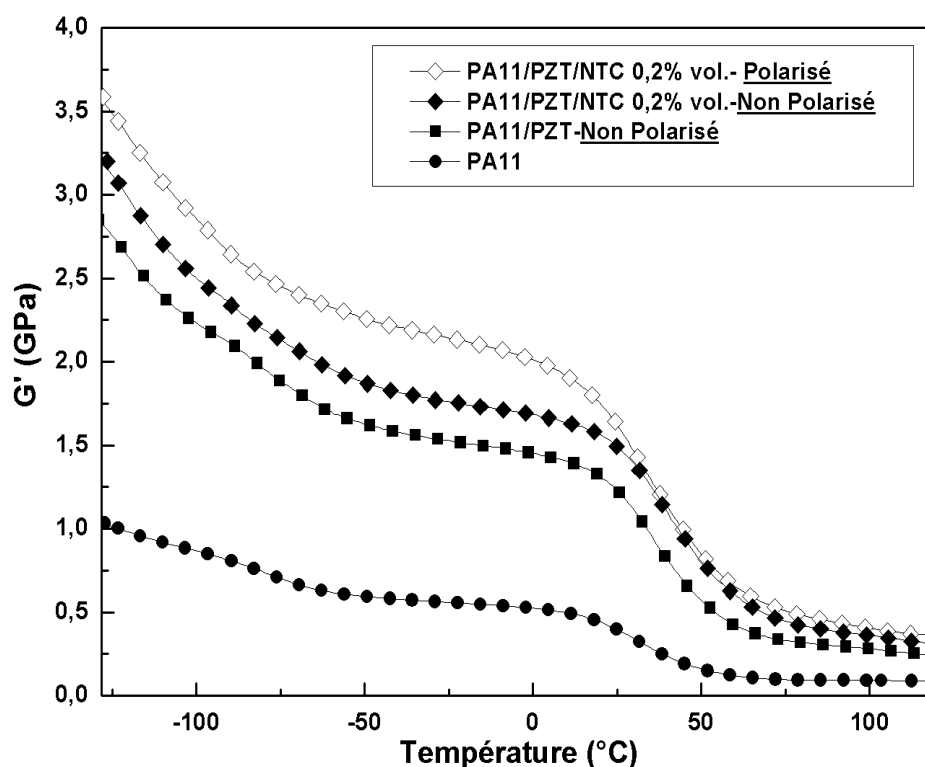


Figure 70 : Module conservatif G' du PA 11 et des composites PA 11/PZT non polarisé et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé pour une pulsation de 1 rad.s^{-1}

Sur le plateau vitreux, le module mécanique augmente avec la présence des particules. Il passe de 0,6 GPa pour le PA 11 non chargé à 1,5 GPa pour le composite PA 11/PZT. L'introduction de nanotubes de carbone à 0,2 % vol. entraîne une augmentation supplémentaire du module (1,8 GPa). La présence des particules rigidifie la matrice polymère. L'influence des particules sur le plateau caoutchoutique est moins marquée : le module mécanique augmente de 0,3 GPa entre le PA 11 et le composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé.

L'effet de la polarisation sur le module G' des composites PA 11/PZT, PA 11/PZT/NTC 0,1 % et 0,2 % vol., a été étudié. Par souci de clarté, seule la variation correspondant au dernier composite est représentée figure 70. La polarisation du composite chargé en particules de PZT et NTC entraîne une augmentation du module de 0,4 GPa sur le plateau vitreux. Sur le plateau caoutchoutique, l'effet est plus faible (augmentation de 0,05 GPa). Le saut de G' est donc accentué par l'effet de la polarisation.

La valeur de la température T_{α} , manifestation mécanique de la transition vitreuse est invariante quelle que soit la composition en particules et l'état de polarisation des composites.

1. 2. Module mécanique dissipatif G''

L'évolution avec la température de la partie dissipative du module mécanique du PA 11 et des composites PA 11/PZT non polarisé et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé est présentée figure 71.

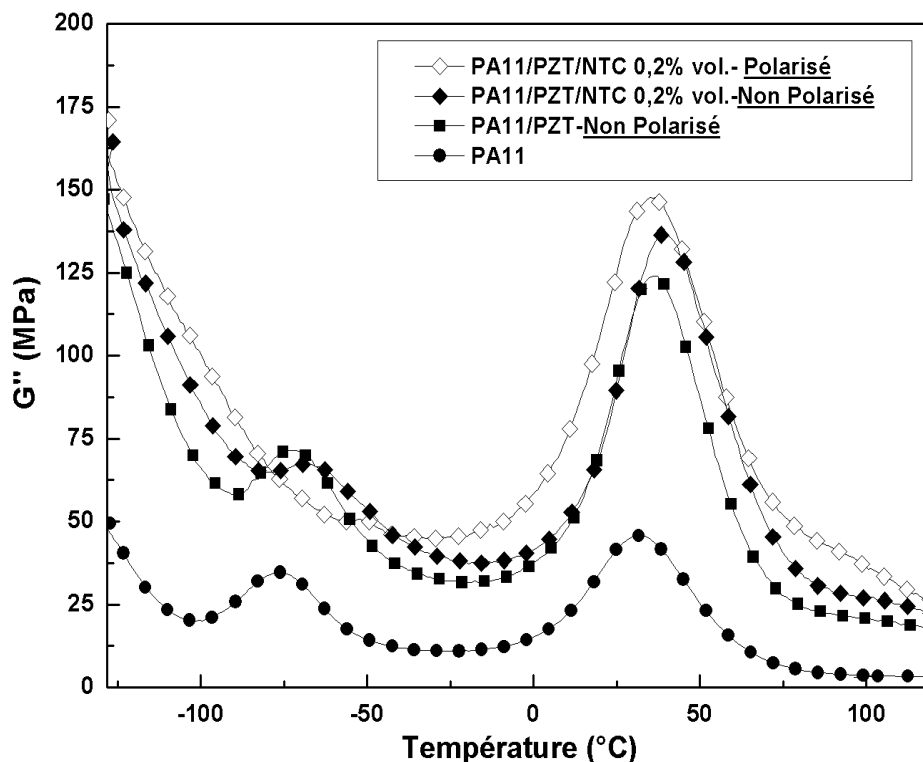


Figure 71 : Module dissipatif G'' du PA 11 et des composites PA 11/PZT non polarisé et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé pour une pulsation de 1 rad.s^{-1}

Le module G'' ainsi que l'aire sous le pic de la relaxation α augmentent avec la présence de PZT. L'introduction de 0,2 % en volume de NTC accroît ces modifications. Le phénomène de friction discuté dans les deux précédents chapitres apparaît. La polarisation

du composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. induit les mêmes effets que l'introduction de particules : une augmentation du module dissipatif ainsi qu'un élargissement du pic associé à la relaxation α .

1. 3. Facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$

La figure 72 représente le facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$ en fonction de la température.

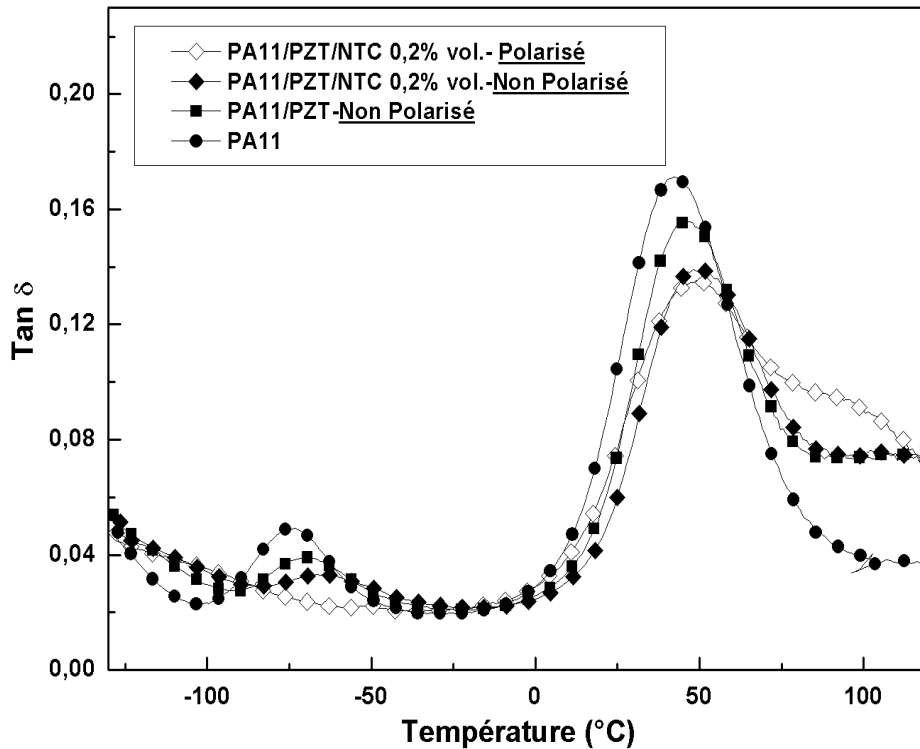


Figure 72 : Facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$ du PA 11 et des composites PA 11/PZT non polarisé et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé pour une pulsation de 1 rad.s^{-1}

Jusqu'à 0 °C, $\tan \delta$ du PA 11 n'est pas modifié par la présence des particules. Au passage de la relaxation α , l'amplitude du pic diminue quand le PZT puis les NTC sont introduits dans la matrice polymère : la rigidification est plus marquée que les phénomènes de dissipation mécanique. L'effet de la polarisation n'est pas visible sur le facteur de perte car l'augmentation de G'' est du même ordre de grandeur que celle de G' entre un échantillon PA 11/PZT/NTC non polarisé et polarisé.

Avant la polarisation, les particules de PZT sont présentes mais ne sont pas électroactives : elles n'ont pas la capacité de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique. Après l'étape de polarisation, elles sont piézoélectriques et assurent la conversion mécano-électrique. Les premiers résultats obtenus montrent que la polarisation

n'a que très peu d'effet sur le comportement mécanique des composites PA 11/PZT. La saturation des charges à la surface des particules de PZT bloque sa capacité à convertir l'énergie mécanique.

A contrario, la polarisation d'un composite PA 11/PZT/NTC induit une augmentation de la partie conservative et dissipative du module mécanique. Les nanotubes de carbone dissipent les charges créées par le PZT et permettent la transduction.

2. Configuration assemblage sandwich

Pour intensifier les contraintes de cisaillement, les échantillons ont été placés entre deux clinquants d'aluminium. Leur géométrie est rappelée en annexe A. 2. 2. L'échantillon parallélépipédique est fixé comme indiqué sur la figure 13 (Chapitre 2). L'assemblage sandwich est réalisé sous presse chauffante à 210 °C à l'aide d'un support adapté pour contrôler l'épaisseur du polymère. L'adhérence du polyamide 11 sur l'aluminium est suffisante pour s'affranchir de l'utilisation d'un adhésif. Dans les résultats suivants, le PA 11 est présenté comme référence. Les propriétés mécaniques de l'échantillon PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. massif ont montré de fortes modifications sous polarisation : il est par conséquent le support à l'étude de la configuration assemblage sandwich. La déformation imposée pour ce type de configuration est de 0,03 % et appartient au domaine de linéarité de l'assemblage.

La figure 73 compare la partie conservative et dissipative du module mécanique G du PA 11 en échantillon massif et en assemblage sandwich. Le module G' est supérieur à la fois sur le plateau vitreux et sur le plateau caoutchoutique pour l'assemblage sandwich (figure 73 a)). L'augmentation de G' apportée par cette configuration est plus marquée sur le plateau vitreux : le saut de G' au passage de la transition vitreuse en est d'autant plus élevé.

L'évolution de la partie dissipative du module mécanique de cisaillement du polyamide 11 d'un échantillon massif et d'un assemblage sandwich est représentée figure 73 b). Le module G'' de l'assemblage sandwich est supérieur à celui de l'échantillon massif sur la gamme de température étudiée. Les déformations transmises par les clinquants d'aluminium conduisent à une augmentation de l'énergie dissipée dans le polymère. L'amplitude et la largeur du pic de la relaxation s'accroissent avec l'assemblage sandwich. L'augmentation du saut de G' et de l'amplitude du pic de G'' montrent que, avec cette configuration, les chaînes polymères sont soumises à un cisaillement plus fort qui exacerbe leur viscoélasticité.

A basses températures, l'assemblage sandwich présente deux pics de relaxation mécanique. Celui à -76 °C correspond à la relaxation β du PA 11 massif. L'origine et l'amplitude élevée du pic à -50 °C est difficile à expliquer bien que cette température corresponde à la relaxation β_1 des groupements amide liés¹⁴⁴. La température T_α du PA 11 augmente de 17 °C pour l'assemblage sandwich : le volume libre accessible par les

séquences de chaînes principales est réduit par la présence des deux couches d'aluminium. Les contraintes mécaniques supplémentaires apportées par l'assemblage sandwich favorisent une intensification des relaxations mécaniques du polyamide 11. Au-delà de T_{α} , le module G'' du PA 11 reste élevé : la dissipation d'énergie augmente avec la mobilité moléculaire du polymère.

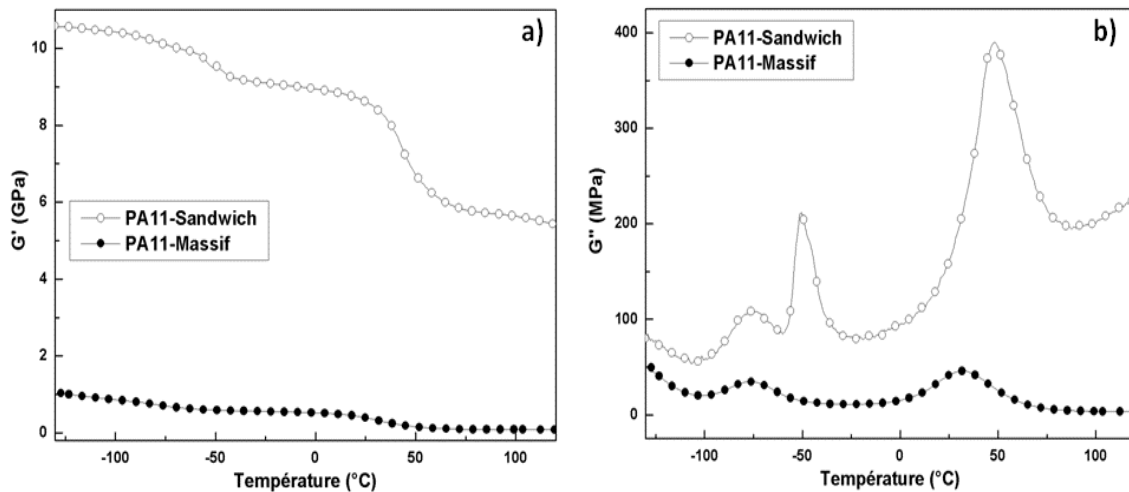


Figure 73 : Comparaison a) du module conservatif G' et b) du module dissipatif G'' du PA 11 pour un échantillon massif (déformation de 0,1 %) et un assemblage sandwich (déformation de 0,03 %) à une pulsation de 1 rad.s^{-1}

L'annexe A. 5. 1. montre l'évolution du facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$ d'un échantillon massif et d'un assemblage sandwich de polyamide 11. Ce dernier est plus faible pour l'assemblage sandwich sur la gamme de température étudiée. Ce résultat s'explique par la contribution du module élastique de l'aluminium.

En complément de l'analyse mécanique dynamique « basses fréquences », des essais vibratoires à plus « hautes fréquences » ont été réalisés.

III. Comportement vibratoire

La configuration retenue pour les essais vibratoires est de type poutre encastrée-libre ; des échantillons massifs et compris entre deux couches métalliques (sandwich) ont été testés. Les éprouvettes, dont les dimensions sont rappelées en annexe A. 2. 2., sont embarquées sur un pot vibrant (voir chapitre 2. VI. 4.). La Fonction de Réponse en Fréquence (FRF) est le rapport de la réponse (vitesse de déformation (m.s^{-1}) mesurée en extrémité de poutre) sur l'accélération imposée à la base (en g ; $1 \text{ g} = 10 \text{ m.s}^{-2}$). Elle permet d'accéder au comportement dynamique de la structure. Seule la première fréquence de résonance ω_1 est étudiée pour les deux types de configurations (massif et assemblage sandwich).

1. Configuration échantillon massif

1. 1. Influence de l'accélération imposée

La figure 74 présente la FRF d'un échantillon PA 11/PZT non polarisé massif soumis à trois niveaux d'accélération : 0,5, 1 et 5 g. La fréquence de résonance est invariante avec l'accélération imposée à la base. L'amplitude de la FRF diminue quand l'accélération augmente. Elle passe de $0,91 \text{ m.s}^{-1}/\text{g}$ pour 0,5 g à $0,56 \text{ m.s}^{-1}/\text{g}$ pour une accélération de 5 g. Le même comportement a été observé pour le polyamide 11, le composite PA 11/PZT polarisé et les composites PA 11/PZT/NTC non polarisés et polarisés.

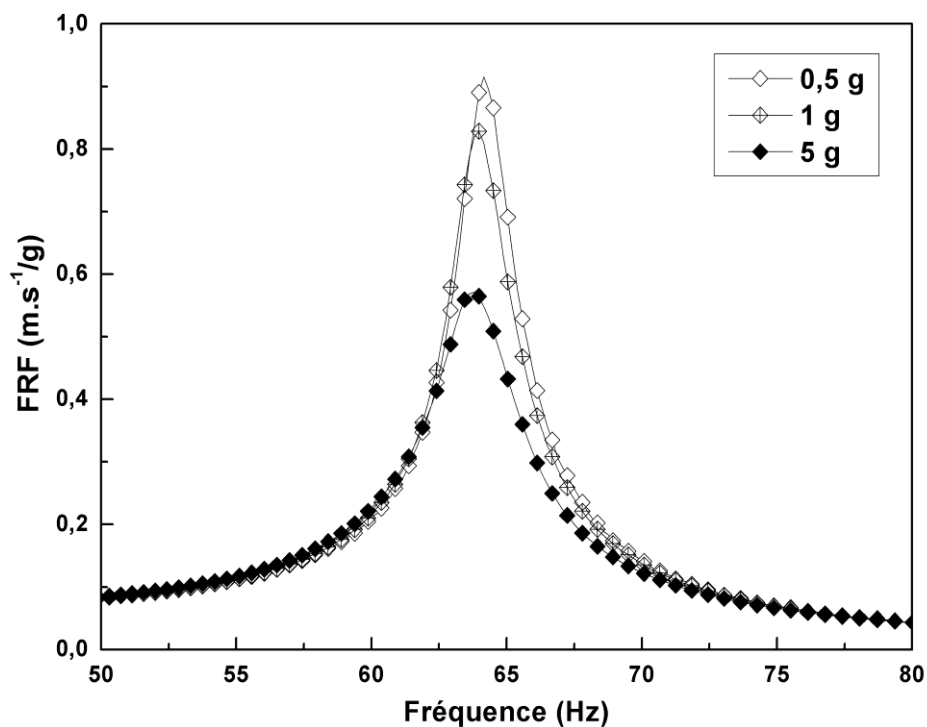


Figure 74 : Comparaison des FRF d'un échantillon de PA 11/PZT massif non polarisé pour 3 niveaux d'accélération imposée à la base

Le polyamide 11 n'atteint pas sa limite de plasticité pour une accélération imposée de 5 g (cf. annexe A. 5. 2.) : la contrainte mécanique de la poutre de PA 11 est de 10,6 MPa à son extrémité alors que sa limite de plasticité se situe aux alentours de 20 MPa¹⁴⁵. La diminution de l'amplitude de la réponse avec une augmentation de la déformation est attribuée à un mécanisme de dissipation interne au polymère. Dans la gamme de déformations considérée, l'amortissement structural du PA 11 augmente avec le pourcentage de déformation ; on n'est donc plus dans le domaine linéaire du PA 11 précédemment défini en analyse mécanique dynamique (annexe A. 2. 3.)

1. 2. Influence de la polarisation

La FRF d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé est représentée figure 75. La polarisation du composite entraîne une diminution de l'amplitude de la FRF d'environ 12 %. La différence mesurée est supérieure à l'écart-type calculé en étude préliminaire. Après polarisation, la déformation de l'échantillon à sa fréquence de résonance diminue : l'amplitude de la vibration développée par le composite sous excitation harmonique est réduite.

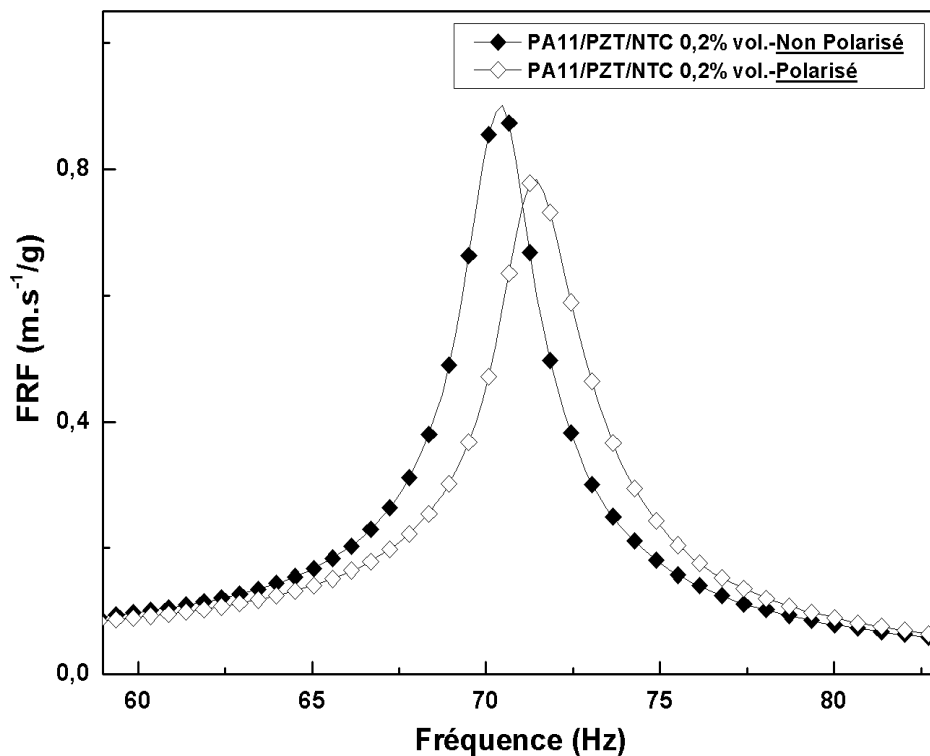


Figure 75 : Comparaison des FRF d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. massif non polarisé et polarisé pour un niveau d'accélération de 1 g

1. 3. Taux d'amortissement

Dans le cas de la réponse en amplitude d'un système soumis à une excitation harmonique, le facteur d'amortissement ξ peut être calculé. Il est estimé à l'aide du logiciel LMS Test Lab (Polymax) qui prend en compte l'amplitude maximale de la FRF et détermine le polynôme de la réponse d'un système à un degré de liberté correspondant au pic de résonance. Cette méthode suppose que le pic de la FRF autour de la fréquence de résonance est symétrique pour déterminer le facteur d'amortissement correspondant. Les valeurs relevées pour le PA 11 et les différents composites polarisés et non polarisés en fonction du niveau d'accélération sont regroupées figure 76.

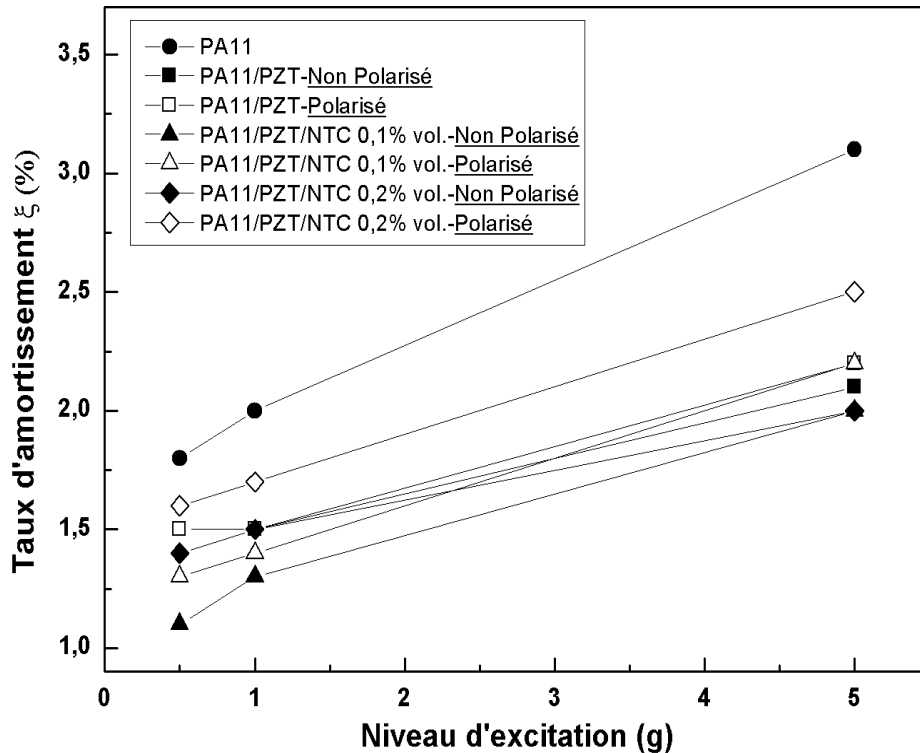


Figure 76 : Taux d'amortissement du PA 11 et des composites PA 11/PZT, PA 11/PZT/NTC 0,1 % vol. et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisés et polarisés pour des niveaux d'accélération à la base de 0.5, 1 et 5 g

A la résonance, le facteur d'amortissement structural (ou facteur de perte) du matériau, η , est lié à ξ par la relation : $\eta = 2\xi$. Pour un matériau viscoélastique, η est assimilable à l'amortissement intrinsèque du matériau ($\tan \delta$) :

$$\eta = \tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (34)$$

Il est donc possible de faire la comparaison directe des facteurs d'amortissement ξ avec les valeurs de $\tan \delta$ mesurées en analyse mécanique dynamique. Pour le polyamide 11, la valeur de $\tan \delta$ mesurée en AMD (à 20°C) et la valeur calculée en essais vibratoires (à 0,1 g) sont respectivement de 0,07 et 0,036. En considérant l'écart des fréquences de mesure des deux techniques, les deux valeurs sont tout à fait cohérentes.

La figure 76 confirme que le polyamide 11 a le facteur d'amortissement le plus élevé quelle que soit l'accélération imposée. Le facteur d'amortissement du composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. augmente après polarisation pour chacune des accélérations imposées. A 5 g, cette hausse est plus importante. La polarisation des composites PA 11/PZT ne modifie pas leur facteur d'amortissement.

Les taux d'amortissement ξ obtenus corroborent les tendances observées sur les valeurs de $\tan \delta$ mesurées en analyse mécanique dynamique. L'introduction de particules dans le polyamide 11 conduit à une diminution du taux d'amortissement car elles rigidifient

la matrice. De ce fait, les éprouvettes testées ont des raideurs différentes et ne présentent donc pas les mêmes taux de déformation ; la figure 74 a mis en évidence l'influence prépondérante de ce paramètre sur l'amplitude du pic de résonance, i. e. l'amortissement.

Une augmentation du facteur d'amortissement n'est observée que dans le cas des composites PA 11/PZT/NTC polarisés par rapport aux mêmes composites non polarisés. Il est nécessaire de rendre piézoélectrique les particules de PZT par un processus de polarisation et de les combiner à des charges conductrices pour obtenir une évolution de l'amortissement du composite. En l'absence de particules conductrices, l'effet piézoélectrique sature et aucune modification n'apparaît. Le composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. présente l'augmentation du facteur d'amortissement la plus marquée après polarisation et est retenu pour la suite de l'étude.

2. Configuration assemblage sandwich

Les mesures précédentes ont montré que l'introduction de particules rigidifie l'échantillon. De ce fait, les échantillons massifs contenant du PZT avec ou sans NTC présentent des facteurs d'amortissement plus faibles que le PA 11 car sollicités par de plus faibles déformations.

Pour amplifier les déformations de cisaillement, des assemblages sandwich ont été réalisés. Le matériau viscoélastique est placé entre deux clinquants d'aluminium. Ces couches élastiques, en transmettant le cisaillement, exacerbent la fonction amortissante du polymère (figure 77).

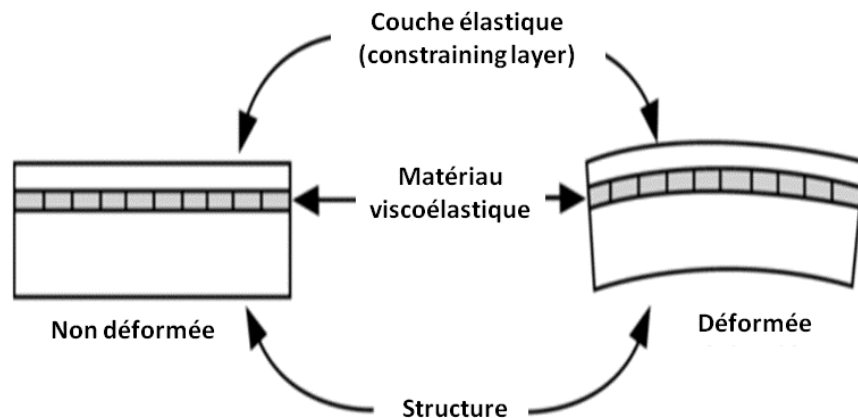


Figure 77 : Déformation du polymère viscoélastique en configuration assemblage sandwich

La géométrie des échantillons est rappelée en annexe A. 2. 2. Comme précédemment, l'assemblage sandwich est réalisé sous presse chauffante à 210 °C avec un contrôle de l'épaisseur. L'adhérence du polyamide 11 sur l'aluminium et sur l'inox est suffisamment importante pour s'affranchir de l'utilisation d'un adhésif. L'assemblage ainsi obtenu est fixé au pot vibrant par l'intermédiaire de la poutre en inox.

De la même manière qu'en analyse mécanique dynamique, des essais vibratoires ont été réalisés sur des assemblages sandwich.

2. 1. Influence de la configuration

La figure 78 présente la FRF du premier mode de résonance d'un échantillon de polyamide 11 en configuration massif et assemblage sandwich pour des valeurs d'accélération imposée à la base allant de 0,1 à 5 g.

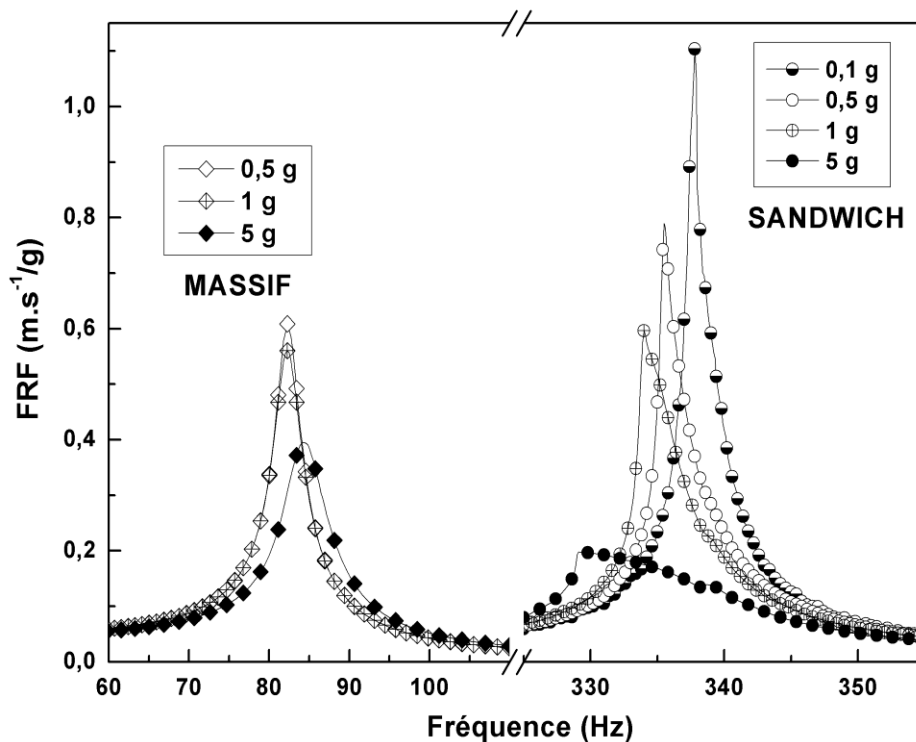


Figure 78 : FRF d'un échantillon massif et d'un assemblage sandwich de PA 11 pour différents niveaux d'accélération imposée à la base

La rigidification apportée par les couches métalliques conduit à une augmentation de la fréquence de résonance de l'assemblage sandwich par rapport à l'échantillon massif de PA 11. La forme du pic à la résonance de l'assemblage sandwich est modifiée par rapport à celle d'un échantillon massif. Une asymétrie apparaît ; elle s'amplifie quand l'accélération imposée augmente.

Pour un niveau d'excitation de 5 g, la forme du pic de résonance met en évidence un comportement fortement non-linéaire, caractérisé par un pic non-symétrique traduisant un « softening » de l'assemblage. Ce comportement s'explique par la forte contrainte de cisaillement présente dans cette configuration avec une composante dissipative dépendante

de l'amplitude. La relation contrainte - déformation du PA 11 nécessiterait d'être explorée afin de confirmer cette hypothèse.

2. 2. Influence de la polarisation

La figure 79 compare les FRF des assemblages sandwich de polyamide 11 et des composites PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé pour des niveaux d'accélération de 0,1 et 0,5 g. Le pic de résonance du PA 11 se décale vers les basses fréquences lorsqu'il est chargé en PZT et NTC.

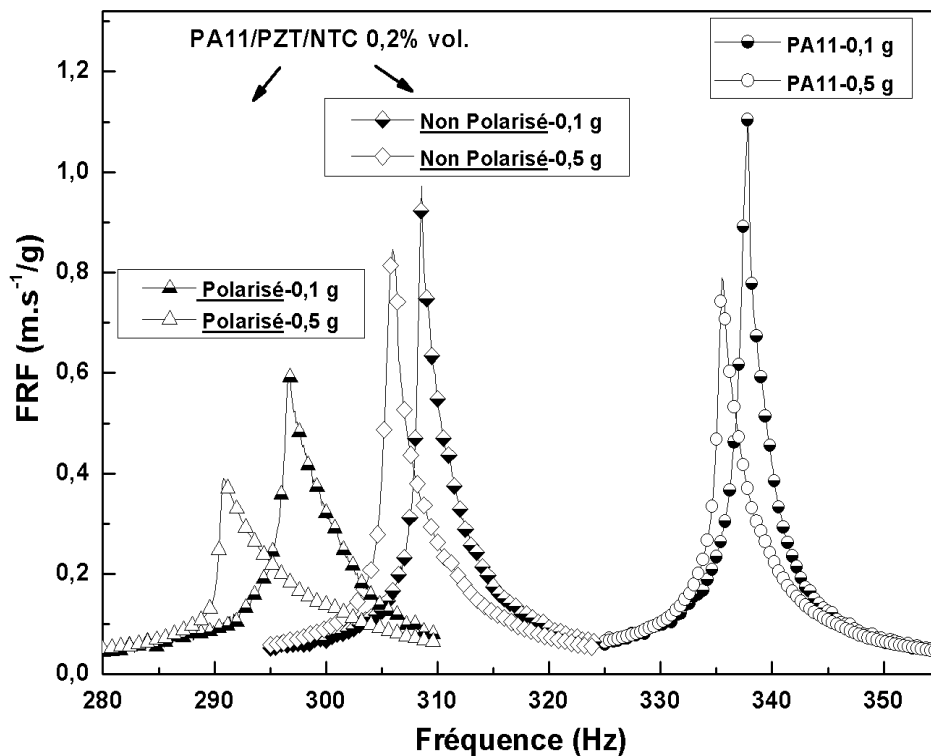


Figure 79 : Comparaison de la FRF du PA 11 et d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. en configuration assemblage sandwich non polarisé et polarisé pour des niveaux d'accélération imposée à la base de 0,1 et 0,5 g

La polarisation de l'échantillon PA 11/PZT/NTC 0,2 % induit une diminution de l'amplitude de sa FRF. A 0,1 g, l'amplitude passe de 0,97 $m.s^{-1}/g$ à 0,6 $m.s^{-1}/g$, soit une diminution de 40 %. Pour une accélération en entrée de 0,5 g, l'amplitude de la FRF du composite est divisée par deux après polarisation. Le facteur d'amortissement du PA 11 est amélioré grâce à la synergie des particules de PZT polarisées et des charges conductrices. Ce dernier résultat prouve l'existence et l'efficacité du phénomène de transduction-dissipation sur la propriété d'amortissement de la matrice polymère.

IV. Discussion

Des composites PA 11/PZT/NTC pour l'amortissement de vibrations ont été élaborés par extrusion bi-vis. Les paramètres de mise en œuvre optimisés au chapitre 3 ont permis d'atteindre une dispersion satisfaisante des particules de PZT et des nanotubes de carbone de manière simultanée dans le polyamide 11.

1. Structure physique

La présence des particules de PZT et des NTC ne modifie pas la température de fusion du PA 11 ; le taux de cristallinité est stable à ± 1 %. Concernant la température de transition vitreuse des composites PA 11/PZT/NTC, une décroissance est observée pour les composites situés au seuil de percolation électrique. Elle est du même ordre de grandeur que celle mise en évidence dans les composites PA 11/NTC. Les résultats obtenus confirment une nouvelle fois l'existence d'une modification de la structure physique de la phase amorphe polymère des composites chargés en NTC lors de l'établissement du chemin conducteur. Les particules sphériques isolantes électriquement et thermiquement n'influencent ni l'amplitude de cette décroissance ni la concentration en NTC pour laquelle elle apparaît.

2. Transport de charges et champ électrique local

2. 1. *Seuil de percolation*

a- Influence des particules de PZT

L'étude de la conductivité électrique en fonction de la concentration en NTC a révélé un phénomène de percolation. La transition isolant-conducteur s'effectue pour 0,38 % en volume de NTC dans le composite PA 11/PZT 30 % vol.

La figure 80 compare les seuils de percolation des composites PA 11/NTC et PA 11/PZT 30 % vol./NTC pour des pourcentages volumiques calculés en fonction du volume de polymère et de NTC. La transition isolant-conducteur s'effectue pour la même concentration en charges conductrices dans les deux types de composites. Les particules de PZT n'entravent pas la formation du chemin percolant et aucune interaction particulière n'existe entre les deux types de charge. L'orientation aléatoire des charges conductrices à haut facteur de forme n'est pas modifiée par la présence de particules sphériques de PZT.

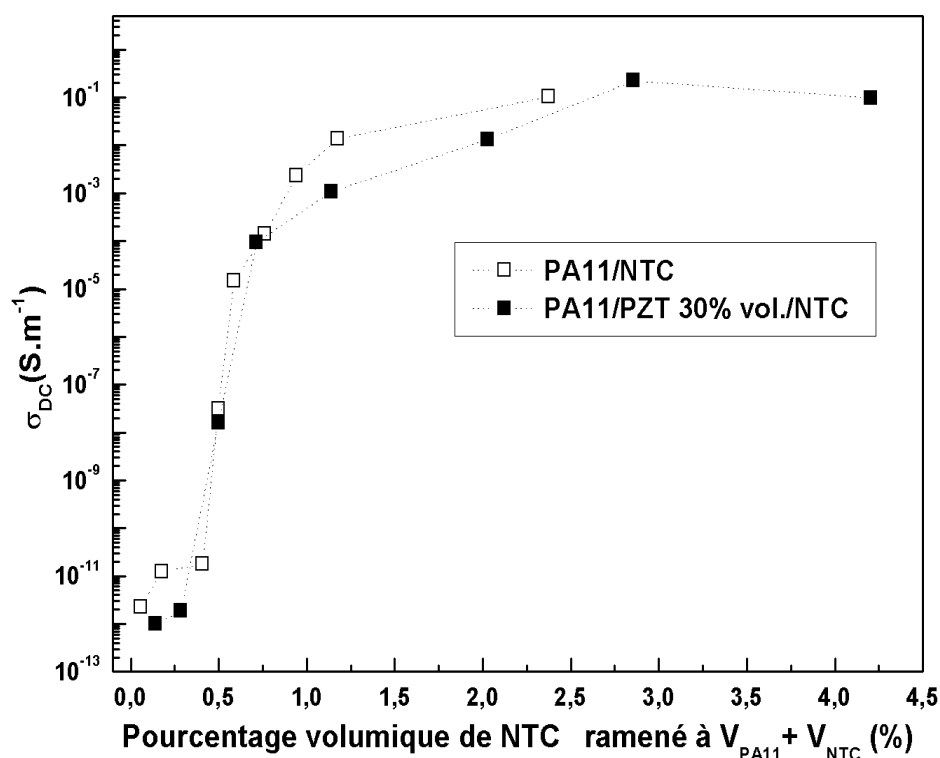


Figure 80 : Dépendance de la conductivité σ_{DC} avec le pourcentage volumique de NTC à 25°C pour des composites PA 11/NTC et PA 11/PZT 30 % vol./NTC

Des études similaires ont été menées dans la littérature. Pour un composite PolyPropylène (PP)/argile organique/NTC, Levchenko¹⁴⁶ a observé une diminution du seuil de percolation de ces composites avec la présence des charges isolantes (0,68 % vol. au lieu de 0,95 % vol.). Dans un composite polyepoxy/NTC, Liu¹⁴⁷ a également montré une diminution du seuil de percolation de 0,05 à 0,01 % massique avec l'introduction de 2 % en masse de particules d'argile. Les particules d'argile favorisent une dispersion homogène des nanotubes de carbone dans la matrice polymère.

Des renforts polymères peuvent être utilisés pour abaisser le seuil de percolation électrique tout en conservant la densité de la matrice. Meincke¹⁴⁸ a dispersé à 55 % en masse des renforts d'Acrylonitrile / Butadiène / Styrene (ABS) dans une matrice de polyamide 6. Le seuil de percolation des NTC dans le PA 6 est divisé par deux avec la présence des renforts d'ABS. Les images obtenues par microscopie électronique à transmission ont montré que les charges conductrices sont situées exclusivement dans le PA 6 ce qui explique la diminution du seuil de percolation.

Trois principaux paramètres susceptibles d'influencer la valeur du seuil de percolation peuvent être étudiés par la suite : le taux de charge, la taille des particules isolantes ainsi que leurs interactions avec les charges conductrices.

b- Influence des cristallites

Dans cette partie, l'influence des cristallites sur la valeur du seuil de percolation des composites à matrice thermoplastique semi-cristallin est comparée à celle des particules de PZT.

La discussion du chapitre 3 a mis en évidence des niveaux de seuil de percolation différents suivant la matrice polymère des composites conducteurs. Les thermoplastiques semi-cristallins sont les polymères pour lesquels les seuils de percolation sont les plus élevés. La cause en a été attribuée à la présence des cristallites qui augmentent la tortuosité du chemin percolant : la concentration en NTC nécessaire pour atteindre un comportement conducteur est plus importante.

A contrario, la figure précédente à montrer que la présence des particules de PZT n'entravait pas la formation du chemin percolant.

Lors de la mise en œuvre des composites par extrusion, les particules de PZT et les NTC sont présents dans le polymère fondu. La dispersion des nanotubes de carbone dans le polyamide 11 s'organise dans l'extrudeuse, sans affinité particulière avec les charges céramiques : les NTC sont statistiquement distribués dans les trois directions de l'espace sans orientation préférentielle. Les cristallites, quant à elles, se forment lors du refroidissement du polymère à la sortie de l'extrudeuse. Les nanotubes de carbone, jusqu'alors dispersés aléatoirement dans le polymère fondu, vont subir des contraintes lors de la formation de ces zones ordonnées inaccessibles. La formation des cristallites peut favoriser une orientation des nanotubes de carbone et/ou réduire leur facteur de forme apparent : la valeur du seuil de percolation augmente.

2. 2. Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique du PA 11 augmente avec la présence de nanotubes de carbone. Ils jouent le rôle de micro réservoirs électroniques qui induisent un stockage des charges à leur interface avec le polymère. Dang¹⁴⁹ rapporte un comportement similaire : l'introduction de NTC fonctionnalisés permet d'accroître la permittivité diélectrique du PVDF. De la même manière, la permittivité du polyamide 12, du polyéthylène et du polyoxyméthylène augmente avec l'introduction de particules de fer¹⁵⁰.

Le chapitre 4 a mis en évidence une augmentation de la permittivité diélectrique du PA 11 par l'introduction de particules de PZT. Cette augmentation est due, d'une part à l'effet MWS, mais également à la contribution de la permittivité élevée du PZT. La présence des NTC permet d'accroître l'influence de la permittivité de la céramique sur la valeur de ϵ' du composite. En effet, la permittivité diélectrique du composite PA 11/PZT 30 % vol./NTC 0,2 % vol. (31,7) est supérieure à celle du composite PA 11/PZT 30 % vol. (6,6) additionnée à celle du composite PA 11/NTC 0,18 vol % (12). Les NTC, en augmentant la permittivité diélectrique de la matrice polymère, favorisent la capacité de polarisation du PZT sous

champ électrique. Dans un système polypropylène/particules de titanate de baryum/NTC, Yu³⁵ a récemment décrit une évolution analogue de la permittivité diélectrique de ce composite avec la concentration en NTC.

Le tableau 5 présente la valeur de la permittivité diélectrique de différents composites. L'influence de l'introduction à 30 % vol. de particules PZT ferroélectriques sur la permittivité du PVDF-TrFE-CFE est comparée à celle du composite PA 11/NTC 0,18 % vol. Celle du composite PA 11/PZT est rappelée.

Composite	PVDF-TrFe-CFE	PVDF-TrFe-CFE + PZT	PA11/NTC	PA11/PZT	PA11/NTC + PZT
ϵ'	17,3	28,4	12	6,6	26,4

Tableau 5 : Comparaison de la valeur de la permittivité diélectrique du PVDF-TrFE-CFE et différents composites relevée à 26 °C et 1 kHz

Dans le chapitre 4, l'importance de la permittivité diélectrique de la matrice polymère dans les composites ferroélectriques a été mise en évidence. Les résultats présentés dans le tableau 5 montrent que les composites PVDF-TrFE-CFE/PZT et PA 11/PZT/NTC ont des ϵ' comparables. Ce résultat s'explique par le fait que les permittivités diélectriques du PVDF-TrFE-CFE et du composite PA 11/NTC sont du même ordre de grandeur. Ces matrices à haute permittivité contribuent à l'efficacité de la polarisation des particules de PZT. A contrario, la permittivité diélectrique du composite PA 11/PZT est limitée par celle du PA 11.

3. Coefficient piézoélectrique

Lors de la mesure du coefficient d_{33} , une contrainte sinusoïdale est appliquée. Sous son action, la déformation de la maille cristalline des particules de PZT crée des charges à leur surface. De proche en proche, ces charges sont stockées à la surface des électrodes du piézomètre et leur quantification rapportée à la contrainte appliquée permet de remonter à la valeur du coefficient d_{33} en pC.N^{-1} .

L'évolution du coefficient piézoélectrique des composites PA 11/PZT, PVDF-TrFE-CFE/PZT, PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. (PZT à 30 % en volume pour les trois composites) et de la permittivité diélectrique de leur matrice respective sont présentés dans le tableau 6. Dans le cas du composite PA 11/PZT/NTC, le composite PA 11/NTC 0,18 % vol. est considéré comme la matrice.

Composite	PA11/PZT	PVDF-TrFE-CFE/PZT	PA11/PZT/NTC
ϵ' de la matrice	3	17,3	12
d_{33} (pC.N ⁻¹)	2,7	16,2	2,7

Tableau 6 : Comparaison de la valeur du coefficient piézoélectrique d_{33} des composites PA 11/PZT, PVDF-TrFE-CFE/PZT et PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. et de la permittivité diélectrique de leur matrice polymère relevée à 26 °C et 1 kHz

Le tableau 6 montre que la permittivité diélectrique des composites chargés en particules de PZT augmente avec la permittivité de la matrice polymère. Concernant l'évolution du coefficient piézoélectrique, seul le coefficient d_{33} du composite PVDF-TrFE-CFE/PZT est influencé par le ϵ' de la matrice. En effet, même si la permittivité du composite PA 11/NTC dans lequel les particules de PZT sont dispersées est 4 fois supérieure à celle du PA 11, le coefficient piézoélectrique du composite PA 11/PZT/NTC reste égal à celui du composite PA 11/PZT.

Certains auteurs ont néanmoins montré l'apport des particules conductrices dans l'augmentation du coefficient d_{33} ^{46,48,141}. Dans ces travaux, la phase conductrice est du noir de carbone ou des particules sphériques d'aluminium. De par leur facteur de forme faible, la quantité de charges conductrices pouvant être introduite dans le composite avant d'atteindre le seuil de percolation est élevée : leur efficacité sur le champ local lors de la polarisation est plus importante. Dans les composites PA 11/PZT/NTC, la quantité de NTC avant le seuil de percolation est faible. Les propriétés ferroélectriques limitées des particules de PZT utilisées ne sont que très peu impactées par la faible quantité de NTC.

Il faut noter que, dans notre cas, la polarisation du composite PA 11/PZT/NTC s'effectue à 5 kV.mm⁻¹ au lieu de 10 kV.mm⁻¹ dans le cas des deux autres composites. Cependant, cette différence de champ de polarisation ne permet pas d'expliquer le comportement observé. Des phénomènes de conduction locale peuvent néanmoins limiter l'efficacité de la polarisation en champ continu dans le cas des composites PA 11/PZT/NTC.

En fait, la présence des NTC n'est efficace que lors de l'étape de polarisation du composite en augmentant la permittivité diélectrique de la matrice polymère. Lors de la mesure du coefficient d_{33} , la polarisation MWS inhérente aux NTC n'est pas active contrairement à la polarisation dipolaire intrinsèque du PVDF-TrFE-CFE. Dans le cas des composites PA 11/PZT/NTC, les NTC ne jouent donc aucun rôle lors de la mesure du coefficient d_{33} et la polarisation interfaciale est équivalente à celle du PA 11.

4. Transduction-dissipation

4. 1. Effet de la polarisation sur la relaxation mécanique principale

a- Réponse conservative

L'effet de la polarisation est quantifié en analysant la différence du module G' d'un même échantillon polarisé et non polarisé dans les états vitreux et caoutchoutique. Pour le composite PA 11/PZT, aucune différence significative n'est enregistrée. L'histogramme de la figure 81 présente l'influence de la polarisation sur les plateaux vitreux et caoutchoutique du module G' pour les composites PA 11/PZT/NTC 0,1 et 0,2 % vol. et pour une pulsation de 1 et 50 $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (i. e 0,16 et 8 Hz). L'annexe A. 5. 3. détaille le relevé des valeurs de $\Delta G'$ (Polarisé-Non Polarisé).

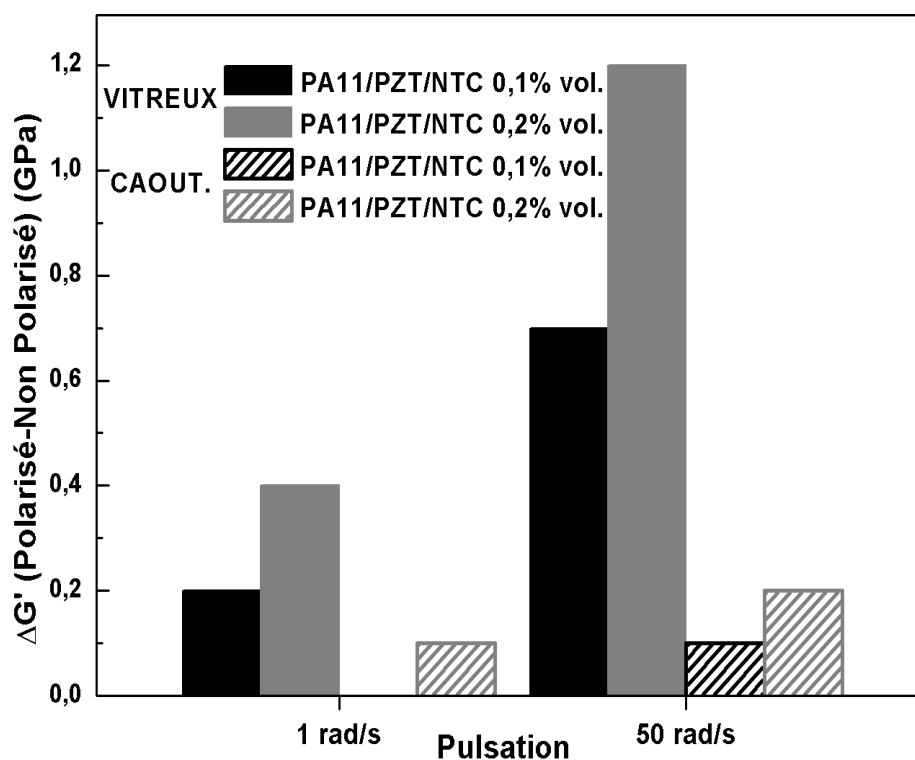


Figure 81 : Différences de valeurs du module conservatif des composites massifs PA 11/PZT/NTC 0,1 et 0,2 % vol. polarisés et non polarisés relevées sur les plateaux vitreux et caoutchoutique en fonction de la pulsation imposée

L'influence de la polarisation est maximale pour le composite dont la concentration en charges conductrices est la plus élevée. Cette influence est d'autant plus marquée que la pulsation est élevée et que le polymère se trouve dans un état vitreux. Dans ces conditions, le module mécanique du polymère est plus élevé, la transmission de la déformation imposée tout comme la conversion mécano-électrique deviennent plus efficaces.

L'influence de la configuration (massif ou sandwich) sur l'effet de la polarisation sur la réponse conservative d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. avant et après sa T_g est reportée figure 82. L'influence de la pulsation est également étudiée.

A nouveau, l'effet de la polarisation, i. e. $\Delta G'$ (Polarisé-Non Polarisé), est plus important lorsque le module G' est initialement élevé :

- sur le plateau vitreux (barres noires) en comparaison au plateau caoutchoutique (barres grises).

- avec la configuration sandwich (barres hachurés) par rapport à la configuration massif (barres unies).

Par ailleurs, l'assemblage sandwich est peu sensible à l'influence de la pulsation : la réponse conservative est gouvernée par les deux clinquants métalliques, la rigidification du polymère avec la pulsation n'est plus visible.

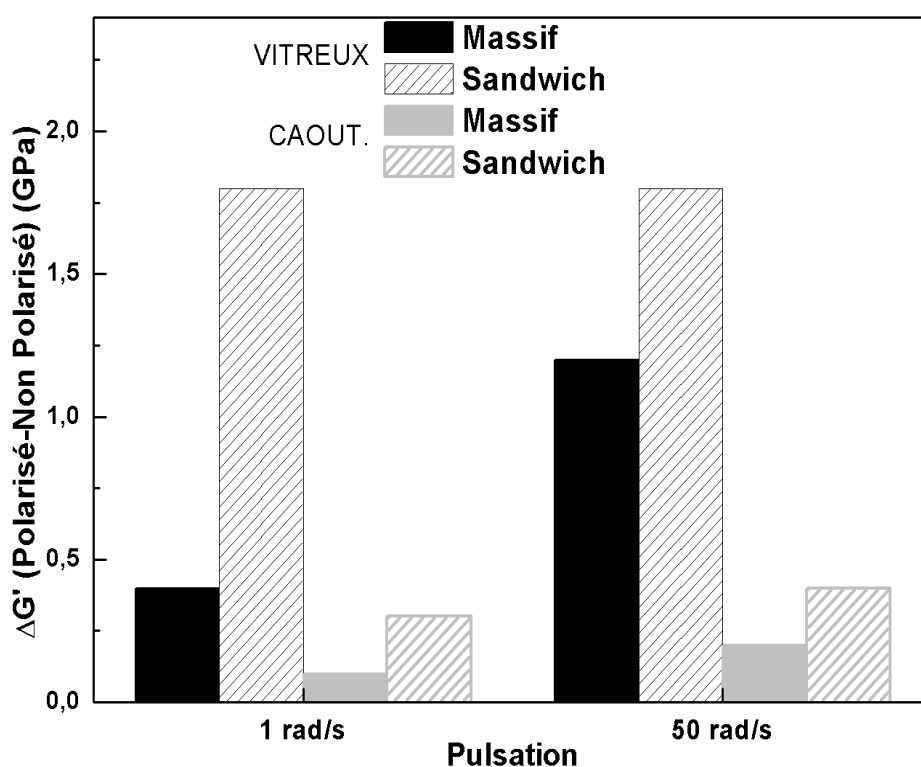


Figure 82 : Différences de valeurs du module conservatif d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé relevées sur les plateaux vitreux et caoutchoutique en fonction de la configuration de l'échantillon et de la pulsation imposée

Une rigidification du matériau avec la polarisation n'est observée que dans le cas des composites PA 11/PZT/NTC. Les charges générées par les particules de PZT créent des contraintes mécaniques supplémentaires à leur interface : des forces électrostatiques apparaissent à l'interface polymère/PZT. Cet effet n'est visible que dans le cas où des nanotubes de carbone sont dispersés dans le polymère : ils limitent la saturation des charges générées par le PZT et rendent visible l'effet de la transduction sur le module conservatif.

b- Réponse dissipative

La rigidification du PA 11 avec l'introduction des particules de PZT s'accompagne d'une augmentation de la partie dissipative du module G. Afin de comparer l'influence de la polarisation sur cette dernière, la différence de valeurs de G'' pour un même échantillon polarisé et non polarisé est reportée sur l'histogramme de la figure 83 en fonction de la pulsation. L'annexe A. 5. 4. précise le relevé des valeurs de $\Delta G''_{\max}$ (Polarisé-Non Polarisé). Ces résultats confirment que la polarisation des composites n'a que très peu d'influence pour PA 11/PZT (barres noires). Cette influence augmente pour les composites chargés en PZT et NTC et est maximale au plus fort taux de NTC : le module G'' du composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. à 50 rad.s^{-1} s'accroît de 87 % contre 2 % pour le même composite sans NTC à la même pulsation.

De la même manière que pour la figure précédente, l'influence de la polarisation sur l'amplitude du pic de la relaxation α ($\Delta G''_{\max}$) d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. en assemblage sandwich est comparée aux résultats obtenus pour un échantillon massif (figure 84).

La polarisation du composite en assemblage sandwich induit une augmentation du module dissipatif qui est 10 fois plus élevée que pour un échantillon massif (116,9 MPa contre 11,1 MPa à 1 rad.s^{-1}). Contrairement à ce dernier, la valeur de la pulsation n'a pas d'influence sur l'effet de la polarisation de l'assemblage sandwich, puisque l'évolution du module mécanique est conditionnée par les couches métalliques.

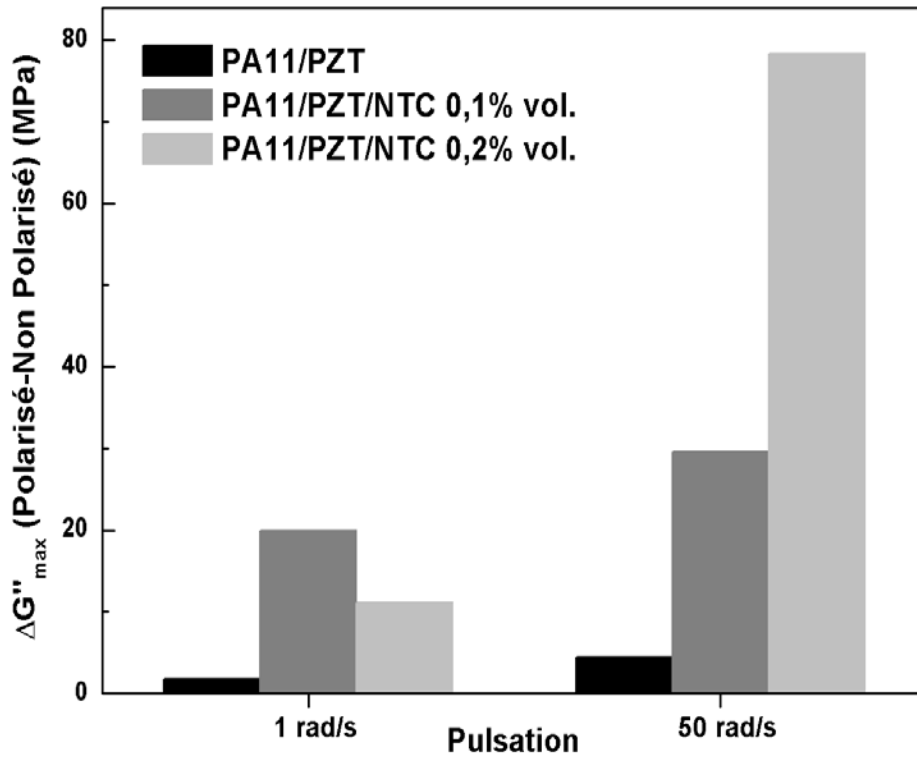


Figure 83 : Différences de valeurs du module dissipatif relevées au maximum du pic de la relaxation α pour des composites massifs PA 11/PZT et PA 11/PZT/NTC 0,1 et 0,2 % vol. polarisés et non polarisés en fonction de la pulsation imposée

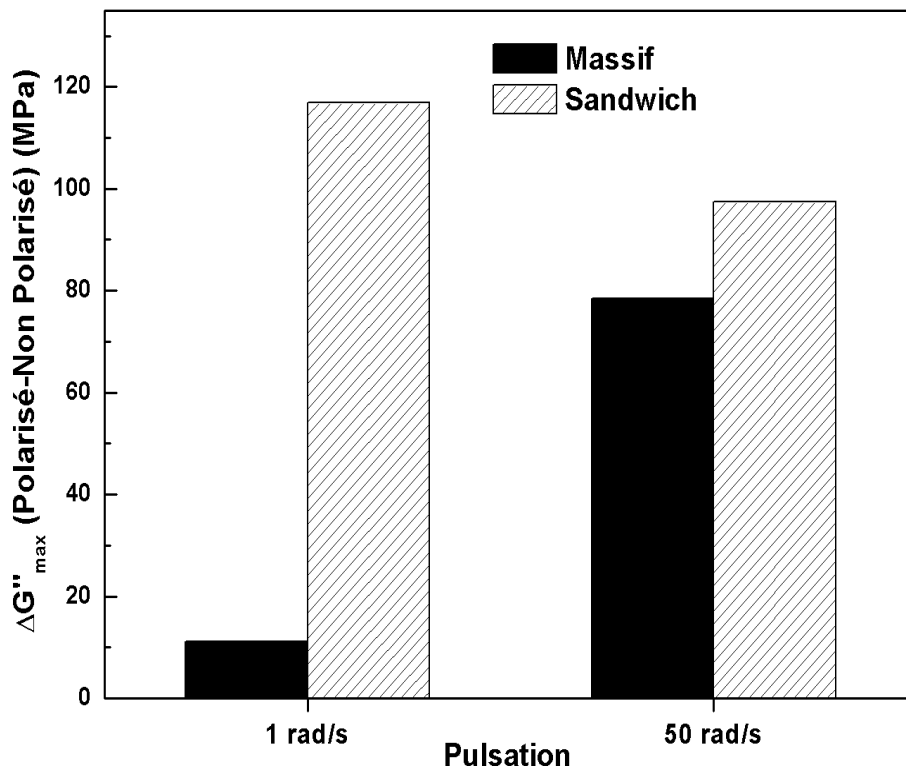


Figure 84 : Différences de valeurs du module dissipatif relevées au maximum du pic de la relaxation α pour un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé en fonction de la configuration de l'échantillon et de la pulsation imposée

c- Rapport de la réponse dissipative sur la réponse conservative

L'influence de la polarisation sur le facteur de perte $\tan \delta$ (valeurs relevées au maximum du pic de la relaxation α) est présentée figure 85. Le facteur d'amortissement du composite PA 11/PZT/NTC/0,2 % vol., en configuration sandwich, augmente de 20 % avec la polarisation, traduisant l'apport de l'effet de transduction-dissipation sur l'amortissement du composite hybride.

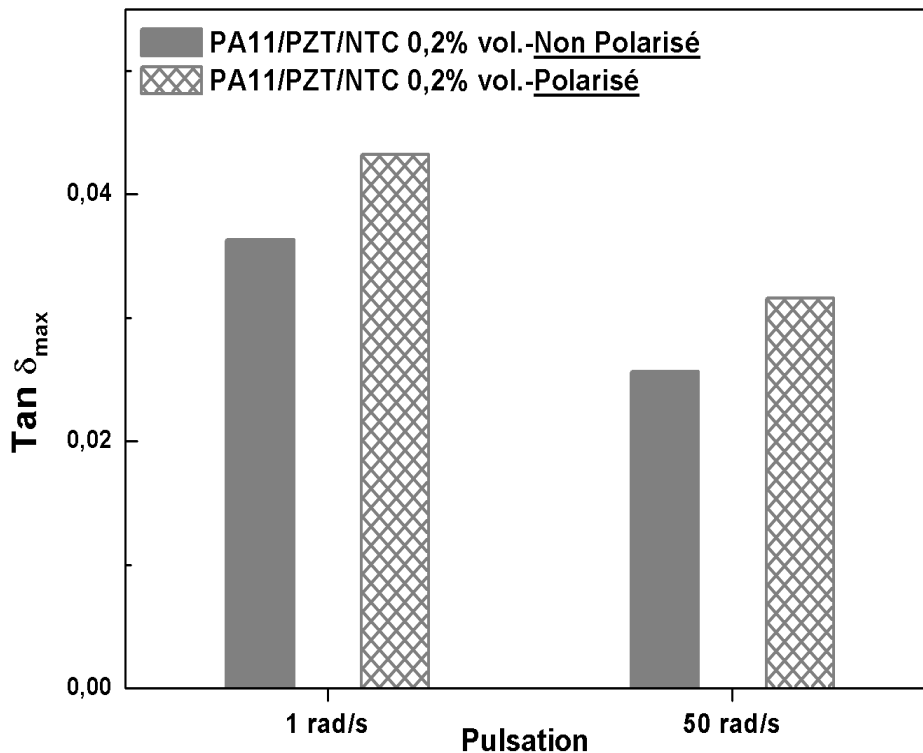


Figure 85 : Valeurs de $\tan \delta$ relevées au maximum du pic de la relaxation α de l'assemblage sandwich du PA 11 et des composites PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé en fonction de la pulsation imposée

Il est intéressant de reporter ici les conclusions d'une étude de composites de formulation analogue mais à matrice thermodurcissable. Tian^{27,28} a analysé les propriétés mécaniques de composites polyepoxy/PZT/NTC par analyse mécanique dynamique. Les particules de PZT utilisées ont un diamètre compris entre 5 et 10 μm . Elles sont polarisées avant leur incorporation dans le polymère. Les résultats obtenus ont montré que les parties conservative et dissipative du module mécanique E augmentent avec la présence des particules. L'amplitude du facteur de perte des composites polyepoxy/PZT/NTC relevée à 25°C reste invariante pour des concentrations en NTC situées au-dessous du seuil de percolation. Une augmentation de $\tan \delta$ est observée pour les composites dont le taux de charge en NTC est légèrement supérieur à p_c : le facteur de perte passe de 0,05 à 0,21 quand l'epoxy est chargée à 60 % massique en PZT et 1,5 % massique en NTC. Il reste difficile de conclure quant à l'existence du phénomène de transduction-dissipation dans ces

composites. En effet, aucune expérience similaire n'a été menée avec des particules de PZT non polarisées.

Dans le cas des composites PA 11/PZT/NTC, une augmentation de G' , G'' et $\tan \delta$ est observée après une étape de polarisation : la capacité du composite à dissiper l'énergie est accrue et la viscoélasticité du polymère est exacerbée. Cependant, aucune modification due à la polarisation n'apparaît pour le composite PA 11/PZT. Les particules de PZT et les charges conductrices doivent être introduites simultanément dans le PA 11 pour observer une modification des réponses conservative et dissipative : l'existence du phénomène de transduction-dissipation est démontrée. La configuration assemblage sandwich permet d'exacerber la réponse aux déformations en cisaillement et s'avère bien adaptée à la mise en évidence de la conversion mécano-électrique. La pérennité de l'effet est assurée par les nanotubes de carbone qui dissipent localement les charges électriques créées par le PZT.

4. 2. Effet de la polarisation sur la réponse dynamique

a- Fréquence de résonance

En dynamique vibratoire, les pics du premier mode de résonance du PA 11 et des composites deviennent asymétriques pour l'assemblage sandwich. Un saut de l'amplitude a été associé à un « softening » de l'assemblage. La polarisation des composites PA 11/PZT/NTC accroît cette asymétrie tout en atténuant l'amplitude de la FRF. Le « softening » est un phénomène complexe de dynamique non-linéaire des structures. Les contraintes de cisaillement inhérentes à l'assemblage sandwich sont à l'origine de ce comportement particulier.

Un décalage en fréquence entre les échantillons de PA 11 et du composite PA 11/PZT/NTC a été observé aussi bien pour les échantillons massifs que les assemblages sandwich. Son origine reste difficile à expliquer. A géométrie d'éprouvette constante, des variations du module de Young, de la densité et des phénomènes de dissipation interne liés à une modification de la viscoélasticité du matériau peuvent influencer sa réponse.

La fréquence de résonance diminue quand les particules de PZT et de NTC sont dispersées dans le PA 11 ; cette diminution est encore plus marquée après la polarisation du composite PA 11/PZT/NTC. Cette évolution est cohérente avec celle des modules de cisaillement conservatif et dissipatif mesurés en AMD.

b- Amplitude de la FRF

La configuration poutre encastree-libre choisie pour les essais vibratoires sollicite les échantillons en flexion et est complémentaire à l'analyse mécanique dynamique en torsion. Les fréquences accessibles sont également plus élevées. L'amplitude de la Fonction de Réponse en Fréquence (FRF) au premier mode de résonance est la grandeur physique qui a

été suivie au cours de cette étude. Une diminution de l'amplitude du pic à la résonance est représentative d'une augmentation du facteur d'amortissement.

La figure 86 présente la valeur ΔA (Non Polarisé-Polarisé) pour les échantillons massifs de PA 11/PZT et PA 11/PZT/NTC 0,1 et 0,2 % vol. pour des niveaux d'accélération de 0,5, 1 et 5 g. Cette valeur correspond à la variation de l'amplitude du pic à la résonance d'un même composite avant et après polarisation ; elle est donc représentative de l'effet de la polarisation sur l'amortissement.

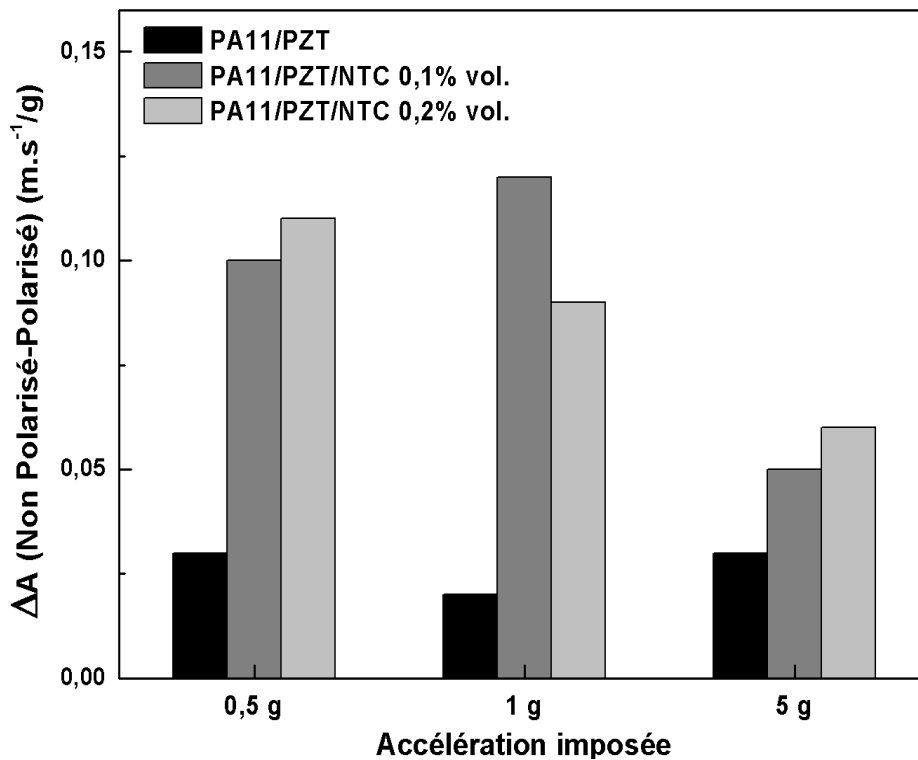


Figure 86 : Comparaison de l'amplitude des FRF des composites massifs PA 11/PZT et PA 11/PZT/NTC 0,1 et 0,2 % vol. non polarisé et polarisé en fonction du niveau d'accélération imposé à la base

Comme attendu, le composite PA 11/PZT présente une faible sensibilité à la polarisation : la diminution de l'amplitude de la FRF est comprise entre 0,02 et 0,03 $\text{m.s}^{-1}/\text{g}$ quel que soit le niveau d'excitation.

Le véritable gain en amortissement obtenu avec la polarisation s'observe sur les composites PA 11/PZT/NTC. Il est plus marqué pour des niveaux d'accélération de 0,1 et 0,5 g. A 5 g, les mesures effectuées sur les échantillons massifs (figure 74) ont montré qu'à ce niveau d'accélération, le PA 11 présente un fort amortissement. De ce fait, la polarisation des composites PA 11/PZT/NTC devient peu visible. Plus la structure est amortie initialement, plus il est difficile d'accroître l'amortissement.

La figure 87 compare, pour le composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol., les résultats précédents (échantillon massif) à ceux obtenus pour l'assemblage sandwich pour les différents niveaux d'accélération. La configuration assemblage sandwich présente une

atténuation du pic à la résonance 3 à 4 fois supérieure à celle de l'échantillon massif. De la même manière qu'en spectroscopie mécanique, les contraintes de cisaillement apportées par l'assemblage sandwich favorisent la conversion mécano-électrique dans les particules de PZT.

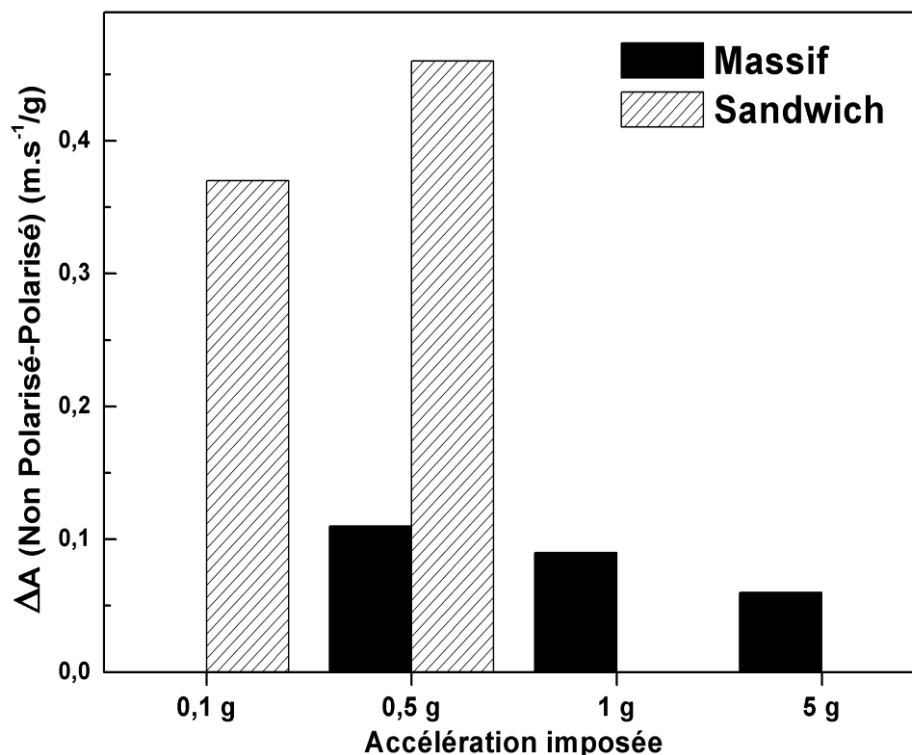


Figure 87 : Comparaison de l'amplitude des FRF d'un composite PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé en fonction de la configuration de l'échantillon et du niveau d'accélération imposée à la base

Dans des travaux antérieurs, l'assemblage sandwich a montré son efficacité dans l'amortissement de vibrations¹⁵¹⁻¹⁵³. Les résultats obtenus montrent que cette configuration est un élément prometteur pour la mise en évidence des effets du cisaillement. Dans les formulations PA 11/PZT/NTC, elle a permis de révéler le phénomène de transduction-dissipation qui se superpose à l'amortissement de la matrice polymère.

Les résultats obtenus en essais vibratoires sont cohérents avec ceux obtenus en analyse mécanique dynamique. Aucune modification de la FRF n'est observée sur le composite PA 11/PZT après polarisation. L'amplitude de la FRF des composites PA 11/PZT/NTC diminue après leur polarisation. La synergie des particules de PZT polarisées et des NTC génère de l'amortissement (diminution de la déformation du composite à sa fréquence de résonance), révélant un mécanisme d'absorption de l'onde mécanique par transduction-dissipation. Cet effet est plus marqué pour de faibles niveaux d'accélération (0,5 et 1 g). A 5 g, l'influence de la polarisation est masquée par le taux d'amortissement du polymère déjà élevé.

Les essais vibratoires en configuration assemblage sandwich étendent à la zone des plus hautes fréquences les observations menées en analyse mécanique dynamique. La diminution de l'amplitude de la FRF après polarisation du composite chargé en PZT et NTC est particulièrement marquée : le facteur d'amortissement du PA 11 augmente de manière significative avec l'effet de transduction-dissipation.

La combinaison des études menées en AMD et en essais vibratoires a mis en évidence le phénomène de transduction-dissipation dans des composites PA 11/PZT/NTC. La méthodologie utilisée implique l'analyse comparative de différentes configurations mécaniques (échantillon massif/assemblage sandwich) et électriques (composites non polarisé/composite polarisé). La transduction est réalisée grâce aux particules de PZT polarisées ; la dissipation locale des charges électriques créées est assurée pour de très faibles pourcentages de nanotubes de carbone permettant de conserver les propriétés mécaniques de la matrice polymère.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été de mettre en évidence l'existence d'un **phénomène de transduction-dissipation** dans des composites hybrides à matrice polymère de formulation complexe, afin d'augmenter leur facteur d'**amortissement**. Le choix d'une matrice thermoplastique a été motivé par l'utilisation croissante de ce type de polymère dans le domaine spatial. L'idée originale a été de combiner des particules piézoélectriques pour la conversion mécano-électrique et des charges conductrices à haut facteur de forme pour la dissipation locale de l'énergie électrique sans perturbation de la ductilité.

Pour faciliter la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu, une démarche analytique a été adoptée : l'étude des composites conducteurs électriques (PA 11/NTC) d'une part, l'étude des composites piézoélectriques (PA 11/PZT) d'autre part, avant d'aborder finalement les propriétés physiques des composites PA 11/PZT/NTC. La combinaison de techniques d'analyse (analyse mécanique dynamique et essais vibratoires), de configurations (massif ou assemblage sandwich) et de différentes formulations (PZT non polarisé, avec ou sans NTC) a permis d'appréhender au mieux le mécanisme d'amortissement inhérent à la formulation dans les composites hybrides PA 11/PZT/NTC.

Une méthode de **mise en œuvre commune** a été adoptée pour l'ensemble des composites. L'extrusion, procédé industriel, a permis d'atteindre une dispersion satisfaisante de particules sphériques inertes, mais également de charges à haut facteur de forme présentant de fortes affinités électroniques entre elles. L'optimisation des paramètres d'extrusion s'est effectuée de manière originale par le suivi de la conductivité électrique des composites PA 11/NTC. Les composites PA 11/PZT ne présentent pas d'agrégats jusqu'à 45 % en volume. L'élaboration des composites hybrides PA 11/PZT/NTC n'a révélé aucune interaction particulière entre les NTC et les particules de PZT.

Le **module mécanique** conservatif de cisaillement G' augmente avec la fraction volumique de nanotubes de carbone et de particules de PZT introduite dans la matrice polymère. Un phénomène de friction apparaît aux interfaces polymère/particules conduisant à une augmentation du module dissipatif G'' . Le facteur de forme des particules a une influence significative sur G'' : l'amplitude de la friction est une fonction croissante de la surface spécifique des particules.

L'utilisation de nanotubes de carbone a permis de rendre **conducteur les composites PA 11/NTC** pour de très faibles concentrations en particules conductrices : le seuil de percolation est un des plus bas observé dans la littérature pour un thermoplastique semi-cristallin dans lequel la présence des cristallites augmente la tortuosité du chemin conducteur. Les propriétés des composites ont été étudiées de part et d'autre du seuil de percolation. Au-dessus du seuil, le comportement conducteur des composites est

majoritairement gouverné par un mécanisme par saut thermiquement activé. En-dessous du seuil de percolation, l'étude des relaxations diélectriques dans les composites a révélé que les nanotubes de carbone localisés dans la phase amorphe du PA11, entraînent une décroissance des temps de relaxation du mode principal α . Cette évolution s'explique par une réduction de la longueur des séquences de chaîne polymère mobile.

Une anomalie thermique apparaît au seuil de percolation électrique. La chute de la température de transition vitreuse s'explique en partie par la formation de l'amas percolant et par la modification du comportement électrique au passage de la percolation des nanotubes de carbone.

Le niveau de conductivité atteint au-dessus du seuil de percolation permet **l'écoulement de charges électrostatiques**. L'utilisation de ce matériau conducteur peut être envisagée pour abaisser le potentiel électrique de dispositifs stratégiques et ainsi éviter des risques d'endommagement d'instruments par décharges électrostatiques.

Les **propriétés électroactives** obtenues avec les composites **PA 11/PZT** (particules de PZT submicroniques) sont équivalentes à celles observées dans la littérature pour des tailles de particules plus importantes (microniques). L'étude de la microstructure des particules a révélé une phase cristalline ferroélectrique mais qui n'entre pas dans la composition des céramiques de PZT pour lesquelles les propriétés piézoélectriques sont les plus élevées.

Le coefficient piézoélectrique augmente avec le taux de charge et la taille des particules céramiques. Ces travaux ont mis en évidence que les propriétés ferroélectriques du composite dépendent étroitement de la permittivité diélectrique de la phase organique.

En parallèle, les propriétés thermique, diélectrique et mécanique des différents composites ont été évaluées. La première est très peu modifiée avec la présence des particules de PZT. Les particules de PZT ont le même effet sur la phase amorphe du polymère que les NTC en favorisant le décalage vers les hautes fréquences de la relaxation α . Les essais mécaniques en traction uniaxiale ont mis en évidence un comportement ductile des composites chargés en particules submicroniques (600 et 900 nm) jusqu'à 30 % en volume. Au-delà, les composites adoptent un comportement fragile qui apparaît dès 30 % vol. pour une taille de particules de 1200 nm.

D'un point de vue technologique, cette étude a montré que les composites chargés en PZT de granulométrie égale à 900 nm et dont la fraction volumique équivaut à 30 % en volume sont les plus pertinents. A ce taux de charge, le comportement mécanique reste ductile et les propriétés électroactives atteintes permettent d'envisager l'utilisation de ce type de matériau comme actionneur ou capteur piézoélectrique souple et léger.

Pour mettre en évidence un **phénomène de transduction-dissipation** dans les **composites PA 11/PZT/NTC**, la configuration sandwich s'est révélée pertinente.

Après polarisation des composites PA 11/PZT/NTC, la partie conservative et dissipative du **module mécanique** de cisaillement augmentent. L'augmentation du saut de G'

et de l'aire sous la courbe de G'' au passage de la relaxation principale traduit l'apparition d'une viscoélasticité inhérente à la présence des charges.

Les modifications précédemment observées deviennent plus marquées avec la rigidité de la matrice : les effets de la transduction-dissipation augmentent avec la fréquence de sollicitation (entre 0,16 et 8 Hz) et sont plus intenses sur le plateau vitreux que sur le plateau caoutchoutique. En d'autres termes, la transmission de la déformation aux particules piézoélectriques est d'autant plus efficace que le module conservatif est élevé. A concentration de PZT constante, les meilleurs résultats ont été obtenus pour la concentration en NTC la plus élevée.

Du fait de la variation du module conservatif avec la formulation, le facteur de perte d'énergie mécanique $\tan \delta$ ne s'est pas montré être un paramètre pertinent pour mettre en évidence l'apport du phénomène de transduction-dissipation sur l'amortissement du polyamide 11.

L'évolution du **comportement vibratoire** des différentes formulations a été suivie à travers leur Fonction de Réponse en Fréquence (FRF). Aucune modification de la FRF d'un composite PA 11/PZT n'est observée après polarisation. Par contre, l'amplitude du pic du premier mode de résonance d'un composite PA 11/PZT 30 % vol./NTC 0,2 % vol. en configuration sandwich est divisée par deux après polarisation, traduisant une augmentation du facteur d'amortissement du composite.

Le phénomène d'amortissement observé, à basses fréquences en relaxation mécanique et à plus hautes fréquences en essais vibratoires, est inhérent à la synergie des particules électroactives et conductrices. La démarche analytique basée sur la comparaison de composites non polarisés et polarisés a permis d'identifier le **mécanisme original de transduction-dissipation locale**.

En terme de perspectives, l'introduction de ce nouveau type d'amortissement dans des composites à **différentes matrices polymères**, est envisageable. Le choix de la matrice est à adapter à l'application visée. Des polymères thermoplastiques thermostables, tels que le PEEK, permettraient la réalisation de pièces structurales dont le facteur d'amortissement serait amélioré par le phénomène de transduction-dissipation locale. Avec les élastomères couramment utilisés comme matériau amortissant, une formulation à base de particules piézoélectriques et conductrices apporterait une amplification de la viscoélasticité.

L'élaboration des particules piézoélectriques submicroniques s'avère primordiale dans l'efficacité de la transduction mécano-électrique. Les performances du PZT obtenu par broyage sont limitées. La **synthèse des particules** par voie hydrothermale permettrait une stœchiométrie optimale des phases quadratique et rhomboédrique : les propriétés ferroélectriques des particules seraient améliorées.

Les performances peuvent aussi être optimisées par l'utilisation de particules de **nature chimique** différente : le Niobate de Sodium possède des propriétés électroactives élevées et une permittivité diélectrique relativement faible, favorable à l'adaptation de permittivité polymère/particule.

Enfin, pour privilégier la dissipation locale, l'utilisation de particules possédant une conductivité électrique élevée tels que les **fils métalliques submicroniques** avec un haut facteur de forme, mérite d'être analysée.

Références bibliographiques

- ¹ O. M. Fein and L. Gaul, "On the application of shunted piezoelectric material to enhance structural damping of a plate", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 15, p. 737-743, **2004**.
- ² M. A. Trindade and C. E. B. Maio, "Multimodal passive vibration control of sandwich beams with shunted shear piezoelectric materials", *Smart Materials and Structures*, 17, p. 055015, **2008**.
- ³ N. W. Hagood and A. V. Flotow, "Damping of structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks", *Journal of Sound and Vibration*, 146, p. 243-268, **1991**.
- ⁴ P. Lueg, "Process of silencing sound oscillations", *US patent n°2043416*, **1936**.
- ⁵ M. A. Trindade, A. Benjeddou and R. Ohayon, "Piezoelectric active vibration control of damped sandwich beams", *Journal of Sound and Vibration*, 246, p. 653-677, **2001**.
- ⁶ S. Leleu, H. Abou-Kandil and Y. Bonnassieux, "Piezoelectric actuators and sensors location for active control of flexible structures", *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 50, p. 1577-1582, **2001**.
- ⁷ W. W. Clark, "Vibration control with state-switched piezoelectric material", *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 11, p. 263-271, **2000**.
- ⁸ JF. Capsal, E. Dantras, J. Dandurand and C. Lacabanne, "Electroactive influence of ferroelectric nanofillers on polyamide 11 matrix properties", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353, p. 4437-4442, **2007**.
- ⁹ J. Perez, P. Peguin and P. Gobin, "Energie de liaison entre atomes de soluté et dislocations dans les alliages dilués Aluminium-Zinc et Aluminium-Magnésium", *Revue de Physique Appliquée*, p. 437-444, **1969**.
- ¹⁰ J. De Fouquet, J. Woirgard, JL. Gacougnolle and A. Rivière, "Aspects théoriques et expérimentaux des effets de frottement intérieur associés aux joints de grains dans les métaux", *Journal de Physique Colloques*, 36, p. C4-291-C4-296, **1975**.
- ¹¹ R. Martin, D. Mari and R. Schaller, "Influence of the carbon content on dislocation relaxation in martensitic steel", *Material Science and Engineering A*, 521-522, p. 117-120, **2009**.
- ¹² J. Zhang, R. J. Perez and E. J. Lavernia, "Dislocation-induced damping in metal matrix composites", *Journal of Materials Science*, 28, p. 835-846, **1993**.
- ¹³ Y. Huang and X. W. Tangpong, "A distributed friction model for energy dissipation in carbon nanotube-based composites", *Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation*, 15, p. 4171-4180, **2010**.
- ¹⁴ X. Zhou, E. Shin, K. W. Wang and C. E. Bakis, "Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites", *Composites Science and Technology*, 64, p. 2425-2437, **2004**.
- ¹⁵ R. M. Lin and C. Lu, "Modeling of interfacial friction damping of carbon nanotube-based nanocomposites", *Mechanical Systems and Signal Processing*, 24, p. 2996-3012, **2010**.
- ¹⁶ H. Rajoria and N. Jalili, "Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites", *Composites Science and Technology*, 65, p. 2079-2093, **2005**.
- ¹⁷ W. N. Findley, J. S. Lai and K. Onaran, "Creep and relaxation of non linear viscoelastic materials", *Dover publication, New York*, p. 55-57, **1989**.

- ¹⁸ W. N. Findley, J. S. Lai and K. Onaran, "Creep and relaxation of non linear viscoelastic materials", *Dover publication, New York*, p. 53-55, **1989**.
- ¹⁹ JH. Wu, CH. Li, HT. Chiu and ZJ. Shong, "Dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance of ethylene-propylene-diene monomer/Nylon 6 Blend Systems", *Journal of Applied Polymer Science*, 108, p. 4114-4121, **2008**.
- ²⁰ K. Koshimura and H. Sato, "Application study of styrene-isobutylene-styrene block copolymer as a new thermoplastic elastomer", *Polymer Bulletin*, 29, p. 705-711, **1992**.
- ²¹ MH. Lacoste-Ferré, P. Demont, J. Dandurand, E. Dantras and D. Duran, "Dynamic mechanical properties of oral mucosa: comparison with polymeric soft denture liners", *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4, p. 269-274, **2011**.
- ²² Y. Liu, V. Humbeeck, R. Stalmans and L. Delaey, "Some aspects of the properties of NiTi shape memory alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, 247, p. 115-121, **1997**.
- ²³ E. Piollet, G. Michon and D. Poquillon, "Damping properties of random fibre networks used as sandwich core material", *European Solid Mechanics Conference*, **2012**.
- ²⁴ J. R. Maly, J. C. Goodding, G. P. Carmen, C. A. Kerrigan and K. K. Ho, "Passive vibration damping with magnetostrictive composite material", *Proceeding SPIE Structures and Materials*, 6525, p. 15-26, **2007**.
- ²⁵ O. Lacour, "Matériau absorbant acoustique et revêtement anéchoïque utilisant un tel matériau", *International Patent PCT/FR1990/000642*, p. **1991**.
- ²⁶ T. Tanimoto, "A new vibration damping CFRP material with interlayers of dispersed piezoelectric ceramic particles", *Composites Science and Technology*, 67, p. 213-221, **2007**.
- ²⁷ S. Tian and X. Wang, "Fabrication and performances of epoxy/multi-walled carbon nanotubes/piezoelectric ceramic composites as rigid piezo-damping materials", *Journal of Materials Science*, 43, p. 4979-4987, **2008**.
- ²⁸ S. Tian, F. Cui and X. Wang, "New type of piezo-damping epoxy-matrix composites with multi-walled carbon nanotubes and lead-zirconate-titanate", *Materials Letters*, 62, p. 3859-3861, **2008**.
- ²⁹ J. Curie and P. Curie, "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées", *Bulletin de la Société de Minéralogie de France*, 3, p. 90-93, **1880**.
- ³⁰ B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate lead titanate solid-solution ceramics", *Journal of Applied Physics*, 25, p. 809-810, **1954**.
- ³¹ T. Furukawa, K. Fujino and E. Fukada, "Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics", *Japanese Journal of Applied Physics*, 15, p. 2119-2129, **1976**.
- ³² H. Kawai, "The piezoelectricity of poly(vinylidene-fluoride)", *Japanese Journal of Applied Physics*, 8, p. 975-976, **1969**.
- ³³ G. Sebald, "Nouveaux monocristaux à forte conversion piézoélectrique : croissance, modélisation et caractérisation", *Thèse INSA Lyon*, p. 145, **2004**.
- ³⁴ T. Furukawa, M. Date, E. Fukada and Y. Tajitsu, "Ferroelectric behavior in the copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene", *Japanese Journal of Applied Physics*, p. L109-L112, **1980**.
- ³⁵ H. H. Yu, "Preparation and characterization of a new ferroelectric polymers", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11, p. 6927-6934, **1999**.
- ³⁶ J. C. Burfoot and G. W. Taylor, "Polar dielectric and their applications", *University of California Press*, p. 227-239, **1979**.
- ³⁸ M. R. Soares, A. M. R. Senos and P. Q. Mantas, "Phase coexistence in PZT ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 19, p. 1865-1871, **1998**.

- ³⁹ M. R. Soares, A. M. R. Senos and P. Q. Mantas, "Phase coexistence region and dielectric properties of PZT ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, 20, p. 321-334, **2000**.
- ⁴⁰ L. E. Cross, "Ferroelectric materials for electromechanical transducer applications", *Material Chemistry and Physics*, 43, p. 108-115, **1996**.
- ⁴¹ B. Noheda, J. A. Gonzalo, L. E. Cross, R. Guo, SE. Park, D. E. Cox and G. Shirane, "Tetragonal-to-monoclinic phase transition in a ferroelectric perovskite: the structure of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ ", *Physical Review B*, 61, p. 8687-8696, **2000**.
- ⁴² C. A. Guarany, L. H. Z. Peláio, E. B. Araujo, K. Yukimitu, J. C. S. Moraes and J. A. Eiras, "Infrared studies of the monoclinic–tetragonal phase transition in $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics", *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15, p. 4851–4857, **2003**.
- ⁴³ R. E. Newnham, D. P. Skinner and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites", *Material Research Bulletin*, 13, p. 525-536, **1978**.
- ⁴⁴ T. Furukawa, K. Ishida and E. Fukuda, "Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics", *Journal of Applied Physics*, 50, p. 4904-4912, **1979**.
- ⁴⁵ K. A. Hanner, A. Safari, R. E. Newnham and J. Runt, "Thin film 0-3 polymer/piezoelectric ceramic composites : piezoelectric paints", *Ferroelectrics*, 100, p. 255-260, **1989**.
- ⁴⁶ W. K. Sakamoto, P. Marin-Franch and D. K. Das-Gupta, "Characterization and application of PZT/PU and graphite doped PZT/PU composite", *Sensors and Actuators A: Physical*, 100, p. 165-174, **2002**.
- ⁴⁷ XF. Liu, CX. Xiong, HJ. Sun, LJ. Dong, R. Li and Y. Liu, "Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites", *Materials science & Engineering B*, 127, p. 261-266, **2006**.
- ⁴⁸ G. Rujijanagul, S. Jompruan and A. Chaipanich, "Influence of graphite particle size on electrical properties of modified PZT–polymer composites", *Current Applied Physics*, 8, p. 359-362, **2008**.
- ⁴⁹ J. A. Malmonge, L. F. Malmonge, G. C. Fuzari, S. M. Malmonge and W. K. Sakamoto, "Piezo and dielectric properties of PHB–PZT composite", *Polymer Composites*, 30, p. 1333-1337, **2009**.
- ⁵⁰ K. Li, H. Wang and A. Ding, "Polyamide 11/lead zirconate titanates-a novel composite material with high dielectric properties", *Polymer Science*, 52, p. 438-442, **2010**.
- ⁵¹ I. Babu, D. A. Van Den Ende and G. De With, "Processing and characterization of piezoelectric 0-3 PZT/LCT/PA composites", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43, p. 425402:1-10, **2010**.
- ⁵² JF. Capsal, "Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques", *Thèse Université de Toulouse*, p. 219-221, **2008**.
- ⁵³ T. M. Kamel, F. X. N. M. Kools and G. De With, "Poling of soft piezoceramic PZT", *Journal of the European Ceramic Society*, 27, p. 2471-2479, **2007**.
- ⁵⁴ A. M. Gonzalez, J. De Frutos, C. Duro, C. Alemany and L. Pardo, "Changes in the piezoelectric parameters of PZT ceramics during the poling process", *Ferroelectrics*, 208-209, p. 449-457, **1998**.
- ⁵⁵ W. J. Merz, "Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO_3 single crystals", *Physical Review*, 95, p. 690-698, **1954**.
- ⁵⁶ E. Fatuzzo and W. J. Merz, "Switching mechanism in triglycine sulfate and other ferroelectrics", *Physical Review*, 116, p. 61-68, **1959**.
- ⁵⁷ A. Chaipanich, N. Jaitanong and R. Yimnirun, "Effect of carbon addition on the ferroelectric hysteresis properties of lead zirconate-titanate ceramic-cement composites", *Ceramics international*, 37, p. 1181-1184, **2011**.

- ⁵⁸ SY. Fu, XQ. Feng, B. Lauke and YW. Mai, "Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites", *Composites Part B: Engineering*, 39, p. 933-961, **2008**.
- ⁵⁹ F. Fang, W. Yang, M. Z. Zhang and Z. Wang, "Mechanical response of barium-titanate/polymer 0–3 ferroelectric nano-composite film under uniaxial tension", *Composites Science and Technology*, 69, p. 602-605, **2009**.
- ⁶⁰ S.P. Marra, K.T. Ramesh and A.S. Douglas, "The mechanical properties of lead-titanate/polymer 0-3 composites", *Composites Science and Technology*, 59, p. 2163-2173, **1999**.
- ⁶¹ S. Firmino Mendes, C. M. Costa, V. Sencadas, J. Serrado Nunes, P. Costa, R. Gregorio Jr. and S. Lanceros-Mendez, "Effect of the ceramic grain size and concentration on the dynamical mechanical and dielectric behavior of poly(vinylidene fluoride)/Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃ composite", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 96, p. 899-908, **2009**.
- ⁶² T. Mori and K. Tanaka, "Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions", *Acta Metallurgica*, 21, p. 571-574, **1973**.
- ⁶³ G. M. Odegard, T. C. Clancy and T. S. Gates, "Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites", *Polymer*, 46, p. 553-562, **2005**.
- ⁶⁴ JF. Capsal, C. Pousserot, E. Dantras, J. Dandurand and C. Lacabanne, "Dynamic mechanical behaviour of polyamide 11/Barium titanate ferroelectric composites", *Polymer*, 51, p. 5207-5211, **2010**.
- ⁶⁵ E. H. Kerner, "The elastic and thermo-elastic properties of composite media", *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 69, p. 808-813, **1956**.
- ⁶⁶ Z. Hashin and S. Shtrikman, "A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials ", *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11, p. 127-140, **1963**.
- ⁶⁷ S. Ogitani, S. A. Bidstrupp-Allen and P. A. Kohl, "Factors influencing the permittivity of polymer/ceramic composites for embedded capacitor", *IEEE Transactions on Advanced Packagin*, 23, p. 313-322, **2000**.
- ⁶⁸ J. C. Maxwell Garnett, "Colours in metal glasses and in metallic films", *Philosophical transactions of the Royal Society A*, 203, p. 385-420, **1904**.
- ⁶⁹ D. A. G. Bruggeman, "Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen", *Annalen der Physik*, 416, p. 636-664, **1935**.
- ⁷⁰ M. Fujita, "Electrically conductive adhesive connecting array of conductors", *US patent n°4113981*, **1978**.
- ⁷¹ J. Yacubowicz and M. Narkis, "Electrical and dielectric properties of segregated carbon black-polyethylene systems", *Polymer Engineering and Science*, 30, p. 459-468, **1990**.
- ⁷² C. Cassignol, M. Cavarero, A. Boudet and A. Ricard, "Microstructure-conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites", *Polymer*, 40, p. 1139-1151, **1999**.
- ⁷³ S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, p. 56, **1991**.
- ⁷⁴ S. Barrau, P. Demont, C. Maraval, A. Bernes and C. Lacabanne, "Glass transition temperature depression at the percolation threshold in carbon nanotube–epoxy resin and polypyrrole–epoxy resin composites", *Macromolecular Rapid Communications*, 26, p. 390-394, **2005**.
- ⁷⁵ S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction", *Review of Modern Physics*, 45, p. 574-588, **1973**.

- ⁷⁶ G. Stauffer, "Introduction to the percolation theory", *Taylor & Francis : London*, p. 87-98, **1985**.
- ⁷⁷ I. Balberg and N. Binenbaum, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system", *Physical Review Letters*, 52, p. 1465-1468, **1984**.
- ⁷⁸ I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander and N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation", *Physical Review B*, 30, p. 3933-3943, **1984**.
- ⁷⁹ H. Denver, T. Heiman, E. Martin, Z. Gupta and DA. Borca-Tasciuc, "Fabrication of polydimethylsiloxane composites with nickel nanoparticle and nanowire fillers and study of their mechanical and magnetic properties", *Journal of Applied Physics*, 106, p. 064909:1-5, **2009**.
- ⁸⁰ A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "Mechanical improvement of P(VDF-TrFE)/nickel nanowires conductive nanocomposites: influence of particles aspect ratio", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358, p. 263-240, **2012**.
- ⁸¹ A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "New highly conductive nickel nanowire-filled P(VDF-TrFE) copolymer nanocomposites: elaboration and structural study", *Journal of Physical Chemistry C*, 113, p. 12002-12006, **2009**.
- ⁸² E. Flahaut, R. Bacsá, A. Peigney and C. Laurent, "Gram-scale CCVD synthesis of double-walled carbon nanotubes", *Chemical Communication*, p. 1443-1444, **2003**.
- ⁸³ C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith Jr., S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison and T. L. St Clair, "Dispersion of single wall carbon nanotubes by in situ polymerization under sonication", *Chemical Physics Letters*, 364, p. 303-308, **2002**.
- ⁸⁴ TE. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain and A. P. Sokolov, "Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite", *Polymer*, 47, p. 7740-7746, **2006**.
- ⁸⁵ R. B. Mathur, S. Pande, B. P. Singh and T. L. Dhami, "Electrical and mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced PMMA and PS composites", *Polymer Composites*, 29, p. 717-727, **2008**.
- ⁸⁶ H. Wang, C. Zeng, M. Elkovitch, L. James Lee and K. W. Koelling, "Processing and properties of polymeric nano-composites", *Polymer Engineering & Science*, 41, p. 2036-2046, **2004**.
- ⁸⁷ M. Krajnc and U. Sebenik, "Poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites prepared by bulk polymerization and melt compounding", *Polymer composites*, 30, p. 1678-1686, **2008**.
- ⁸⁸ B. Krause, P. Pötschke and L. Häubler, "Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites", *Composites Science and Technology*, 69, p. 1505-1515, **2009**.
- ⁸⁹ Ye. P. Mamunya, Yu. V. Muzychenko, P. Pissis, E. V. Lebedev and M. I. Shut, "Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron", *Polymer Engineering & Science*, 42, p. 90-100, **2004**.
- ⁹⁰ A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras and C. Lacabanne, "Structural and electrical properties of gold nanowires/P(VDF-TrFe) nanocomposites", *Journal of physics D: Applied Physics*, 43, p. 345401, **2010**.
- ⁹¹ M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka and H. Nakagawa, "Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black", *Polymer bulletin*, 25, p. 265-271, **1991**.
- ⁹² P. Tsora and K. Friedrich, "Electrical and mechanical properties of functionally graded epoxy-resin/carbon fibre composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 34, p. 75-83, **2003**.

- ⁹³ D. R. Holmes, C. W. Bonn and D. J. Smith, "The crystal structure of polycapraamide: Nylon 6", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 17, p. 159-177, **1955**.
- ⁹⁴ S. Barrau, P. Demont, E. Perez, A. Peigney, C. Laurent and C. Lacabanne, "Effect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes-epoxy resin composites", *Macromolecules*, 36, p. 9678-9680, **2003**.
- ⁹⁵ S. Gogolewski, "Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyundecaneamide)", *Colloid and Polymer Science*, 257, p. 811-819, **1979**.
- ⁹⁶ B. Wunderlich, "Thermal analysis", *Academic Press*, p. 424, **1990**.
- ⁹⁷ G. A. Rossetti Jr., P. H. Cahill Jr., R. R. Biederman and A. Sacco Jr., "Microcrystalline properties and phase transition behavior of tetragonal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ", *Materials Letters*, 41, p. 72-77, **1999**.
- ⁹⁸ G. A. Rossetti Jr. and A. Navrotsky, "Calorimetric investigation of tricritical behavior in tetragonal $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 144, p. 188-194, **1999**.
- ⁹⁹ N. G. McCrum, B. E. Read and G. Williams, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids", *John Wiley, New-York*, p. 478-496, **1967**.
- ¹⁰⁰ H. Hammami, M. Arous, M. Lagache and A. Kallel, "Study of the interfacial MWS relaxation by dielectric spectroscopy in unidirectional PZT fibres/epoxy resin composites", *Journal of Alloys and Compounds*, 430, p. 1-8, **2007**.
- ¹⁰¹ P. A. M. Steeman and J. Van Turnhout, "A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses", *Colloid and Polymer Science*, 275, p. 106-115, **1997**.
- ¹⁰² A. Lonjon, "Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques", *Thèse Université de Toulouse*, p. 34-35, **2010**.
- ¹⁰³ A. K. Jonscher, "The universal dielectric response", *Nature*, 267, p. 673-679, **1977**.
- ¹⁰⁴ P. V. Kodgire, A. R. Bhattacharyya, S. Bose, N. Gupta, A. R. Kulkarni and A. Misra, "Control of multiwall carbon nanotubes dispersion in polyamide 6 matrix: an assessment through electrical conductivity", *Chemical Physics Letters*, 432, p. 480-485, **2006**.
- ¹⁰⁵ S. Barrau, "Elaboration et étude du comportement électrique et mécanique de composites nanotubes de carbone-polyépoxy", *Thèse Université de Toulouse*, p. 100-101, **2004**.
- ¹⁰⁶ H. M. Kim, K. Kim, J. Joo, H. S. Yoon, S. J. Cho, S. C. Lyu and C. J. Lee, "Charge transport properties of composites of multiwalled carbon nanotube with catalyst and polymer: application to electromagnetic interference shielding", *Current Applied Physics*, 4, p. 577-580, **2004**.
- ¹⁰⁷ Ye. P. Mamunya, A. Boudenne, N. Lebovka, L. Ibos, Y. Candau and M. Lisunova, "Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 68, p. 1981-1988, **2008**.
- ¹⁰⁸ J. J. Hernandez, M. C. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, D. R. Rueda, M. Kwiatkowska, A. Szymczyk, Z. Roslaniec, A. Concheso, I. Guinea and T. A. Ezquerro, "Influence of preparation procedure on the conductivity and transparency of SWCNT-polymer nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 69, p. 1867-1872, **2009**.
- ¹⁰⁹ P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, S. Pegel, A. Leonhardt, C. Täschner, M. Ritschel, S. Roth, B. Hornbostel and J. Cech, "Melt mixing as method to disperse carbon nanotubes into thermoplastic polymers", *Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures*, 13, p. 211-224, **2002**.

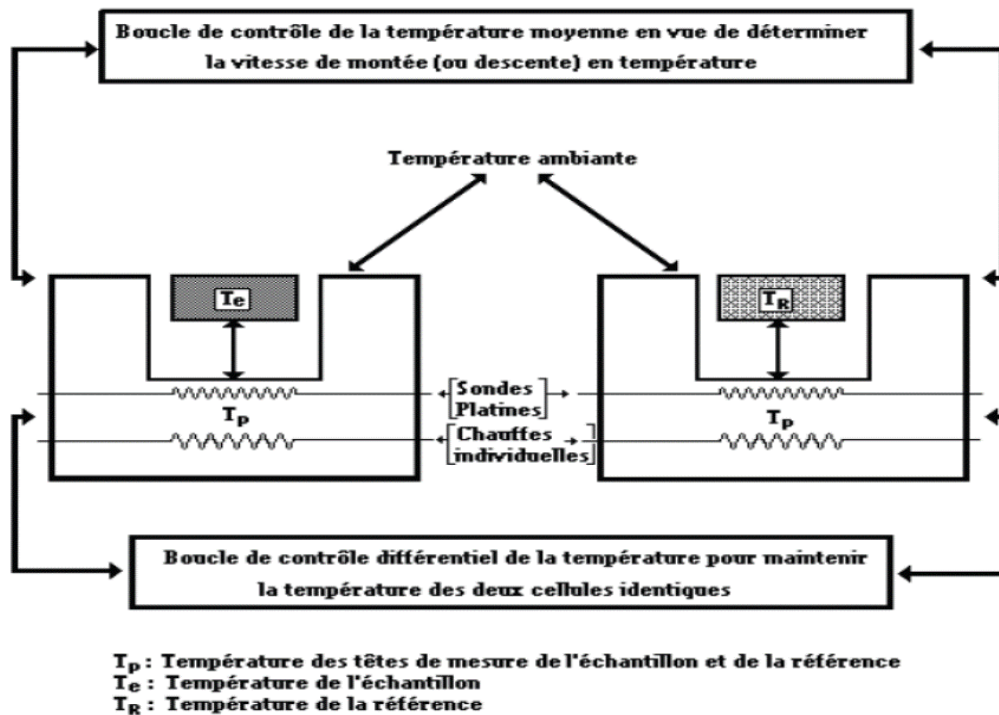
- ¹¹⁰ G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang and Z. Wang, "Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes", *Polymer*, 47, p. 480-488, **2006**.
- ¹¹¹ E. Logakis, E. Pollatos, Ch. Pandis, V. Peoglos, V. Zoubourtikoudis, I. Delidis, C. G. Vatalis, M. Gjoka, E. Syskakis, K. Viras and P. Pissis, "Structure-property relationships in isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites", *Composites Science and Technology*, 70, p. 328-335, **2009**.
- ¹¹² GX. Chen, Y. Li and H. Shimizu, "Ultrahigh-shear processing for the preparation of polymer/carbon nanotube composites", *Carbon*, 45, p. 2334–2340, **2007**.
- ¹¹³ O. Valentino, M. Sarno, N. G. Rainone, M. R. Nobile, P. Ciambelli, H. C. Neitzert and G. P. Simon, "Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites", *Physica E*, 40, p. 2440-2445, **2008**.
- ¹¹⁴ D. S. Bangarusampath, H. Ruckdaschel, V. Altstadt and J. K. W. Sandler, "Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites", *Polymer*, 50, p. 5803-5811, **2009**.
- ¹¹⁵ G. Sun, G. Chen, Z. Liu and M. Chen, "Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites", *Carbon*, 48, p. 1434-1440, **2010**.
- ¹¹⁶ D. Carponcin, E. Dantras, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues and C. Lacabanne, "Evolution of dispersion of carbon nanotubes in polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity", *Composites Science and Technology*, 72, p. 515-520, **2012**.
- ¹¹⁷ A. C. Brosse, S. Tencé-Girault, P. M. Piccione and L. Leibler, "Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide 6", *Polymer*, 48, p. 4680-4686, **2008**.
- ¹¹⁸ J. Li, Z. Fang, L. Tong, A. Gu and F. Liu, "Effect of multi-walled carbon nanotubes on non-isothermal crystallization kinetics of polyamide 6", *European Polymer Journal*, 42, p. 3230-3235, **2006**.
- ¹¹⁹ E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, C. Stergiou, J. Pionteck, P. Pötschke, M. Micusik and M. Omastova, "Structure–property relationships in polyamide 6/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, p. 764-774, **2009**.
- ¹²⁰ P. Sheng, "Fluctuation induced tunneling conduction in disordered materials", *Physical Review B*, 21, p. 2180-2195, **1980**.
- ¹²¹ A. L. Efros and B. I. Shklovskii, "Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8, p. 49-51, **1975**.
- ¹²² A. L. Efros, "Coulomb gap in disordered systems", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9, p. 2021-2030, **1976**.
- ¹²³ S. R. Elliott, "A theory of a. c. conduction in chalcogenide glasses", *Philosophical Magazine*, 36, p. 1291-1304, **1977**.
- ¹²⁴ J. M. Benoit, B. Corraze and O. Chauvet, "Localization, Coulomb interactions, and electrical heating in single-wall carbon nanotubes/polymer composites", *Physical Review B*, 65, p. 241405, **2002**.
- ¹²⁵ G. C. Psarras, "Charge Transport Properties in Carbon Black/Polymer Composites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45, p. 2535-2545, **2007**.
- ¹²⁶ S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent and C. Lacabanne, "DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites", *Macromolecules*, 36, p. 5187-5194, **2003**.

- ¹²⁷ W. Thongruang, R. J. Spontak and C. M. Balik, "Bridged double percolation in conductive polymer composites: an electrical conductivity, morphology and mechanical property study", *Polymer*, 43, p. 3717-3725, **2002**.
- ¹²⁸ HH. Lee, KS. Chou and ZW. Shih, "Effect of nano-sized silver particles on the resistivity of polymeric conductive adhesives", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25, p. 437-441, **2005**.
- ¹²⁹ F. Y. Castillo, R. Socher, B. Krause, R. Headrick, B. P. Grady, R. Prada-Silvy and P. Pötschke, "Electrical, mechanical, and glass transition behavior of polycarbonate-based nanocomposites with different multi-walled carbon nanotubes", *Polymer*, 54, p. 3835-3845, **2011**.
- ¹³⁰ B. J. Ash, L. S. Schadler and R. W. Siegel, "Glass transition behavior of alumina/polymethylmethacrylate nanocomposites", *Materials letters*, 55, p. 83-87, **2002**.
- ¹³¹ L. V. Panina, A. S. Antonov, A. K. Sarychev, V. P. Paramonov, E. V. Timasheva and A. N. Lagarikov, "Magnetic anomaly in insulator-conductor composite materials near the percolation threshold", *Journal of Applied Physics*, 76, p. 6365-6367, **1994**.
- ¹³² B. Thangaraju, R. Ganesan, N. Asha Bhat, K. S. Sangunni and E. S. R. Gopal, "Determination of thermal diffusion length in bismuth doped chalcogenide glasses, by photoacoustic technique", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2, p. 91-94, **2000**.
- ¹³³ E. Boucher, "Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-subsituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique", *Thèse Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, p. 82-84, **2002**.
- ¹³⁴ D. Fatiha, "Elaboration et caractérisations diélectriques des matériaux ferroélectriques de type PZT", *Mémoire de magister Université de M'Sila*, p. 57-60, **2009**.
- ¹³⁵ C. Courtois, M. Traianidis, N. Texier, V. Lefort and A. Tardot, "Analyse de PZT morphotropique par diffraction X haute température : influence du procédé d'élaboration sur la dispersion chimique", *Journal de Physique IV France*, 10, p. 81-88, **2000**.
- ¹³⁶ M. E. Lines and A. M. Glass, "Principles and applications of ferroelectrics and related materials", *Clarendon Press, Oxford*, p. 566, **1977**.
- ¹³⁷ JF. Capsal, E. Dantras, L. Laffont, J Dandurand and C. Lacabanne, "Nanotexture influence of BaTiO₃ particles on piezoelectric behaviour of PA 11/BaTiO₃ nanocomposites", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, p. 629-634, **2009**.
- ¹³⁸ F. Rezaei, R. Yunus and N. A. Ibrahim, "Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites", *Materials and Design*, 30, p. 260-263, **2009**.
- ¹³⁹ J. Eschbach, "Etude de nanocomposites hybrides en vue d'application dans les microsystemes : de la synthèse des nanoparticules à l'élaboration de films minces piézoélectriques", *Thèse Université Nancy I - Henri Poincaré*, p. 31-33, **2009**.
- ¹⁴⁰ B. Guiffard, L. Seveyrat, G. Sebald and D. Guyomar, "Enhanced electric field-induced strain in non-percolative carbon nanopowder/polyurethane composites", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, p. 3053-3057, **2006**.
- ¹⁴¹ S. Banerjee and K. A. Cook-Chennault, "An investigation into the influence of electrically conductive particle size on electromechanical coupling and effective dielectric strain coefficients in three phase composite piezoelectric polymers", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 43, p. 1612-1619, **2012**.
- ¹⁴² M. Lallart, JF. Capsal, M. Kanda, J. Galineau, D. Guyomar, K. Yuse and B. Guiffard, "Modeling of thickness effect and polarization saturation in electrostrictive polymers", *Sensors and Actuators B: Chemical*, p. **2012**.

- ¹⁴³ K. Urman, S. Madbouly and J. U. Otaigbe, "Unusual accelerated molecular relaxations of a thin fluorophosphate glass/polyamide 6 hybrid studied by broadband dielectric spectroscopy", *Polymer*, 48, p. 1659-1666, **2007**.
- ¹⁴⁴ L. Ibos, "Contribution à l'étude de la pyroélectricité dans les polymères ferroélectriques pour capteurs intégrés", *Thèse Université de Toulouse*, p. 113-115, **2000**.
- ¹⁴⁵ JF. Capsal, "Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques", *Thèse Université de Toulouse*, p. 60-61, **2008**.
- ¹⁴⁶ V. Levchenko, "Morphologie et propriétés électrophysiques de nanocomposites à base de polymères thermoplastiques et de nanotubes de carbone", *Thèse Université Claude Bernard-Lyon 1/Institut de Chimie Macromoléculaire-Kyiv*, p. 157, **2011**.
- ¹⁴⁷ L. Liu and J. C. Grunlan, "Clay assisted dispersion of carbon nanotubes in conductive epoxy nanocomposites", *Advanced Functional Materials*, 17, p. 2343-2348, **2007**.
- ¹⁴⁸ O. Meincke, D. Kaempfer, H. Weickmann, C. Friedrich, M. Vathauer and H. Warth, "Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene", *Polymer*, 45, p. 739-748, **2004**.
- ¹⁴⁹ ZM. Dang, L. Wang, Y. Yin, Q. Zhang and QQ. Lei, "Giant dielectric permittivities in functionalized carbon-nanotube/electroactive-polymer nanocomposites", *Advanced Materials*, 19, p. 852-857, **2007**.
- ¹⁵⁰ H. Zois, L. Apekis and Y. P. Mamunya, "Dielectric permittivity and morphology of polymer composites filled with dispersed iron", *Journal of Applied Polymer Science*, 88, p. 3013-3020, **2003**.
- ¹⁵¹ E. M. Kerwin, "Damping of flexural waves by a constrained viscoelastic layer", *The Journal of the Acoustical Society of America*, 31, p. 952-962, **1959**.
- ¹⁵² J. H. Yim, S. Y. Cho, Y. J. Seo and B. Z. Jang, "A study on material damping of 0° laminated composite sandwich cantilever beams with a viscoelastic layer", *Composites Structures*, 60, p. 367-374, **2003**.
- ¹⁵³ E. R. Marsh and L. C. Hale, "Damping of flexural waves with imbedded viscoelastic materials", *Journal of vibration and acoustics A.*, 120, p. 188-193, **1998**.

Annexes

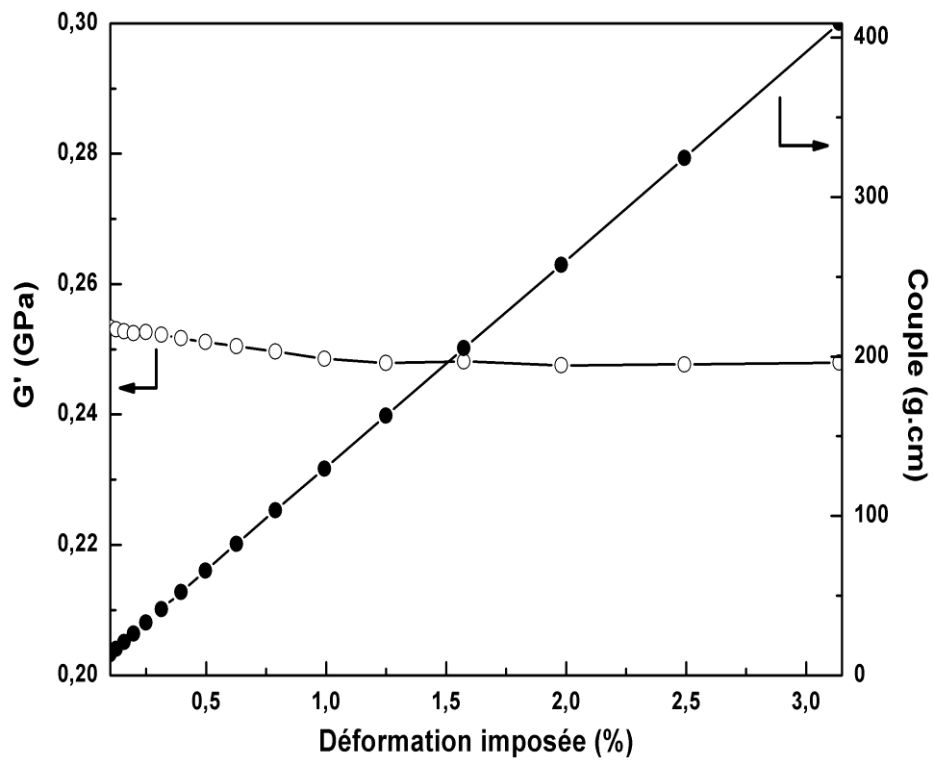
Chapitre 2.



A. 2. 1. : Schéma du dispositif du DSC7 Perkin Elmer

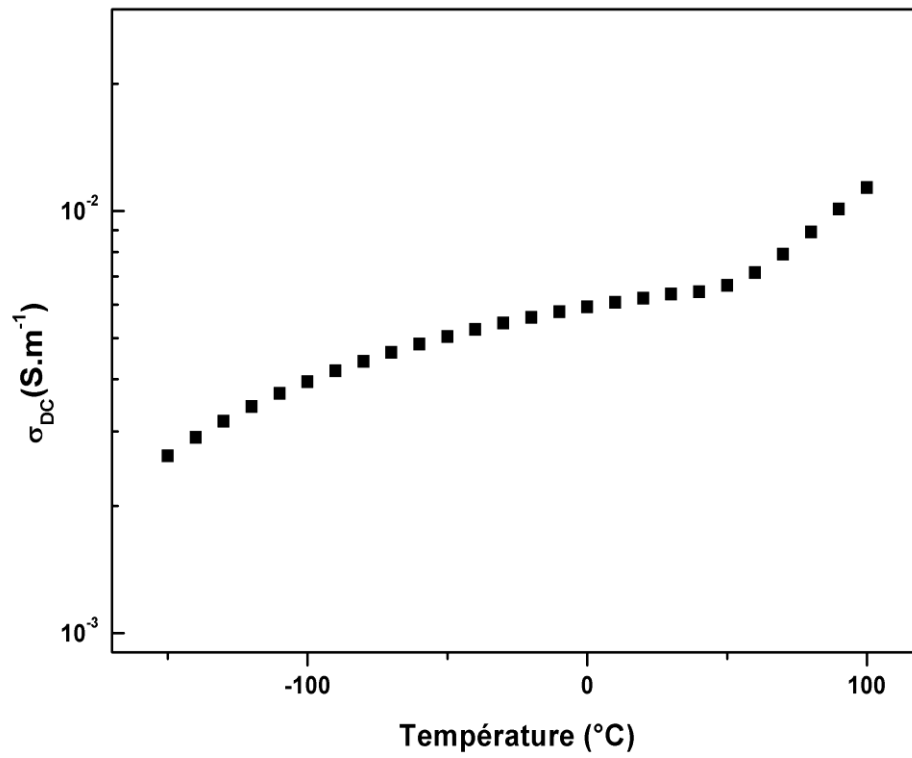
	AMD : torsion rectangulaire	Essais vibratoires
Paramètres expérimentaux	<p>Fréquence angulaire : $\omega=1$ et 50 rad.s⁻¹ (0.16 et 8 Hz)</p> <p>Déformation imposée: $\gamma=0,1$ % (massif) $\gamma=0,03$ % (sandwich)</p>	<p>Balayage fréquentiel : 0-1000 Hz</p> <p>Accélération imposée : 0.5, 1 et 5 g (massif) 0.1, 0.5, 1 et 4 g (sandwich)</p>
Echantillon massif	<p>En mm</p> <p>Coupe</p> <p>0,5</p> <p>50</p> <p>Vue de dessus</p> <p>10</p> <p>4</p>	<p>50</p> <p>4</p>
Assemblage sandwich	<p>Epaisseur alu : 0,1</p> <p>Coupe</p> <p>0,4</p> <p>10</p>	<p>40</p> <p>INOX</p> <p>0,5</p>

A. 2. 2. : Paramètres expérimentaux et géométrie des échantillons pour l'AMD et les essais vibratoires



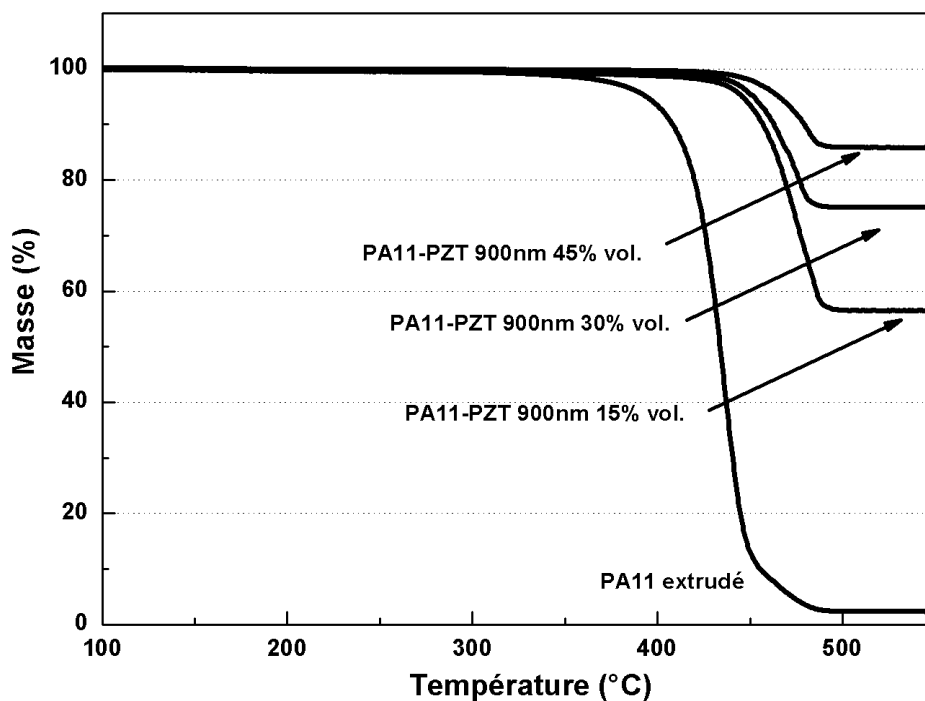
A. 2. 3. Mise en évidence de la zone de linéarité entre contrainte mesurée et déformation imposée pour le polyamide 11 extrudé

Chapitre 3.

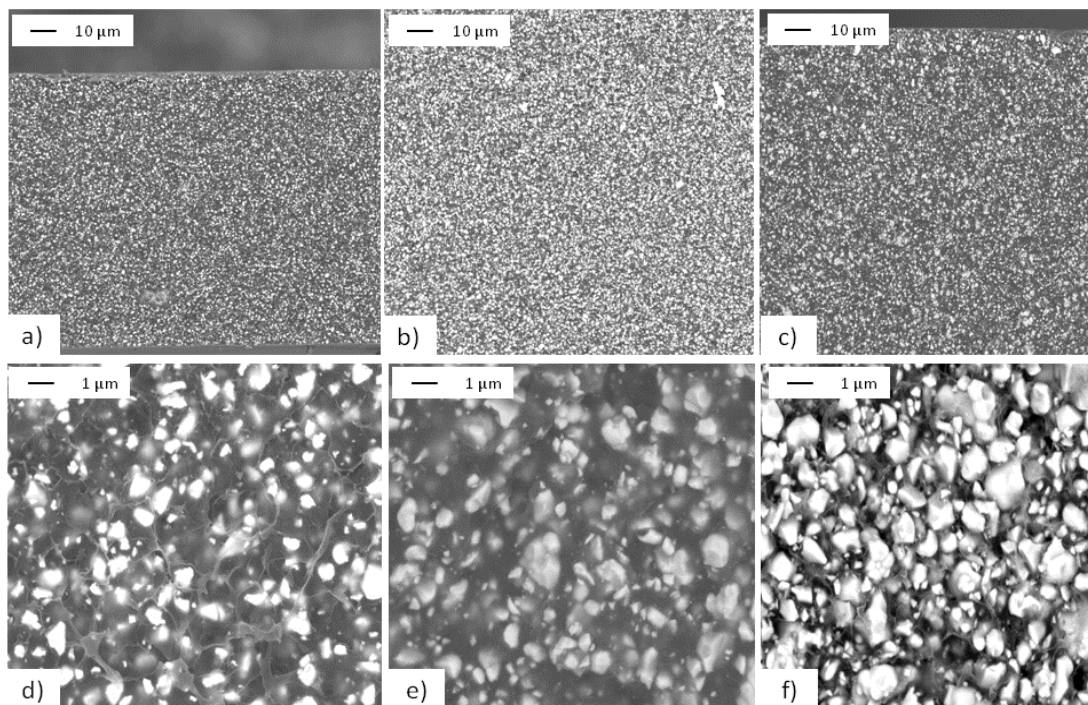


A. 3. 1. Dépendance en température de σ_{DC} pour un composite PA 11/NTC chargé à 1,2 % vol.

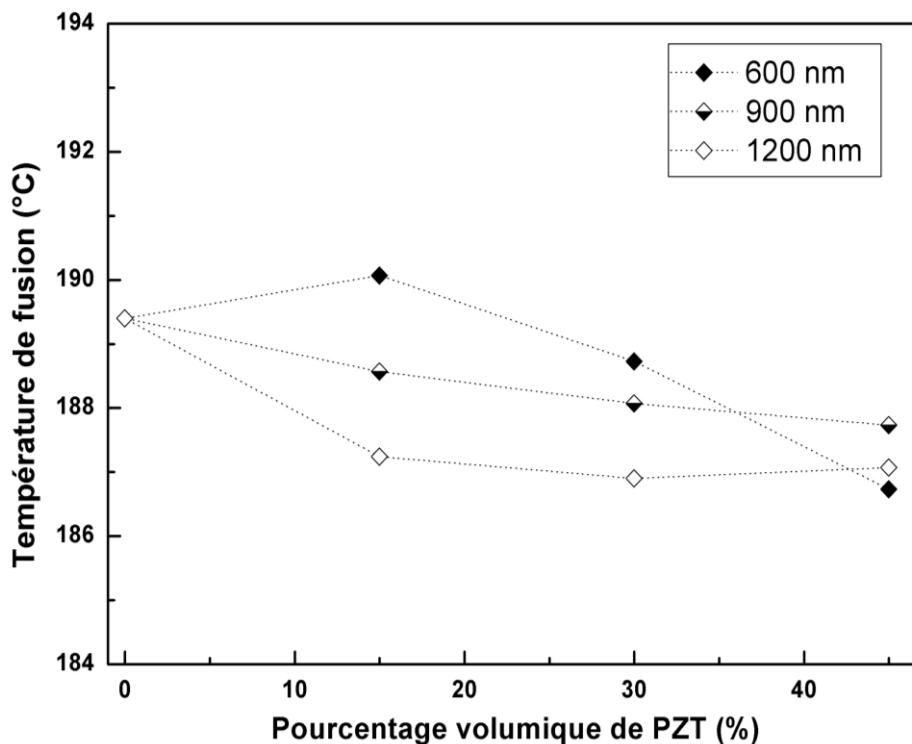
Chapitre 4.



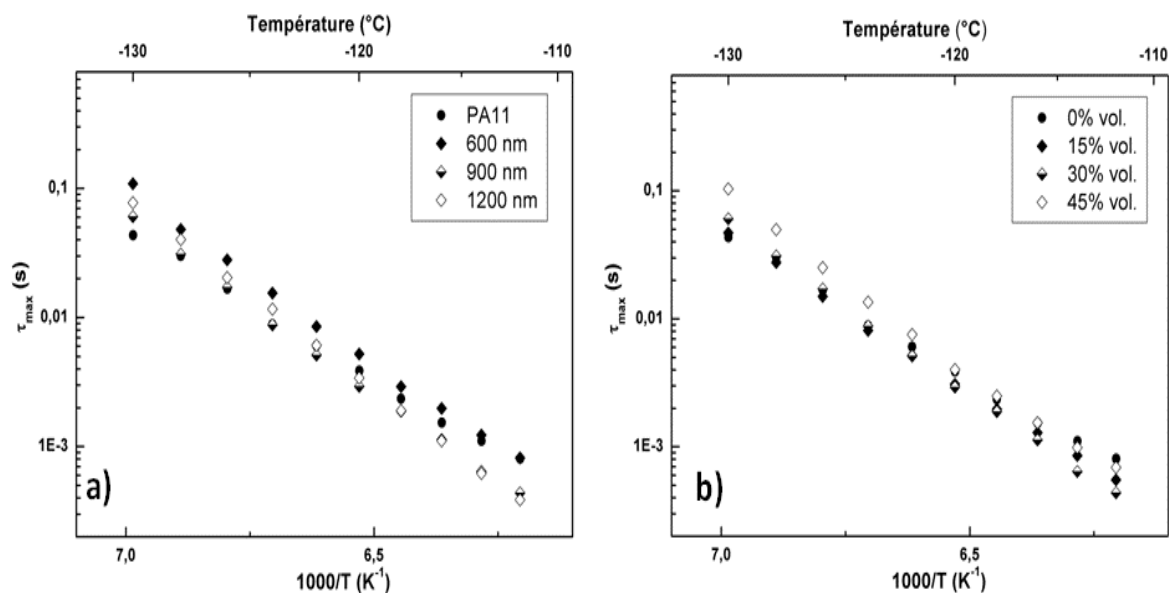
A. 4. 1. Mesure des résidus par analyse thermogravimétrique des composites PA 11/PZT chargés en particules de 900 nm



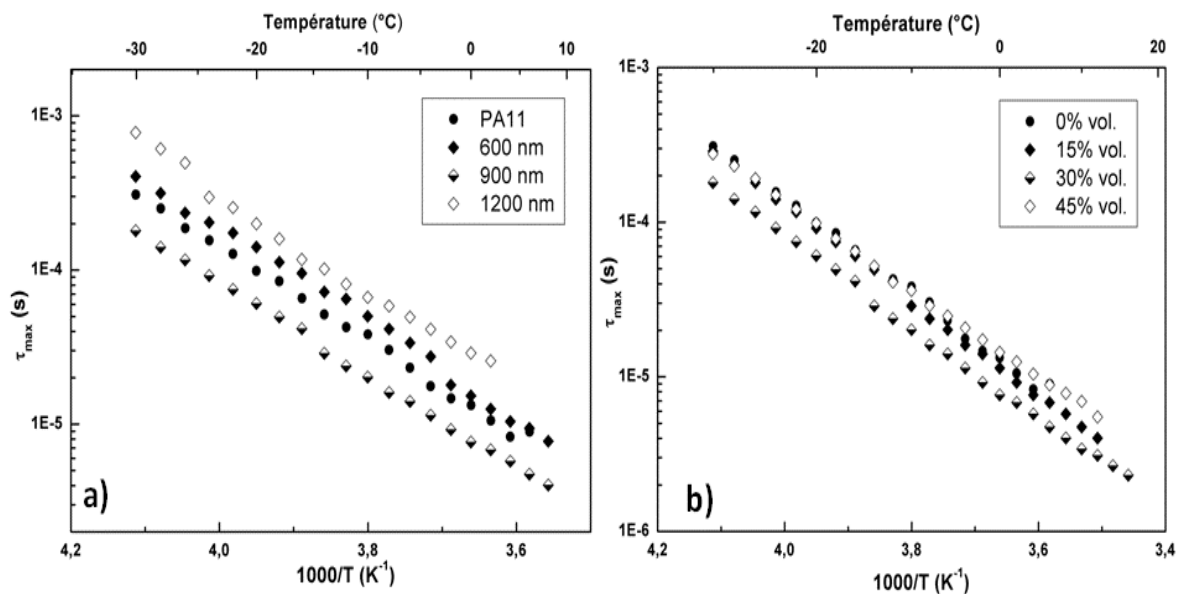
A. 4. 2. Images MEB de composites PA 11/PZT pour un grossissement de x1000 chargés à a) 15 % vol.-600 nm, b) 30 % vol.-900 nm, c) 45 % vol.-1200nm et pour un grossissement de x5000 chargés à d) 15 % vol.-600 nm, e) 30 % vol.-900 nm, f) 45 % vol.-1200nm



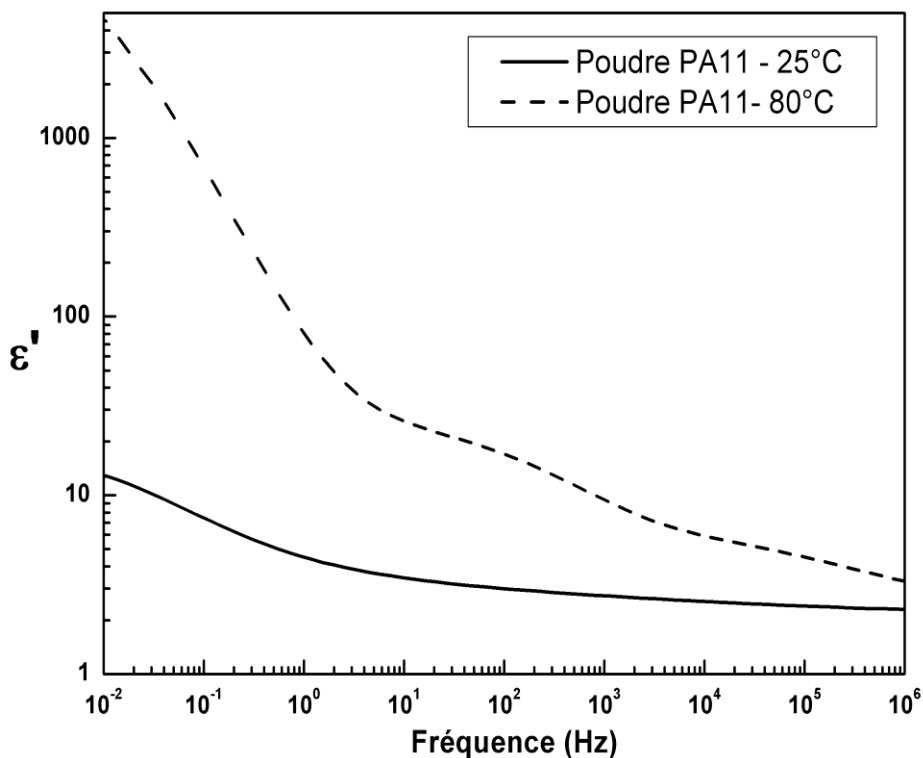
A. 4. 3. Température de fusion de composites PA 11/PZT en fonction du pourcentage volumique de PZT pour des tailles de particules de 600, 900 et 1200 nm



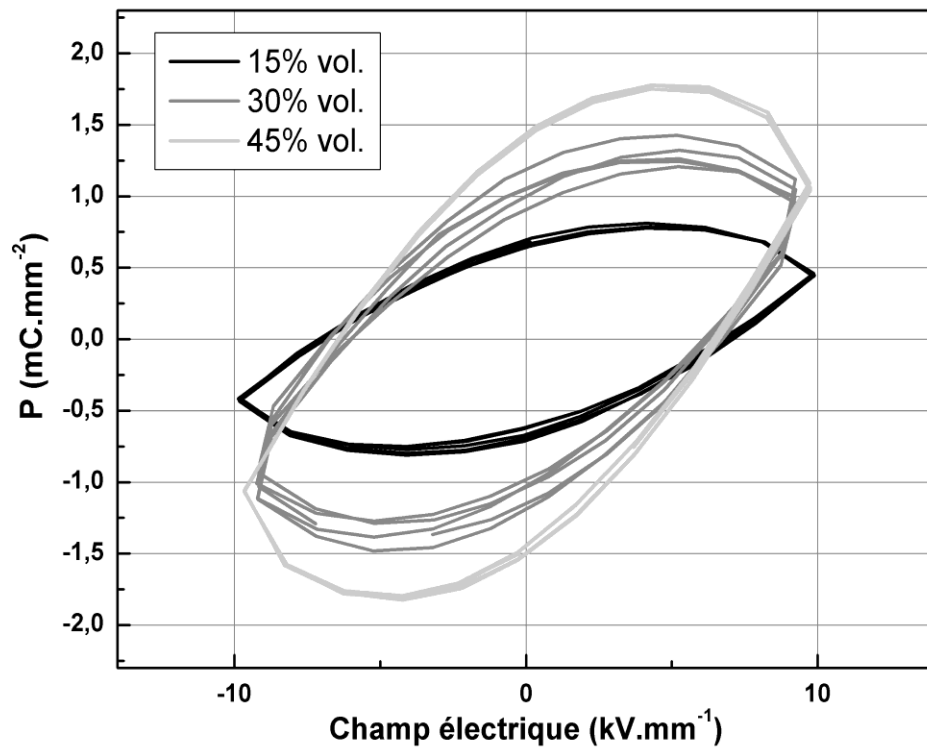
A. 4. 4. Diagramme d'Arrhénius du mode γ pour des composites a) PA 11/PZT chargé à 30 % en volume pour des tailles de particules de 600, 900 et 1200 nm et b) PA 11/PZT 900 nm chargé à 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol. Le PA 11 est présenté comme référence



A. 4. 5. Diagramme d'Arrhénius du mode β_2 pour des composites a) PA 11/PZT chargé à 30 % en volume pour des tailles de particules de 600, 900 et 1200 nm et b) PA 11/PZT 900 nm chargé à 15 % vol., 30 % vol. et 45 % vol. Le PA 11 est présenté comme référence

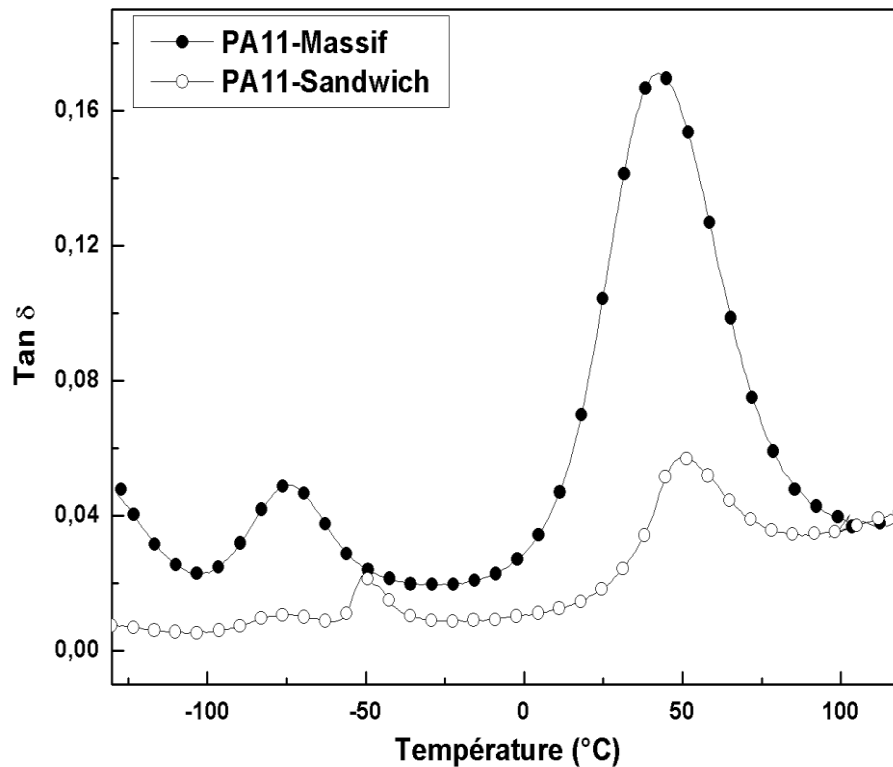


A. 4. 6. Permittivité diélectrique du PA 11 en fonction de la fréquence mesurée à 25 °C et 80 °C



A. 4. 7. Cycle d'hystérésis des composites PA 11/PZT 900 nm chargés à 15, 30 et 45 % vol.

Chapitre 5.



A. 5. 1. Comparaison du tangente delta du PA 11 pour un échantillon massif et un assemblage sandwich

A. 5. 2. : Calcul de la contrainte en flexion d'une poutre encastree de polyamide 11 soumis à une accélération de 5 g

- Effort statique (F) où la déformation de la poutre est maximale :

$$y = \frac{F.L^3}{3.E.I} \text{ avec :}$$

y : déformée en bout de poutre(m)

L : distance entre l'encastrement et l'extrémité libre de la poutre (m)

E : module de Young (N.m⁻²)

I : moment d'inertie (kg.m⁻²)

$$\text{Or } w_1 = \frac{X_1}{L^2} \sqrt{\frac{E.I}{\rho.S}} \text{ avec :}$$

$\omega_1 = 2\pi f_1$, f_1 première fréquence de résonance

$X_1 = \text{constante} = 3,516$

ρ : densité du matériau

S : section de la poutre

$$\text{Donc } y = \frac{F \cdot X_1^2}{3 \cdot \omega_1 \cdot \rho \cdot S \cdot L}$$

$$\text{Et } F = \frac{3 \cdot y \cdot \omega_1 \cdot \rho \cdot S \cdot L}{X_1^2}$$

Pour le PA 11 massif à 5 g :

$$y = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\omega_1 = (2\pi \cdot 84,8 \text{ Hz}) = 532,5 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\rho = 1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$S = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$$

$$L = 43 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\mathbf{F = 0,063 \text{ N}}$$

- Contrainte maximale σ_m de la poutre en flexion :

$$\sigma_m = \frac{F \cdot L \cdot e_{1/2}}{I} \text{ avec :}$$

$e_{1/2}$: distance à la fibre neutre = moitié de l'épaisseur

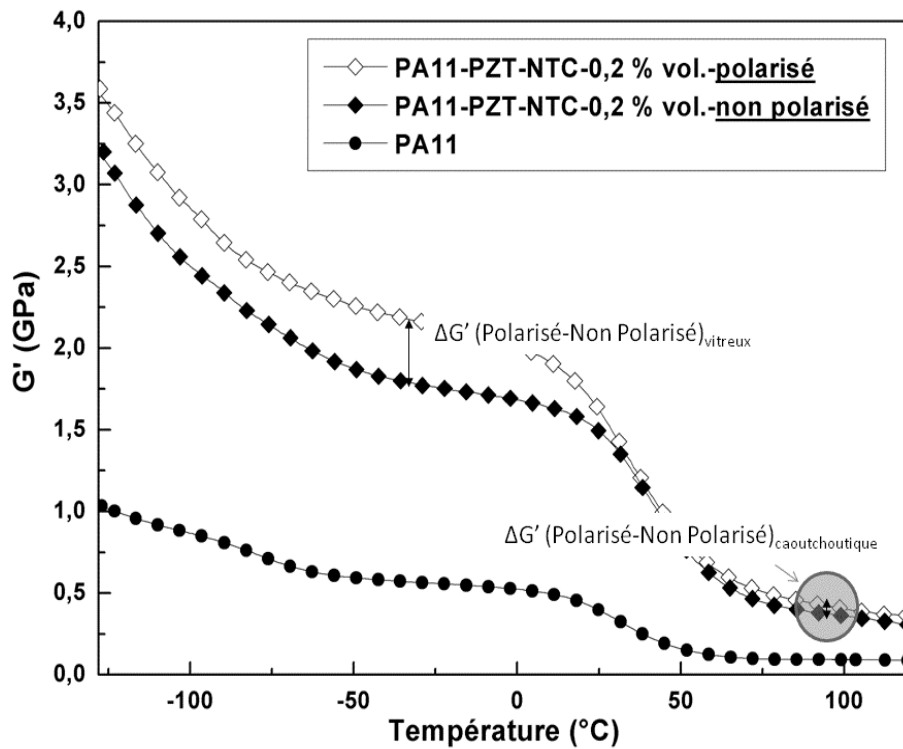
I : inertie de flexion = largeur*hauteur³/12

Pour le PA 11 massif :

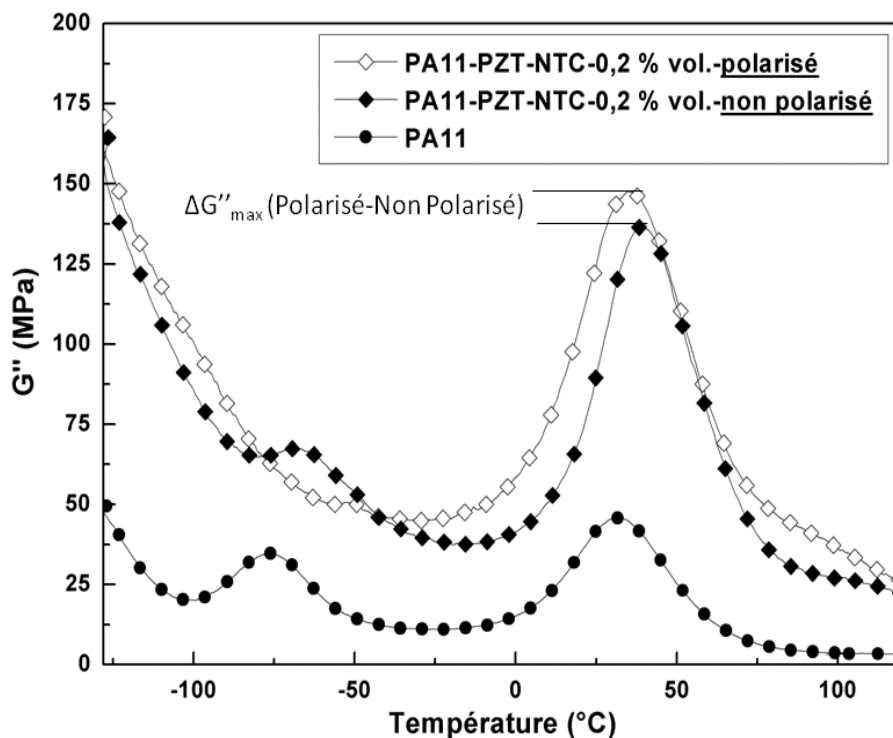
$$e_{1/2} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$I = 5,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^4$$

Ce qui donne une contrainte maximale de la poutre en flexion de **10,2 MPa**



A. 5. 3. Partie conservative du module mécanique de cisaillement des échantillons massifs de PA 11 et des composites PA 11/PZT/NTC 0,2% vol. non polarisé et polarisé. Détails des relevés des valeurs de $\Delta G' \text{ (Polarisé-Non Polarisé)}_{\text{vitreux}}$ et de $\Delta G' \text{ (Polarisé-Non Polarisé)}_{\text{caoutchoutique}}$



A. 5. 4. Partie dissipative du module mécanique de cisaillement des échantillons massifs de PA 11 et des composites PA 11/PZT/NTC 0,2 % vol. non polarisé et polarisé. Détails du relevé de la valeur $\Delta G''_{\text{max}} \text{ (Polarisé-Non Polarisé)}$

AUTEUR : Delphine CARPONCIN

TITRE : Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale

DIRECTEUR DE THESE : Eric DANTRAS et Colette LACABANNE

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : Université TOULOUSE III, le 9 novembre 2012

RESUME :

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration d'un composite hybride à matrice polymère (polyamide 11) pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale. Deux étapes préalables ont été abordées. Dans un premier temps, un composite conducteur a été réalisé. Les nanotubes de carbone, charges conductrices, ont permis d'atteindre un seuil de percolation électrique pour un faible taux de charge (0,55 % vol.). En parallèle, le polymère a acquis la propriété de piézoélectricité par l'incorporation de particules de PZT et après la polarisation du composite. Les propriétés mécaniques sont conservées jusqu'à 30 % vol. pour des particules submicroniques. Une augmentation de la partie conservative et dissipative du module mécanique du polyamide a été observée en analyse mécanique dynamique après dispersion simultanée de NTC et de PZT polarisé. Des essais vibratoires ont mis en évidence l'apport du phénomène de transduction-dissipation sur la capacité vibratoire de la matrice polymère, notamment par l'emploi d'une configuration sandwich. L'influence des différents paramètres inhérents à ce nouveau type d'amortissement a été discutée.

MOTS CLES : composite à matrice polymère, amortissement de vibrations, conductivité électrique, piézoélectricité, propriétés mécaniques, transduction-dissipation locale

DISCIPLINE ADMINISTRATIVE : Science de la matière

LABORATOIRE : Physique des Polymères – CIRIMAT –Université Paul Sabatier-118 Route de Narbonne – 31062 TOULOUSE CEDEX 9

AUTHOR : Delphine CARPONCIN

TITLE: Hybrid polymer based composite for vibration damping by transduction-local dissipation

ABSTRACT:

This work deals with processing of a polymer based composite for vibration damping by transduction-local dissipation. Two preliminary steps have been performed. In a first time, a conductive composite has been elaborated. Carbon nanotubes, as conductive fillers, have allowed reaching an electrical percolation threshold for a low filler content (0,55 % vol.). In the same time, polyamide matrix became piezoelectric by dispersion of PZT particles and after a poling step. Mechanical properties are maintained until 30 % in volume for submicronic particles. An increase of the conservative and dissipative part of the mechanical modulus has been observed by dynamic mechanical analysis after a simultaneous dispersion of NTC and poled PZT. Vibration tests have highlighted the contribution of the transduction-local dissipation phenomenon to the damping factor of the polymer matrix, mainly through a sandwich configuration. The influence of various parameters on this new kind of damping has been discussed.

KEYWORDS: polymer based composite, vibration damping, electrical conductivity, piezoelectricity, mechanical properties, transduction-local dissipation

AUTEUR : Delphine CARPONCIN

TITRE : Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale

RESUME :

Ce travail de thèse a pour objectif l'élaboration d'un composite hybride à matrice polymère (polyamide 11) pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale. Deux étapes préalables ont été abordées. Dans un premier temps, un composite conducteur a été réalisé. Les nanotubes de carbone, charges conductrices, ont permis d'atteindre un seuil de percolation électrique pour un faible taux de charge (0,55 % vol.). En parallèle, le polymère a acquis la propriété de piézoélectricité par l'incorporation de particules de PZT et après la polarisation du composite. Les propriétés mécaniques sont conservées jusqu'à 30 % vol. pour des particules submicroniques. Une augmentation de la partie conservative et dissipative du module mécanique du polyamide a été observée en analyse mécanique dynamique après dispersion simultanée de NTC et de PZT polarisé. Des essais vibratoires ont mis en évidence l'apport du phénomène de transduction-dissipation sur la capacité vibratoire de la matrice polymère, notamment par l'emploi d'une configuration sandwich. L'influence des différents paramètres inhérents à ce nouveau type d'amortissement a été discutée.

TITLE: Hybrid polymer based composite for vibration damping by transduction-local dissipation

ABSTRACT:

This work deals with processing of a polymer based composite for vibration damping by transduction-local dissipation. Two preliminary steps have been performed. In a first time, a conductive composite has been elaborated. Carbon nanotubes, as conductive fillers, have allowed reaching an electrical percolation threshold for a low filler content (0,55 % vol.). In the same time, polyamide matrix became piezoelectric by dispersion of PZT particles and after a poling step. Mechanical properties are maintained until 30 % in volume for submicronic particles. An increase of the conservative and dissipative part of the mechanical modulus has been observed by dynamic mechanical analysis after a simultaneous dispersion of NTC and poled PZT. Vibration tests have highlighted the contribution of the transduction-local dissipation phenomenon to the damping factor of the polymer matrix, mainly through a sandwich configuration. The influence of various parameters on this new kind of damping has been discussed.