



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité :

Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux

Présentée et soutenue par :

François Boyer

Le mercredi 29 mai 2013

Titre :

Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone: caractérisations mécanique et électrique

JURY

Pr. Christophe Derail - IPREM Université de Pau et des Pays de l'Adour (Rapporteur)

Dr. Martine Mayne-L'Hermite - CEA Saclay Laboratoire Francis Perrin (Rapporteur)

Pr. Frédéric Jacquemin - GEM Université de Nantes (Président)

Pr. Philippe Demont - CIRIMAT Université Paul Sabatier (Examinateur)

Dr. Pascal Puech - CEMES Université Paul Sabatier (Examinateur)

Pr. Philippe Olivier - ICA Université Paul Sabatier (Examinateur)

Mr. François Pons - Airbus France (Invité)

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)*

Unité de recherche : *Institut Clément Ader (ICA)*

Directeur(s) de Thèse : *Pr. Philippe Olivier*

Rapporteurs :

Pr. Christophe Derail - IPREM Université de Pau et des Pays de l'Adour

Dr. Martine Mayne-L'Hermite - CEA Saclay Laboratoire Francis Perrin

Remerciements

Ces trois années de travail au sein de l'Institut Clément Ader ont été un enrichissement scientifique mais également humain, incroyable. A travers ces quelques lignes, je vais tenter de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé, soutenu et parfois réconforté de près ou de loin.

En premier lieu, j'aimerais adresser toute ma reconnaissance et mon amitié à mon directeur de thèse, Pr. Philippe Olivier qui a toujours su m'épauler et me guider lorsque les problèmes s'accumulaient et que les solutions ne m'apparaissaient pas.

En second lieu, je voudrais remercier l'ensemble des membres du jury Dr. Pascal Puech, Pr. Philippe Demont, Pr. Frédéric Jacquemin et en particulier mes deux rapporteurs Pr. Christophe Deraill et Dr. Martine Mayne pour avoir accepté d'examiner mes travaux. J'ajouterai ici mon invité et partenaire du projet INMAT Mr. François Pons pour m'avoir toujours donné du temps et fait en sorte que le projet avance. Je me souviendrai longtemps de notre escapade à Bourges.

J'aimerais par la même occasion remercier l'ensemble des partenaires industriels et académiques avec qui j'ai eu plaisir à échanger et partager nos compétences. J'adresse donc mes remerciements au personnel du département Matériaux et Process d'Airbus avec une grosse pensée pour Dorian (Mr Drapage), Dédé le roi du polissage, les deux Guillaume et Mr. Nicolas Larrose pour m'avoir toujours prodigué leurs conseils et avoir mis à disposition tous leurs moyens humains et matériels.

J'adresse ainsi toute ma reconnaissance et ma sympathie au personnel du CEMES et en particulier Pr. Wolfgang Bacsa, Dr. Pascal Puech et Ekaterina Pavlenko avec qui j'ai toujours eu plaisir à échanger et partager les idées. Dommage que l'on ait pas eu le temps de faire tout ce que l'on voulait ensemble mais sachez que j'ai vraiment apprécié ces derniers mois de travaux conjoints.

Je veux également adresser mes remerciements au personnel du CIRIMAT et en particulier le Pr. Philippe Demont et Mlle Pauline Van Durmen pour avoir toujours répondu présent pour la caractérisation électrique de nos échantillons malgré des résultats suprenants parfois !!

Enfin un grand merci à l'ensemble du personnel de l'IPREM avec qui j'ai toujours eu plaisir à travailler. Un grand merci au Pr. Christophe Derail, Dr. Frédéric Léonardi et Dr. Sylvie Dagréou pour m'avoir permis de venir travailler dans leurs locaux et utiliser l'extrudeuse bi-vis. Un grand merci également à Docteur Matthieu (yes we can !) qui a toujours été présent tout au long de ces trois années (partenaire de galère comme de réussite !!). Merci également à Eddy, Fabien, Axel et Olivier pour les pauses du midi.

J'aimerais maintenant adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel des différents sites de l'ICA. J'ai quand même besoin de détailler pour certaines personnes. Si je commence par le site d'Albi, un grand merci à Olivier et Florentin pour leur sympathie et leur aide. Florentin, MERCI de ne pas m'avoir blacklisté avec mes nanotubes et de m'avoir aidé à sortir des éprouvettes injectées !!! Olivier, merci pour nos discussions scientifiques (ou pas) et nos souvenirs de Venise (merci à Laurent pour la baignade) !!

Concernant le site de l'ENSICA, j'aimerais remercier Michel et Daniel pour leur disponibilité. Un grand merci à Thierry pour sa bonne humeur et sa disponibilité lors des nombreuses pannes du nanoindenteur. Un grand merci aussi à l'atelier pour m'avoir usiné les différents supports de nanoindentation et avoir fraisé les éprouvettes injectées.

Concernant l'INSA, un grand merci à l'ensemble du département Génie mécanique et merci de m'avoir hébergé dans de si bonnes conditions pendant ces trois années. Un grand merci à Didier pour les usinages impeccables. Merci également Nico pour ton aide et ta bonne humeur et ne t'inquiètes pas j'ai tout rangé avant de partir !!

Enfin un grand merci à l'ensemble du personnel de l'IUT Génie Mécanique de Toulouse. Un merci particulier à toute l'équipe composite Francis, Redhouane, Bernard. Merci à Philippe M. de m'avoir fait confiance pour les TD, j'ai beaucoup appris à ton contact. Merci également à Jean-No et j'espère toujours pouvoir planer un jour avec toi (au sens propre). Merci à Nathalie pour sa gentillesse et sa patience et pour toutes les dissos !! Enfin merci à Laurent qui a toujours été disponible pour m'aider avec notre cher INSTRON. Merci pour ta gentillesse et ta patience

J'aimerais prendre le temps de remercier maintenant l'ensemble des doctorants de l'ICA avec qui, j'ai toujours eu plaisir à échanger pendant et en dehors du travail. Je pense d'abord aux anciens, Christophe pour son bureau (!! haha) et pour de mémorables JNC !! Ihab pour nos parties de Basket, Fabien qui m'a permis de ne pas m'empâter pendant ces trois ans et

Remerciements

Emeline pour notre plaisir commun du PEEK et Mauricio pour les folles parties de football américain. Ceux qui sont toujours là côté IUT, Yves, Nico (le BG du labo), Madjid (la force tranquille), Ambre (la petite dernière) et Béné (ma Geek préférée). Côté INSA, Fériel, Amine (courage c'est bientôt fini), Christoph (tout pareil), Xavier, Sonia, Etienne (mon matheux préféré !!), et les petits nouveaux, Thomas Florian et Simon (the Royalist). Enfin, un grand merci à Luis mon binôme de bureau pour sa gentillesse, son amitié et son soutien (Viva Brasil !!!).

Je n'oublierais pas nos chers « voisins » du CRITT Mécanique et Composites avec une pensée particulière pour Marianne, Didier et Xavier pour les conseils, les rires et les nombreux dépannages !!

Nat et Marianne, les filles, je laisse la DMA entre vos mains !!!

Je voudrais faire également une petite dédicace à tous mes amis de l'A7 avec une pensée spéciale à la Pig Team et aux Forbans qui bien qu'éloignés sont toujours très présents. Merci également à mes potes de St Orens Basket pour m'avoir permis de me défouler sur les parquets quand la pression était trop grande.

Pour finir, toutes mes pensées vont à ma famille. Merci à mes parents pour leur soutien sans faille et leurs encouragements tout au long de ma longue vie d'étudiant !! J'ai également une pensée émue pour Mamie Jo pour son énergie et ses petits plats du dimanche. Merci au reste de la famille et en particulier Marie, Pat, Vava pour les moments détente du week-end et votre présence. Merci également à Brigitte, Gérard et Floflo pour leur gentillesse et leur soutien et pour m'avoir si bien accueilli dans leur famille. Un grand merci également à ma sœur chérie Juju et Seb pour leur soutien surtout à la fin. Enfin, je voulais adresser un merci sans équivoque à la femme de ma vie Manon pour sa générosité, sa gentillesse mais surtout pour m'avoir supporté les derniers mois de rédaction !!!

Je voudrais également faire un petit bisou à la dernière arrivée de la famille Lisounette qui par ses sourires m'a permis d'oublier par moment ces travaux.

SOMMAIRE

CONTEXTE INDUSTRIEL ET OBJECTIFS DE LA THESE	5
CHAPITRE 1 ETAT DE L'ART SUR LES DIFFERENTS COMPOSITES	13
1.1 La matrice PolyEtherEtherKetone (PEEK)	16
1.1.1 Généralités sur les thermoplastiques (TP).....	16
1.1.2 Mécanisme de cristallisation du PEEK	18
1.1.3 Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques	23
1.2 Les Nanotubes de carbone (NTC).....	27
1.2.1 Généralités.....	27
1.2.2 Fonctionnalisation des NTC.....	30
1.2.3 Phénomène de percolation électrique.....	32
1.3 Nanocomposite PEEK/NTC	35
1.3.1 Généralités.....	35
1.3.2 Propriétés thermiques	40
1.3.3 Propriétés électriques	42
1.3.4 Propriétés mécaniques.....	46
1.4 Composites PEEK/Fibres de carbone longues.....	52
1.4.1 Caractéristiques générales	52
1.4.2 Comportement thermique des composites PEEK/fibres de carbone.....	54
1.4.3 Caractéristiques électriques des composites PEEK/fibres de carbone.....	55
1.4.4 Caractéristiques mécaniques des composites PEEK/fibres de carbone	56
1.5 Conclusion du chapitre 1	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61
CHAPITRE 2 MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	69
2.1 Matériaux utilisés	71
2.1.1 Matrice PolyEtherEtherKetone (PEEK).....	71
2.1.2 Fibres de carbone (tissu sec unidirectionnel)	72
2.1.3 Préimprégné PEEK/Fibres de carbone	73
2.1.4 Nanotubes de carbone (NTC).....	75
2.2 Méthodes expérimentales	76
2.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)	76
2.2.2 Analyse Mécanique Dynamique (AMD)	79
2.2.3 Nanoindentation	83

2.2.4	Spectroscopie Raman	90
2.2.5	Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD)	92
2.2.6	Source de courant continu (DC).....	95
2.2.7	Emission acoustique (EA).....	97
2.2.8	Dissolution chimique.....	101
2.2.9	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	102
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		103
CHAPITRE 3 INFLUENCE DES DIFFERENTS PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DES NANOCOMPOSITES PEEK/ NTC		105
3.1	Moyens de mise en œuvre	108
3.1.1	Extrudeuse	108
3.1.2	Presse à plateaux chauffants.....	112
3.1.3	Presse à injecter	116
3.2	Influence du grade du PEEK sur les propriétés physiques des nanocomposites PEEK/NTC	118
3.2.1	Propriétés rhéologiques	118
3.2.2	Propriétés électriques	119
3.2.3	Propriétés mécaniques.....	120
3.2.4	Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallinité.....	122
3.2.5	Influence des différents procédés sur la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC.....	124
3.3	Influence de la mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PEEK/NTC	131
3.3.1	Essais en DMA.....	131
3.3.2	Essais de traction en statique.....	133
3.4	Etude de la distribution des NTC dans les éprouvettes haltères des nanocomposites PEEK/NTC	137
3.4.1	Nanoindentation	138
3.4.2	Spectroscopie Raman	144
3.5	Conclusion du chapitre 3	149
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		150
CHAPITRE 4 NANOCOMPOSITES PEEK/NTC.....		153
4.1	Caractérisation mécanique.....	155
4.1.1	Caractérisation mécanique statique	155
4.1.2	Observations MEB	156

4.1.3	Caractérisation mécanique dynamique (DMA).....	159
4.2	Caractérisation électrique	167
4.2.1	Percolation électrique	167
4.2.2	Mesures SDD	168
4.2.3	Mesures en courant continu (DC)	173
4.2.4	Phénomène de « claquage »	175
4.3	Durabilité de la conductivité électrique	178
4.3.1	Essais de conductivité sous chargement thermique	179
4.3.2	Essais de conductivité sous contrainte mécanique	182
4.4	Etude de l'endommagement du nanocomposite PEEK/NTC	185
4.4.1	Suivi par émission acoustique	185
4.4.2	Suivi par couplage acoustique/résistance électrique	189
4.5	Conclusion du chapitre 4	191
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	192
	CHAPITRE 5 COMPOSITES PEEK/FIBRES DE CARBONE ET PEEK/FC/NTC..	195
5.1	Moyens de mise en œuvre	197
5.1.1	Autoclave	197
5.1.2	« Presse-clave »	200
5.2	Composite PEEK/Fibres de carbone	201
5.2.1	Optimisation process	201
5.2.2	Caractérisation mécanique	204
5.2.3	Caractérisation électrique	217
5.3	Composite PEEK/fibres de carbone/NTC.....	219
5.3.1	Composite « Sandwich »	220
5.3.2	Imprégnation tissu sec	227
5.4	Conclusion du chapitre 5	230
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	231
	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	233
	ANNEXES	237
	RESUME ET ABSTRACT.....	243

Contexte industriel et objectifs de la thèse

Depuis le lancement de l'Airbus A380 (Figure 0-1), les composites ont pris une place prépondérante dans la stratégie d'innovation d'Airbus. L'exemple parfait est la prochaine mise sur le marché du moyen porteur A350, dont les structures sont constituées de plus de 52% de matériaux composites. En effet, l'utilisation de ces matériaux contribue à l'allègement des structures, qui à l'origine, étaient constituées d'alliages métalliques. L'utilisation de composites apporte également une amélioration du point de vue de la tenue en fatigue et de la corrosion.

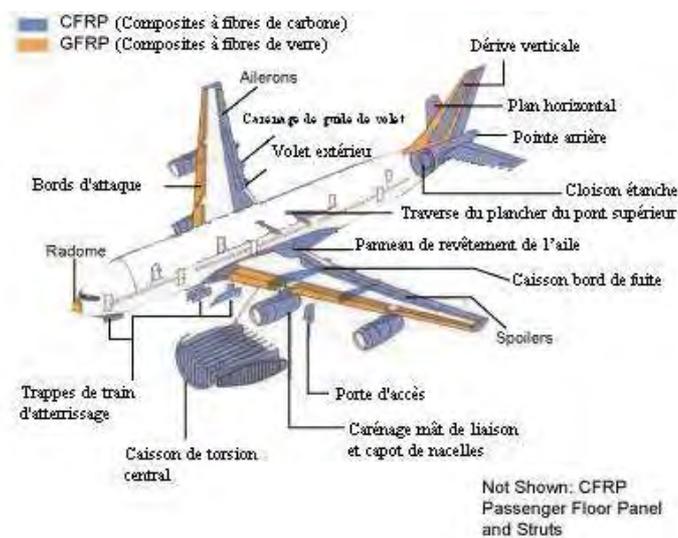


Figure 0-1 Schéma d'un A380 et de ses parties composites

Cette thèse intitulée « Développement de nanocomposites et composites Fibres de carbone/PEEK/Nanotubes de carbone » s'inscrit dans le cadre du projet INMAT1 (« Innovative Materials ») et s'effectue au sein du groupe « Matériaux et Structures Composites » de l'Institut Clément Ader (ICA) en partenariat avec plusieurs industriels (dont Airbus France) et laboratoires académiques. Cette thèse est financée par le conseil régional Midi-Pyrénées et le MEFI par l'intermédiaire du FUI9.

INMAT est un programme de Recherche Technologique qui doit permettre aux partenaires industriels de disposer d'une nouvelle génération de matériaux composites à matrice thermoplastiques, en rupture par rapport à l'existant, via la nature de sa matrice et l'intégration de fonction dans le matériau. En effet, INMAT doit sa naissance au constat que les matériaux actuels ont atteint un plateau de performances techniques et économiques, qui

ne permettent plus de répondre aux futures problématiques de performances mécaniques, de masse et de coût. La découverte des Nanotubes de Carbone (NTC) dans les années 1990 a ouvert de toutes nouvelles perspectives. En effet, les NTC possèdent de remarquables propriétés thermiques, mécaniques, mais surtout électriques. Cette étude va donc s'appuyer sur l'intégration de ce type de nanocharges pour essayer de résoudre certaines des problématiques explicitées précédemment.

Parmi les verrous technologiques de nos partenaires industriels dans le cadre du projet INMAT1, les problèmes liés aux aspects électriques sont de plus en plus importants. Ainsi, à l'heure actuelle, de par la nature isolante des résines, des films grillagés métalliques recouvrent les structures composites de manière à dissiper les charges électriques. Ces charges électriques concernent par exemple les impacts foudre. Ces grillages représentent un surpoids, mais aussi des opérations de production et de pose difficiles, pour une application purement électrique. Il est donc intéressant de rendre les composites suffisamment conducteurs électriques de manière à pouvoir s'affranchir de ces structures métalliques et donc gagner en masse, et en opérations de production.

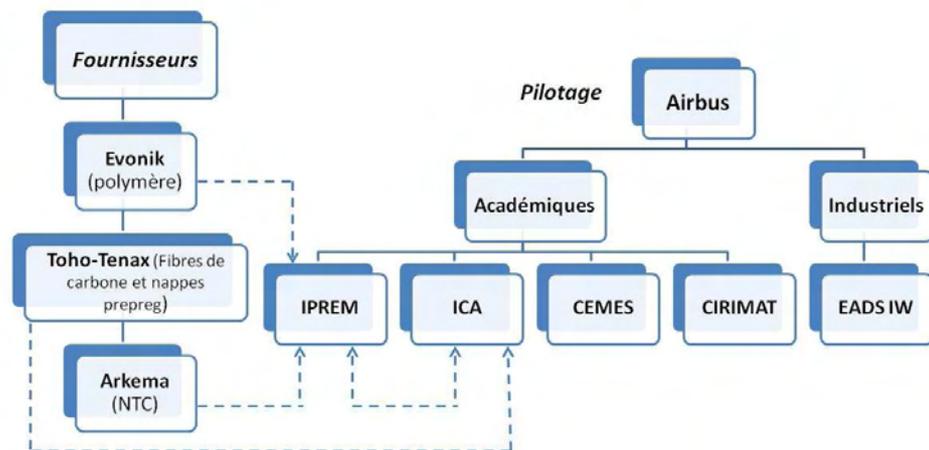


Figure 0-2: Organigramme du projet INMAT et relations fournitures

Ce projet rassemble donc un nombre important de partenaires industriels et académiques ainsi que des fournisseurs comme le montre la Figure 0-2. Tout au long de cette thèse une interaction entre les différents partenaires a donc été nécessaire.

➤ *Tâches des différents partenaires :*

Tous les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse à l'ICA, et par les différents partenaires identifiés sur la Figure 0-2, s'inscrivent directement dans le lot 1 du projet INMAT, à savoir, « l'amélioration du comportement des matériaux thermoplastiques en champ électromagnétique ». Ce lot comporte deux axes de recherches. Le premier concerne le dopage à cœur de la matrice, dont cette étude fait partie. Le second concerne les dépôts métalliques surfaciques. L'ICA n'est pas impliqué dans le second axe. Le lot 1 se décline en six tâches principales. Les différents partenaires académiques et industriels interviennent tout au long de ces tâches et sont tour à tour responsables de l'une d'elles.

Le CIRIMAT (Université de Toulouse- Université Paul Sabatier) est ainsi responsable des deux premières tâches (Tâches 1 et 2). Ces tâches consistent à « l'étude bibliographie et l'état de l'art industriel » et « la caractérisation des constituant élémentaires ». Le CIRIMAT va ensuite principalement étudier des aspects de conductivité électrique. En effet, ce partenaire académique s'est intéressé à la détermination du seuil de percolation électrique puis a conduit des campagnes de mesures de conductivité électrique, à l'aide d'un Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD), des différents échantillons de PEEK/NTC. Ces essais ont été supervisés par le Pr. Demont et sa doctorante Mlle Van Durmen.

L'IPREM (Université de Pau et Pays de l'Adour) est responsable de la « Dispersion des NTC dans la matrice thermoplastique PEEK » (Tâche 3). Ainsi, l'IPREM, par l'intermédiaire de Mr. Guehenec, est en charge de la partie amont du projet à savoir la mise en œuvre des mélanges PEEK/NTC (granulés). Ils sont donc chargés d'optimiser le procédé d'extrusion afin de disperser au mieux les NTC dans la matrice PEEK. Une étude rhéologique et thermique de la mise en œuvre est réalisée. Cette étude fait l'objet d'une thèse réalisée par Mr. Guehenec et encadrée par le Pr. Derail, Dr. Leonardi et Dr. Dagréou. L'IPREM a également assuré la production d'éprouvettes injectées PEEK/NTC (voir Chapitre 3).

Les deux partenaires industriels TOHO-TENAX et EVONIK étaient responsables de « l'industrialisation et la production de nappe fibres de carbone/PEEK/NTC » (Tâche 4). Cependant, dû au retrait de ces deux partenaires en début de projet, l'ICA a été chargé de reprendre cette tâche et de trouver des solutions de repli pour la production de plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone/NTC.

L'ICA est également responsable des deux dernières tâches, à savoir, « la production de stratifié et les essais de caractérisation » mais aussi « des éléments sur la durabilité de la conductivité » (Tâches 5 et 6).

L'équipe du CEMES (UPR, CNRS) dirigée par M. Bacsa a été responsable de l'étude de l'homogénéité de la distribution spatiale des NTC dans la résine PEEK par spectroscopie Raman.

Enfin, AIRBUS, représenté par Mrs Larrose et Pons, a au-delà de ses fonctions de pilote du projet, mis à disposition des moyens de production, de manière à pouvoir réaliser les films de PEEK/NTC à partir des granulés, et les plaques de PEEK/Fibres de carbone.

➤ *Objectifs de la thèse*

L'institut Clément Ader (ICA) est donc chargé d'élaborer les différentes plaques de composite avec et sans NTC ainsi que les éprouvettes PEEK/NTC. La caractérisation mécanique et électrique des différents composites est la mission principale confiée à l'ICA, et que j'ai prise en charge dans le cadre de cette thèse. Les évolutions des propriétés électriques sous chargement mécaniques sont aussi analysées. Comme le montre la Figure 0-3 il est important de souligner les nombreuses relations que nous avons entretenues tout au long de l'étude avec les autres partenaires, que ce soit sur des problématiques de mise en œuvre ou sur des techniques d'analyses.

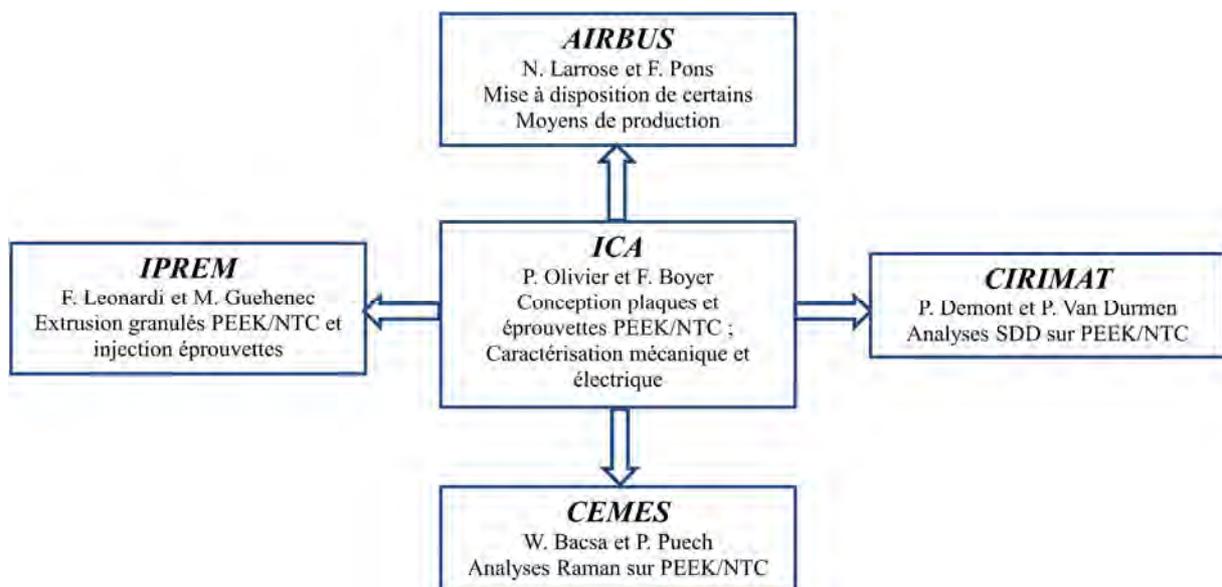


Figure 0-3: Schéma des interactions avec les différents partenaires

➤ **Problématique :**

Dans un matériau composite à matrice polymère et à fibres longues, la matrice peut être soumise à plusieurs types de sollicitations, que ce soit d'ordre mécanique ou environnementales (thermique, électrique...). Les sollicitations électriques peuvent être dues à de l'électricité statique, des courants de fuite (équipements électriques embarqués) ou des impacts foudre. Dans ces cas là, la matrice polymère ayant un caractère isolant, la dissipation des charges se fait à travers les fibres. Or, il apparaît évident que la dissipation des charges ne se fera pas de la même manière le long des fibres que dans le sens travers ou l'épaisseur du stratifié. Les travaux d'Ihab El Sawi ont montré que le passage d'un courant d'une faible intensité suffit à engendrer des dommages irréversibles sur une plaque composite constituée de fibres de carbone renforçant un mélange de polymères thermodurcissable et thermoplastique. Un courant alternatif de 1A (à 400Hz, qui est la fréquence employée pour équipements avion embarqués) est appliqué dans le sens perpendiculaire aux fibres. Les dommages subis visibles sur la Figure 0-4 sont dus à un échauffement très important et très rapide de la plaque stratifiée dès le début de l'expérience.

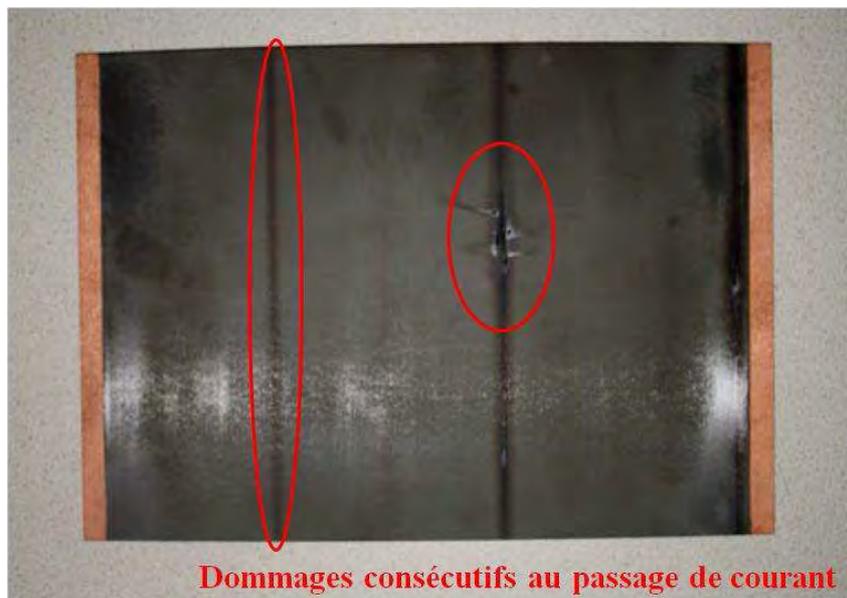


Figure 0-4 : Photo d'une plaque stratifiée endommagée après le passage d'un courant alternatif de 1 A à 400 Hz

Cette augmentation de température peut s'expliquer par le fait que le courant ne peut circuler qu'au travers des contacts radiaux existants entre les fibres et qui peuvent être modélisés par autant de résistances de contact (Figure 0-5).

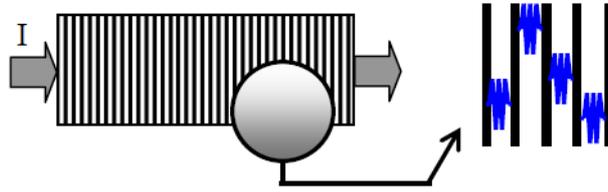


Figure 0-5 Modèle électrique de conduction du courant dans le sens travers des fibres

Ainsi, il apparaît judicieux de vouloir doper la matrice de charges, lui permettant de la rendre la plus conductrice possible, de manière à réduire au maximum ces résistances de contact et les points d'élévation de température locaux, qui sont dangereux pour la santé de la matrice. Nous souhaiterions ainsi obtenir un stratifié composite à matrice thermoplastique PEEK (contrairement à la thèse d'Ihab El Sawi, où la matrice était thermodurcissable), quasi isotrope en termes de conductivité électrique.

➤ *Synoptique de ce mémoire*

Cette thèse présente cinq chapitres suivis chacun de leurs références bibliographiques propres.

Le chapitre 1 présente un état de l'art relatif aux différents matériaux utilisés lors de cette étude. Ceci concerne le PEEK, les NTC, le nanocomposite PEEK/NTC, et le composite PEEK/Fibres de carbone. Pour chaque matériau une analyse des différentes propriétés (mécaniques, électriques ...) telles que présentes dans la littérature est effectuée.

Le chapitre 2 dresse le bilan des matériaux et des différentes méthodes expérimentales employés lors de cette étude.

Lors du chapitre 3 les différents moyens de mise en œuvre sont exposés. Une étude de l'influence des paramètres de ces différents procédés sur les propriétés du composite PEEK/NTC est proposée. Pour terminer, la répartition des NTC dans une éprouvette injectée est analysée par différentes méthodes expérimentales (Nanoindentation, Spectroscopie Raman).

Le chapitre 4 aborde principalement la caractérisation du composite PEEK/NTC, tant d'un point de vue mécanique, qu'électrique. Une étude couplée entre la mécanique et l'électrique sera également abordé pendant ce chapitre.

Finalement, le chapitre 5 s'intéresse au composite PEEK/Fibres de carbone. Ses propriétés mécaniques et électriques sont analysées. Il aborde également les différentes pistes suivies pour la fabrication du composite PEEK/Fibres de carbone/NTC.

Enfin, une conclusion suivie de perspectives achèvent ce mémoire.

Chapitre 1 Etat de l'art sur les différents composites

1.1	LA MATRICE POLYETHERETHERKETONE (PEEK).....	16
1.1.1	Généralités sur les thermoplastiques (TP).....	16
	➤ <i>Polymère amorphe</i>	16
	➤ <i>Polymères thermoplastiques semi-cristallins</i>	16
1.1.2	Mécanisme de cristallisation du PEEK.....	18
	➤ <i>Morphologie de la phase cristalline</i>	18
	➤ <i>Modèles et cinétique de cristallisation</i>	19
	➤ <i>Modèle isotherme</i>	19
	➤ <i>Le double mécanisme de cristallisation</i>	21
	➤ <i>Modèle non-isotherme</i>	21
1.1.3	Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques.....	23
1.2	Les Nanotubes de carbone (NTC).....	27
1.2.1	Généralités.....	27
	➤ <i>Structure</i>	27
	➤ <i>Synthèse</i>	29
1.2.2	Fonctionnalisation des NTC.....	30
	➤ <i>Modification chimique des NTC</i>	30
	➤ <i>Molécules amphiphiles et compatibilisants</i>	31
	➤ <i>Polymérisation in-situ et greffage</i>	32
1.2.3	Phénomène de percolation électrique.....	32
1.3	Nanocomposite PEEK/NTC.....	35
1.3.1	Généralités.....	35
1.3.2	Propriétés thermiques.....	40
1.3.3	Propriétés électriques.....	42
	➤ <i>Influence de la température</i>	43
	➤ <i>Influence de la présence d'un agent compatibilisant</i>	44
1.3.4	Propriétés mécaniques.....	46
	➤ <i>En phase solide</i>	46
	➤ <i>En phase fondue</i>	50
1.4	Composites PEEK/Fibres de carbone longues.....	52
1.4.1	Caractéristiques générales.....	52
1.4.2	Comportement thermique des composites PEEK/fibres de carbone.....	54
1.4.3	Caractéristiques électriques des composites PEEK/fibres de carbone.....	55
1.4.4	Caractéristiques mécaniques des composites PEEK/fibres de carbone.....	56
1.5	Conclusion du chapitre 1.....	59
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	61

Ce chapitre propose un état de l'art sur les différents matériaux et composites associés utilisés dans notre étude. Dans un premier temps, une présentation de la matrice PEEK sera faite et une synthèse des précédentes études réalisées, dès le début des années 1980, sur ce polymère thermoplastique sera donnée. Dans un second temps, nous aborderons le nanocomposite PEEK/NTC avant de nous intéresser au composite PEEK/Fibres de carbone. Ce chapitre s'achèvera par un bilan des résultats bibliographiques.

Comme en témoigne la Figure 1-1, dans laquelle nous tentons de dresser un historique des publications relatives au PEEK depuis le début des années 80, le PEEK a été largement étudié. Ses propriétés thermiques et mécaniques ont toujours représenté un attrait pour les industriels, en particulier dans l'aéronautique.

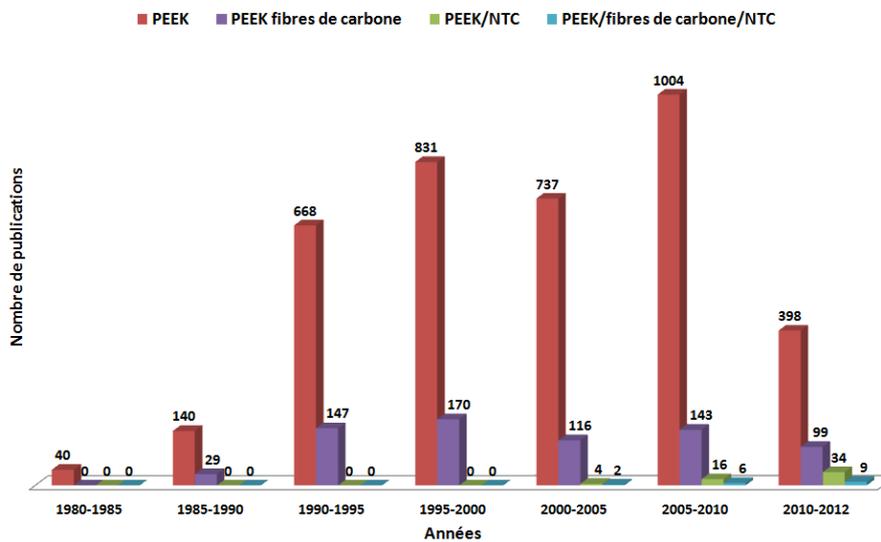


Figure 1-1: Historique des publications sur les différents matériaux et composites de l'étude

Cependant, bien que largement étudié depuis une trentaine d'années, sa difficulté de mise en œuvre, due à une température de fusion très élevée ($\approx 340^{\circ}\text{C}$), a toujours constitué un frein à l'industrialisation d'un tel polymère. Pourtant, l'apparition dans un premier temps des fibres de carbone et, dans un second temps, des nanotubes de carbone, relance les perspectives de ce matériau hautes performances.

1.1 La matrice PolyEtherEtherKetone (PEEK)

1.1.1 Généralités sur les thermoplastiques (TP)

➤ *Polymère amorphe*

Les polymères thermoplastiques se présentent essentiellement sous deux formes : polymère amorphe et polymère semi-cristallin. Les polymères amorphes se caractérisent par une structure moléculaire disposée de manière aléatoire et n'ont pas forcément de point de fusion bien défini. Ainsi, ils ont tendance à ramollir progressivement lorsque la température augmente. Cette transformation est réversible avec un abaissement de la température et peut être répétée un grand nombre de fois sans altérer les propriétés du matériau, contrairement aux thermodurcissables dont la transformation est irréversible.

➤ *Polymères thermoplastiques semi-cristallins*

Un polymère thermoplastique ne peut pas cristalliser entièrement, il reste toujours des zones amorphes d'où l'appellation de polymères semi-cristallins. La cristallinité au sein d'un semi-cristallin dépend beaucoup de l'histoire thermique du matériau et donc des conditions de mise en œuvre. En effet, on peut faire varier le taux de cristallinité et la morphologie des structures cristallines par des effets de recuit [1, 2].

Dans le cas des polymères semi-cristallins, lorsque la cristallisation a lieu à partir de l'état fondu, les zones cristallisées sont très anisotropes, et constituent des lamelles cristallines. Ces lamelles sont formées à partir de chaînes linéaires locales repliées sur elles-mêmes. Entre les lamelles cristallines, il reste des zones amorphes où les monomères n'ont pas pu s'organiser. Cela est souvent dû à des vitesses de refroidissement trop rapides ou à des défauts d'enchaînements des monomères. Ces structures lamellaires croissent de façon radiale à partir d'un point de départ, pour former des structures plus grandes appelées sphérolites (Figure 1-2). De nombreux facteurs peuvent être à l'origine du point de départ. Par exemple, il peut s'agir soit d'un germe de polymère, soit d'un agent extérieur (impureté), ou encore d'un agent nucléant ou une particule de charge.

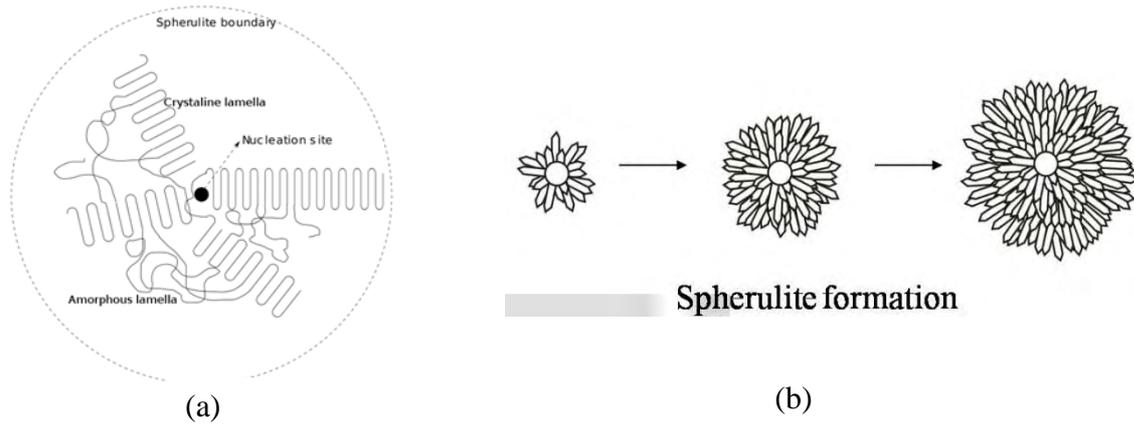


Figure 1-2: a) Structure et b) procédé de germination des sphérolites

Ces sphérolites ont été largement observées par microscopie électronique à transmission et balayage [3, 4] ou microscopie optique à lumière polarisée [5-7].

Le PEEK est un polymère aromatique à chaîne linéaire dont la formule chimique est représentée sur la Figure 1-3 ci-dessous :

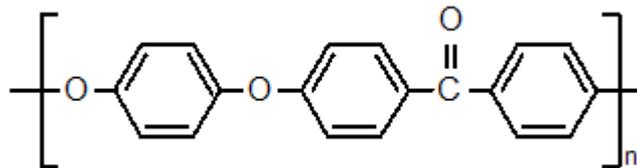


Figure 1-3: Structure chimique du PEEK

Dans le cas des thermoplastiques la polymérisation peut différer suivant le type de polymères. Il en résulte ainsi, deux grands types de polymères :

- Les homopolymères, enchaînement linéaire d'un même monomère -A-A-A-A-
- Les copolymères, issus de la polycondensation et qui résultent de l'enchaînement de comonomères. Ils forment un polymère final dont les propriétés seront liées à la réactivité de chaque comonomère et à l'alternance de ceux-ci sur la chaîne. On distingue parmi eux :
 - Les copolymères statistiques dont la disposition des comonomères se fait de manière aléatoire sur la chaîne -A-B-A-A-A-B-B-A-A-
 - Les copolymères à blocs de la forme -A-A-A-A-B-B-B-B-
 - Les copolymères alternés de la forme -A-B-A-B-A-B-A-

Dans le cas du PEEK, la polymérisation consiste à enchaîner les motifs par formation de liaisons éther. La réaction entre un bisphénol et un composé aromatique fluoré, dans un

solvant aprotique polaire, suit une cinétique de type polycondensation. Cette réaction est une polycondensation qui mène à des copolymères alternés.

Une des principales caractéristiques du PEEK est sa non solubilité dans les solvants organiques classiques. En effet, seuls des acides forts comme l'acide sulfurique concentré à 90% ou le 4-chlorophénol y parviennent à température ambiante.

1.1.2 Mécanisme de cristallisation du PEEK

➤ Morphologie de la phase cristalline

Comme expliqué précédemment la cristallisation du PEEK se fait en plusieurs étapes. Tout d'abord, une étape de germination, pendant laquelle les germes cristallins sont formés. Ensuite, vient l'étape de croissance cristalline au cours de laquelle les structures cristallines se développent et se réarrangent. La morphologie de la phase cristalline du PEEK peut être décrite à différentes échelles. En effet, à l'échelle de l'angström, la conformation des chaînes macromoléculaires du PEEK induit une structure cristalline orthorhombique. Les paramètres de cette maille ont été calculés et rapportés par plusieurs auteurs [8, 9] et sont : $a = 7,73-7,88 \text{ \AA}$, $b = 5,84-5,94 \text{ \AA}$ et $c = 9,86-10,06 \text{ \AA}$ où c est dans la direction des chaînes. La Figure 1-4 illustre ces différents paramètres de maille.

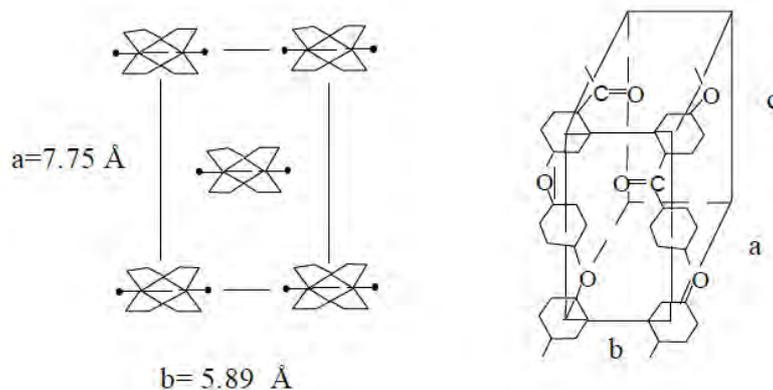


Figure 1-4 : Paramètres de maille de la structure cristalline du PEEK

Ramenées à l'échelle du nanomètre, les cristallites peuvent être classées selon trois catégories : les micelles à frange, les cristallites à chaînes repliées et les lamelles à chaînes étendues. Pour le PEEK, on observe qu'un seul type de cristallites quel que soit le mode de cristallisation : les lamelles à chaînes repliées. Celles-ci ont un mode de croissance suivant l'axe b [4] (voir Figure 1-4).

A l'échelle du micron, le résultat de l'organisation des lamelles conduit à des sphérolites, comme décrit dans le paragraphe précédent. Ces sphérolites croissent de manière radiale à partir d'un point de départ. L'espace interlamellaire au sein d'une sphérolite est constitué de polymère non cristallisé (phase amorphe). La taille de ces sphérolites est comprise entre 1 et 10 microns [10].

➤ **Modèles et cinétique de cristallisation**

La cristallinité ou taux de cristallisation (X_{mc}) représente le pourcentage massique de PEEK cristallisé au sein du matériau. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer X_{mc} , mais l'une des méthodes que nous avons retenues pour cette étude consiste à déterminer le taux de cristallisation du PEEK en utilisant l'analyse Calorimétrique Différentielle (ou DSC-Differential Scanning Calorimetry), et en réalisant des cristallisations non isothermes. Sur les thermogrammes de DSC obtenus, l'enthalpie de fusion est déterminée en intégrant la surface sous le pic de fusion, et le taux de cristallinité est obtenu à partir de l'équation 1.1 suivante [11]

$$X_{mc} = \frac{\Delta H}{(1 - X_{mr})H_f} \quad \text{éq(1.1)}$$

Où

X_{mc} = la fraction massique de cristallinité (taux de cristallinité)

X_{mr} = la fraction massique de fibres de carbone dans le composite

H_f = Enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin théorique = 130 J/g

ΔH = Valeur de l'enthalpie de fusion déterminée avec l'aire du pic

Il est possible de représenter à travers différents modèles le comportement de cristallisation du PEEK suivant que l'on travaille en isotherme ou en balayage en température.

➤ **Modèle isotherme**

Pour les modèles isothermes de cristallisation, il existe de nombreux modèles élaborés par Avrami [12], Tobin [13] et Malkin [14]. Cependant, le modèle d'Avrami reste le plus utilisé [12].

Ce modèle, en plus de toutes les hypothèses communes aux autres modèles globaux, suppose que la fréquence d'activation des germes q et que la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G sont constantes. On peut distinguer deux cas de germination : la germination instantanée et la germination sporadique. Pour la germination instantanée, les germes sont activés au début de la cristallisation, alors que pour la sporadique, les germes sont activés tout

au long de la cristallisation. Le taux de transformation volumique α peut ainsi s'écrire selon l'équation :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_a(T) \cdot t^n) \quad \text{éq(1.2)}$$

Avec K_a la constante d'Avrami qui dépend de la température, de la géométrie et de la concentration des germes et n l'exposant d'Avrami qui dépend des caractéristiques géométriques de la croissance.

En théorie, dans le cas d'une croissance de sphérolites (3D) cet exposant n vaut 3 pour une germination instantanée et 4 pour une germination sporadique [15]. Dans le cas d'une croissance de disques (2D) cet exposant n vaut 2 pour une germination instantanée et 3 pour une germination sporadique. Enfin, dans le cas d'une croissance de bâtonnets n vaut 1 pour la germination instantanée et 2 pour la germination sporadique.

Dans la pratique, il est très rare d'obtenir des nombres entiers comme nous le verrons par la suite. Ceci est dû notamment au fait que la germination réelle est intermédiaire entre les deux types (instantanée et sporadique). De plus, ce modèle ne prend pas en compte le phénomène de cristallisation secondaire dû aux zones amorphes qui peuvent cristalliser à leur tour.

L'étude de la cristallisation du PEEK a été menée par de nombreux chercheurs [16-20] en s'inspirant du modèle d'Avrami. Velisaris [21], par exemple, utilise ce modèle en faisant apparaître les fractions volumiques de cristallinité X_{vc} et de cristallinité à l'équilibre $X_{vc\infty}$ tel que dans l'équation 1.3 ci-dessous. Pour cela, Velisaris considère le taux de transformation volumique α , décrit dans l'équation 1.2, égal à 1 à la fin de la cristallisation, alors que le polymère est semi-cristallin. Le taux de cristallinité X_{vc} est donc obtenu en multipliant α par le taux de cristallinité $X_{vc\infty}$ en fin de cristallisation (environ 40% pour le PEEK). On aboutit alors à l'équation 1.4.

$$X_{vc}(t) = X_{vc\infty} \cdot \alpha(t, T) \quad \text{éq(1.3)}$$

$$X_{vc} = X_{vc\infty}(1 - \exp(-K_a(T) \cdot t^n)) \quad \text{éq(1.4)}$$

Conformément à l'équation (1.4 ci-dessus), si la cinétique de cristallisation du polymère semi-cristallin suit le modèle d'Avrami, le tracé de $\ln[-\ln(1 - X_{vc} / X_{vc\infty})]$ en fonction de $\ln(t)$ doit être linéaire avec comme pente l'exposant d'Avrami n .

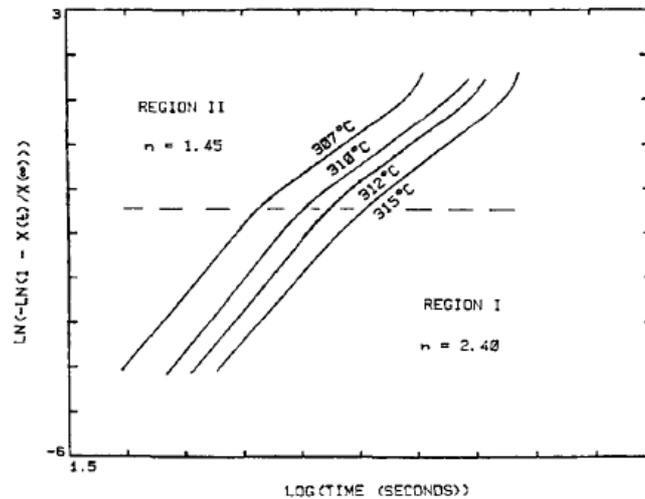


Figure 1-5: Courbes de cristallisation d'Avrami pour du PEEK pur à différents isothermes [21]

Lorsque l'on trace les isothermes en suivant le modèle d'Avrami, comme le montre la Figure 1-5, on se rend compte que la cinétique de cristallisation du PEEK suit un mécanisme constitué de deux parties dont l'une correspond à un exposant d'Avrami de 2,4 et l'autre à un exposant d'Avrami de 1,45. Les valeurs de ces exposants dépendent de la dimension et de la croissance des cristaux ainsi que du type de nucléation. En effet, la valeur expérimentale de 2,5 correspond à une croissance sphéroïlitique alors que l'exposant 1,5 correspond à une croissance en bâtonnets. Il est important de souligner le fait que ces valeurs d'exposants ne sont pas nécessairement liées à un seul type de nucléation et ses mécanismes de croissance particuliers. Cependant, ce double mécanisme de cristallisation procure une bonne base de travail pour décrire de manière générale la cinétique de cristallisation du PEEK.

➤ *Le double mécanisme de cristallisation*

Sur la base d'une étude de la cristallisation du PEEK sous conditions isothermes faite par DSC, Velisaris et Seferis [21] proposent un modèle performant pour décrire les cinétiques de cristallisation du PEEK. Ce modèle prend en compte deux procédés de croissance et deux types de nucléation concurrents. Velisaris et Seferis proposent d'associer ces deux procédés en série et/ou en parallèle. Par conséquent, ce modèle de double cristallisation a la faculté unique de s'accommoder à un changement entre l'importance relative des deux mécanismes.

➤ *Modèle non-isotherme*

Une autre manière d'étudier la cristallisation est de l'étudier à des vitesses de refroidissement non constantes. Parmi les modèles non isothermes, le plus répandu est le modèle d'Ozawa [16,

22]. Ce modèle fait intervenir plusieurs hypothèses qui diffèrent des modèles isothermes comme celui d'Avrami. En effet, étant donné que la température varie, il est supposé que l'activation des germes q et que la vitesse de croissance des entités semi-cristallines G ne sont plus constantes. Cependant, Ozawa considère que G et q varient de la même manière avec la température suivant l'équation 1.5 qui suit.

$$G/q = \text{constante} \quad \text{éq(1.5)}$$

Une fois cette hypothèse faite, Ozawa considère que le taux de transformation volumique α est décrit selon l'équation 1.6 ci-dessous :

$$\alpha(t) = 1 - \exp\left(\frac{-K_o(T)}{\varphi^n}\right) \quad \text{éq(1.6)}$$

Où K_o est la constante cinétique d'Ozawa et φ^n est la vitesse de refroidissement.

Comme pour le modèle isotherme, le tracé de $\ln[\ln(1-\alpha)]$ en fonction de $\ln(T)$ doit conduire à des droites parallèles de pente n et coupant l'origine en $\ln K(T)$. Cependant, bien que ce modèle décrive correctement la cristallisation pour certains thermoplastiques comme le PET, le PA6 ou le polypropylène [22], il n'est pas adapté au cas du PEEK. En effet, les droites théoriques ressemblent plus à des courbes telles que dans la Figure 1-5 (pour le modèle d'Avrami) [1]. Cette différence est probablement due à la présence d'un deuxième mécanisme plus lent et non pris en compte dans la théorie d'Ozawa (double mécanisme de cristallisation). Franbourg [23] dans ses travaux trouve un coefficient n égal à 3,8. Cette valeur est supérieure aux valeurs de n trouvées pour la cristallisation isotherme.

Les différents modèles qui ont été présentés dans cette partie ne constituent pas l'intégralité des modèles définissant les cinétiques de cristallisation. Supaphol par exemple dans ses travaux fait intervenir d'autres modèles comme Tobin, Malkin ou encore Urbanovici-Segal [24]. Ces modèles tentent d'être plus complets que le modèle d'Avrami en intégrant d'autres types de nucléation et de mécanismes de croissance. Cependant, les équations mathématiques mises en jeu sont souvent beaucoup plus complexes, pour des résultats finalement proches du modèle d'Avrami.

Pour finir sur cette étude bibliographique de la cristallisation du PEEK il est intéressant d'aborder la publication de Gao [25] qui fait une revue des résultats de cristallinité du PEEK

non chargé et non renforcé, et du PEEK renforcé de fibres de carbone en fonction des vitesses de refroidissement. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1-6.

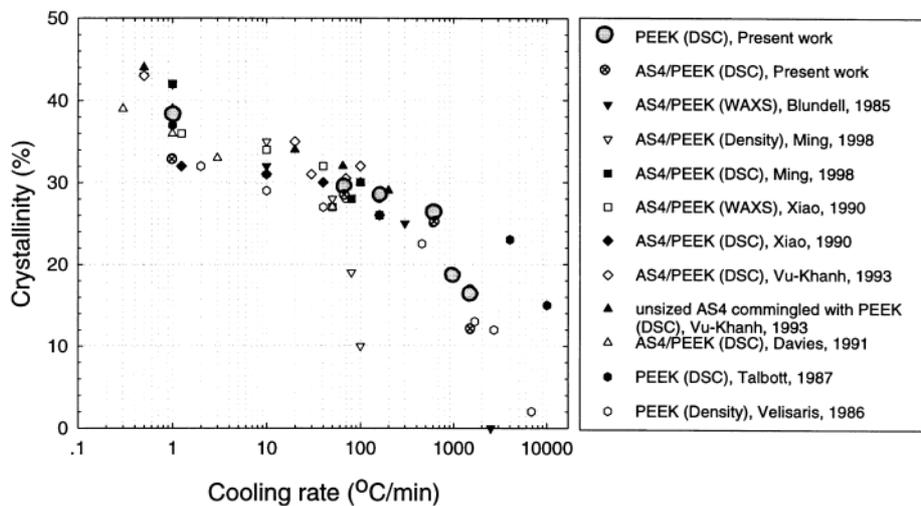


Figure 1-6: Influence du taux de cristallinité en fonction des vitesses de refroidissement des travaux de différents auteurs[25]

Il apparaît que le maximum de cristallinité est obtenu par Gao sur le PEEK pur avec un taux de cristallinité environ égal à 40% pour une vitesse de refroidissement de 1°C/min. D'après la Figure 1-6, pour les composites fibres de carbone AS4/PEEK, Vu-Khan montre dès 1993 que le taux de cristallinité peut atteindre 45%. Cette augmentation de cristallinité avec les fibres de carbone sera approfondie dans la partie 1.4.1. Pour le reste, il apparaît une nette diminution de cristallinité avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. En effet, le taux de cristallinité passe de 40% pour des vitesses de refroidissement très faibles ($\leq 1^\circ\text{C}/\text{min}$) à moins de 20% pour des vitesses très élevées ($> 1000^\circ\text{C}/\text{min}$).

1.1.3 Influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques

Cette partie s'intéresse à la problématique de la cristallinité par rapport aux propriétés mécaniques. En effet, il est important de savoir si un matériau plus ou moins cristallin va voir ses propriétés mécaniques chuter ou au contraire s'améliorer avec la cristallinité. Ainsi, C. Bas [26] a étudié les effets de la cristallisation sur le module de conservation E' et la tangente de l'angle de perte δ du PEEK. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1-7. Ces travaux font apparaître que le module E' du PEEK cristallin est légèrement supérieur à celui du PEEK amorphe. Cependant, la différence la plus importante est le décalage vers les hautes températures (+10°C) de la manifestation mécanique de la transition vitreuse, pour le PEEK cristallisé comparé au PEEK amorphe.

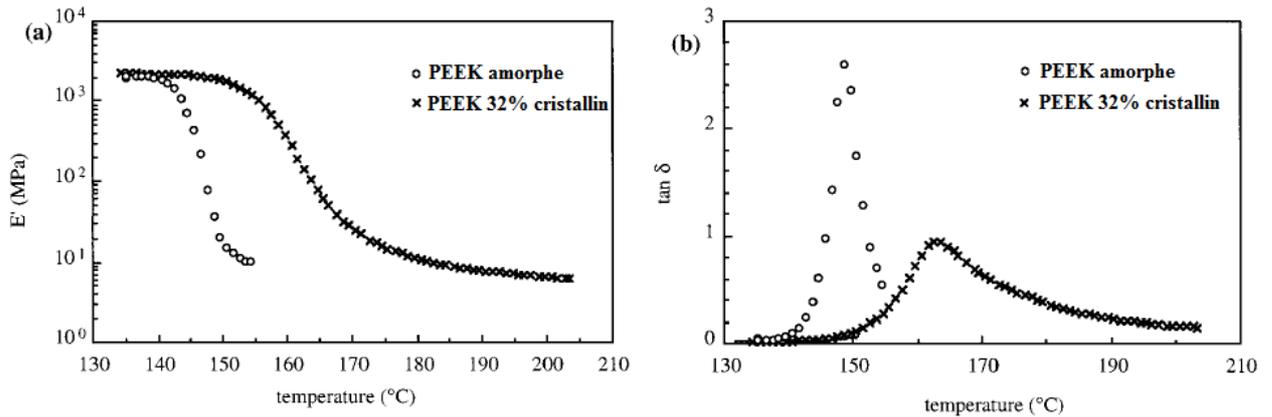


Figure 1-7 : Evolution du module E' et $\tan \delta$ pour du PEEK amorphe et du PEEK cristallisé à 32% [26]

En ce qui concerne le $\tan \delta$ une première transition β est observée vers -80°C (non représentée ici). Cependant, la transition la plus importante concerne la relaxation mécanique principale α (associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse) qui commence aux alentours de 140°C (Figure 1-7b)). Il apparaît un décalage du maximum du pic de 15°C entre les deux PEEK. En effet, celui-ci passe de 148°C pour le PEEK amorphe à 163°C pour le PEEK cristallin. De plus, le maximum du pic $\tan \delta$ est beaucoup plus faible pour le PEEK cristallin que pour l'amorphe, ce qui traduit d'un plus fort amortissement pour le PEEK amorphe.

Seferis [27], quant à lui, s'est intéressé à ces mêmes propriétés, mais à des taux de cristallinité différents compris entre 9 et 33%. Dans un premier temps, il réalise des essais d'Analyse Mécanique Dynamique (voir Chapitre 2 section 2.2.2) pour s'intéresser au module E' et à la tangente de l'angle de perte δ d'une matrice PEEK non renforcée, cristallisée à 9 et 26%. Par rapport au module E' , comme le montre la Figure 1-8, la première constatation est un léger décalage vers les hautes températures, de la manifestation de la transition vitreuse (relaxation α), pour le PEEK plus cristallin. De plus, la chute de module est beaucoup moins importante pour le PEEK cristallisé à 26%. Concernant la tangente de l'angle de perte δ , les résultats de cette étude corrént bien ceux de C. Bas. En effet, Seferis observe également une diminution de l'intensité du pic de $\tan \delta$ (relaxation mécanique principale) pour le PEEK plus cristallisé.

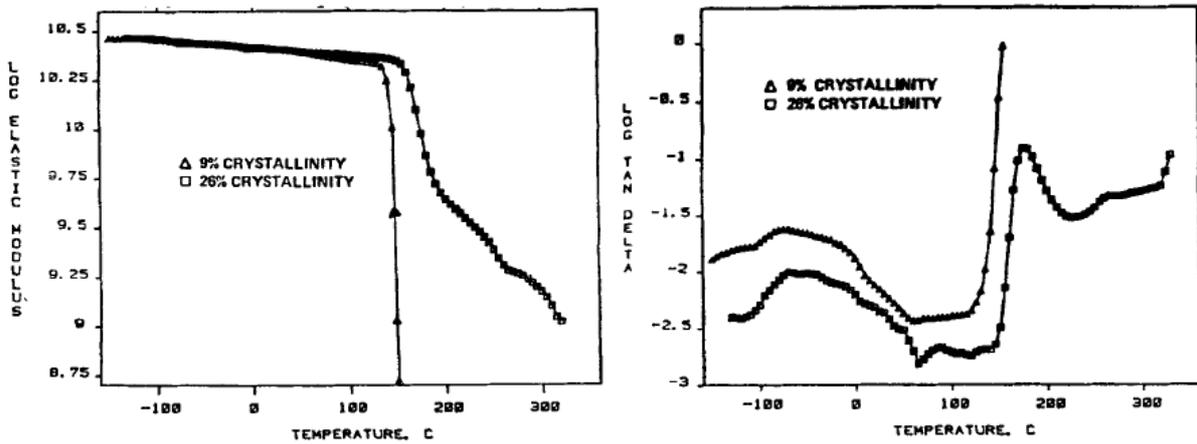


Figure 1-8: Evolution du module E' et $\tan \delta$ pour du PEEK cristallisé à 9 et 26% en fonction de la température [27]

Une autre façon d'étudier l'influence de la cristallinité du PEEK sur ses propriétés mécaniques est simplement de pratiquer des essais de traction sur des éprouvettes avec différents taux de cristallinité. Comme l'illustre la Figure 1-9 [27], l'augmentation de cristallinité se manifeste par un accroissement de la raideur du PEEK et donc de son module. La déformation du matériau se trouve également fortement changée puisque l'on passe d'une déformation à la rupture de près de 40% pour le PEEK cristallisé à 9%, à une déformation inférieure à 10% pour le PEEK cristallisé à 33%. Le taux de cristallinité induit donc – suivant que l'on passe d'un PEEK peu cristallin à un PEEK nettement plus cristallin – une modification du comportement qui passe de ductile ($X_{mc}=9\%$) à semi-fragile ($X_{mc}=33\%$) – Figure 1-9.

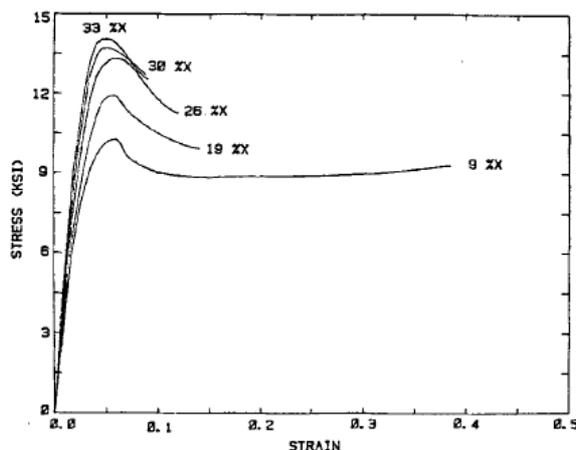


Figure 1-9: Courbes contraintes/déformations du PEEK pur à plusieurs taux de cristallinité [27]

Pour achever cette partie sur les liens entre la cristallinité et les propriétés mécaniques, il est intéressant d'apporter une attention particulière aux travaux de Lee en 1987 [28]. Celui-ci a travaillé sur du PEEK grade 150P. Il a dans un premier temps effectué des tests de traction

classiques sur des éprouvettes haltères de PEEK pur afin d'étudier le module élastique et la résistance à la rupture en traction en fonction de la cristallinité du polymère (Figure 1-10). Concernant le module d'Young, il apparaît que celui-ci augmente significativement avec la cristallinité jusqu'à environ 33% avant de rester quasiment constant malgré une cristallinité de 43%. Pour la contrainte à la rupture, le constat est le même. En effet, il y a peu d'augmentation de cette contrainte avec l'augmentation de la cristallinité.

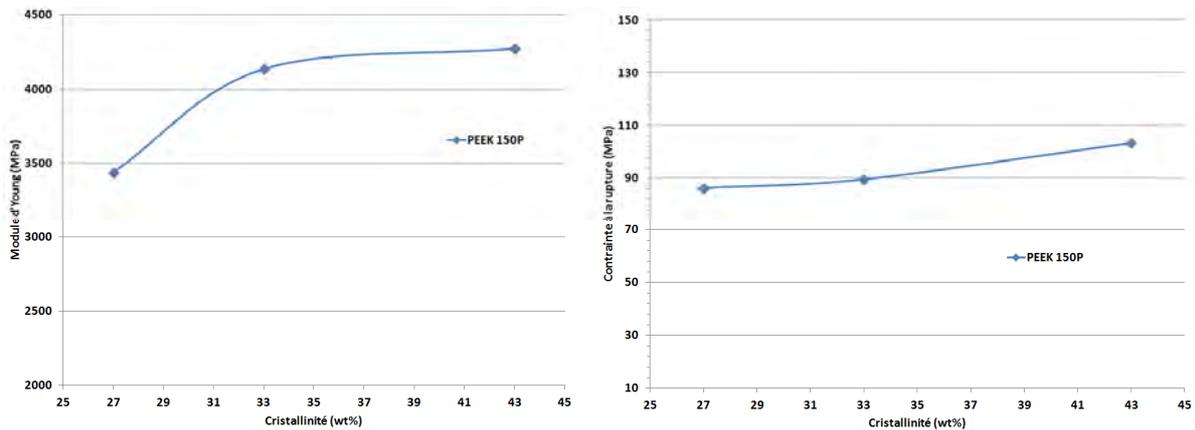


Figure 1-10: Courbes d'évolution du module d'Young et de la contrainte à la rupture du PEEK 150P en fonction de la cristallinité [28]

Dans un second temps, Lee s'est intéressé à la ténacité du PEEK en réalisant des essais de propagation de fissure en mode I. Pour rappel, il existe trois modes de propagations d'une fissure tels que les décrit la Figure 1-11.

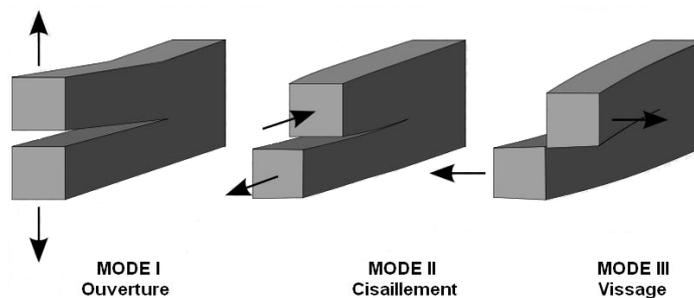


Figure 1-11: Les différents modes de propagation d'une fissure

Les résultats de ces essais sont présentés Figure 1-12. Force est de constater que la ténacité du PEEK 150P décroît fortement avec l'augmentation de la cristallinité. Les valeurs de ténacité sont même divisées par 2 puisque l'on passe de $5,5 \text{ Ksi}\sqrt{\text{in}}$ pour une cristallinité de 27% à $2,8 \text{ Ksi}\sqrt{\text{in}}$ pour 43%. Cependant, on peut remarquer la même tendance que précédemment (Figure 1-10), à savoir que les valeurs de K_{Ic} sont presque constantes entre 33 et 43% de cristallinité.

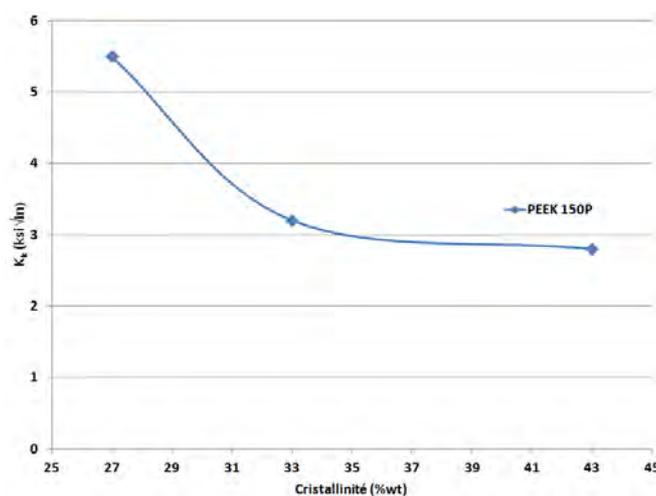


Figure 1-12: Courbe d'évolution de la ténacité du PEEK 150P en fonction du degré de cristallinité[28]

Tous ces travaux montrent d'une part que l'augmentation de la cristallinité améliore les propriétés mécaniques (rigidité et contrainte à la rupture) du polymère PEEK, mais d'autre part, qu'une matrice PEEK plus cristalline est moins tenace et donc plus sensible aux fissures qu'une matrice PEEK amorphe ou à faible taux de cristallinité.

Cependant, si l'on se réfère à la Figure 1-6, le taux de cristallinité pour des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 10°C/min n'évolue pratiquement pas. Or, les procédés de mise en œuvre utilisés dans notre étude (presse chauffante, autoclave) fonctionnent dans cette gamme de vitesses. Il ne devrait donc pas y avoir une influence marquée du taux de cristallinité sur les futures propriétés mécaniques du composite. Une analyse de cette cristallinité sera néanmoins présentée, dans le Chapitre 3 sections 3.2.4 et 3.2.5, de manière à confirmer cette hypothèse.

1.2 Les Nanotubes de carbone (NTC)

1.2.1 Généralités

➤ Structure

Avec les Fullerènes, les NTC sont une forme allotropique du carbone. La structure d'un NTC mono-paroi, ou en anglais Single Walled Carbon NanoTube (SWCNT), peut être assimilée à un feuillet de graphène replié sur lui-même avec un demi fullerène pour le fermer, comme le montre la Figure 1-13. Suivant la manière dont le feuillet est enroulé le NTC peut avoir plusieurs configurations de type zigzag, armchair ou chiral (Figure 1-13). Les NTC multi-parois, ou en anglais Multi Walled Carbon NanoTubes (MWCNTs), sont constitués de

plusieurs NTC mono-parois reliés entre eux par des liaisons de Van Der Waals. Il existe enfin des NTC à double paroi, ou en anglais Double Walled Carbon NanoTubes (DWCNTs), qui constituent une catégorie un peu particulière car difficile à mettre en œuvre. La difficulté réside dans le fait de maîtriser la croissance de NTC avec seulement deux parois. Notons que les équipes toulousaines du CIRIMAT maîtrisent depuis longtemps la production de nanotubes double-parois, notamment mis en œuvre à l'ICA, dans le cadre de la thèse d'Ihab El Sawi [29].

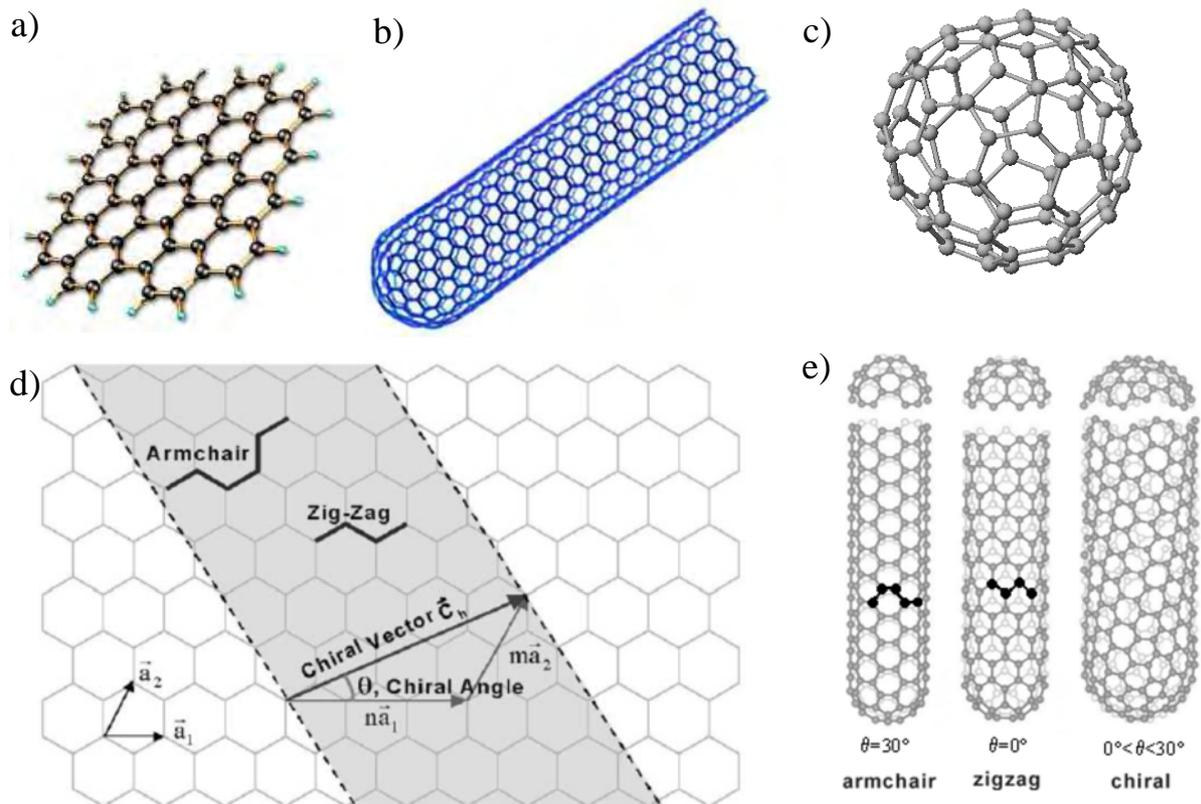


Figure 1-13: Représentation a) d'un feuillet de graphène; b) d'un NTC mono-paroi; c) d'un Fullerène; d) des paramètres géométriques d'un NTC et e) des différentes configurations de NTC

Même si plusieurs scientifiques font état des NTC dès les années 80 [30], leur structure a été réellement identifiée en 1991 par Sumio Iijima [31]. A partir de ce moment, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux NTC et ont commencé à mesurer l'étendue de leur grand potentiel, que ce soit au niveau des propriétés mécaniques [32, 33], électriques [34, 35] ou thermiques [34, 36, 37]. Par ailleurs, l'amélioration de la qualité des NTC, ainsi que l'augmentation du rendement de leur production ont fait l'objet de nombreuses publications [38-40].

Aujourd'hui plusieurs entreprises européennes produisent et commercialisent les NTC : ARKEMA, BAYER, NANOCYL, FUTURE CARBON..., avec des capacités de production

sans commune mesure avec celles dont disposent la plupart des équipes strictement universitaires.

➤ *Synthèse*

Il existe plusieurs voies de synthèse pour les NTC. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories suivant la source de carbone et la gamme de température utilisées. La première catégorie consiste à utiliser la sublimation du carbone et donc à travailler à de très hautes températures.

Dans cette catégorie, la première méthode, celle utilisée par Iijima [31, 41], est l'ablation par arc électrique. Cette méthode consiste à créer un arc électrique entre deux électrodes de graphite. Ensuite, l'anode se sublime pour former un plasma. Ce plasma se condense et les NTC se forment sur la cathode.

La seconde méthode consiste à produire des NTC par ablation laser [42]. Une cible en graphite est sublimée par une source laser. Le carbone vaporisé est entraîné par un flux de gaz inerte et les NTC se forment par condensation sur un collecteur.

Enfin, il est possible d'utiliser des fours solaires de manière à concentrer l'énergie solaire sur du graphite et ainsi atteindre sa température de vaporisation [43, 44].

Toutes ces méthodes mettent en œuvre le principe de vaporisation/condensation et ne nécessitent pas forcément un catalyseur métallique. Cependant, toutes ces méthodes sont adaptées pour la production de faibles quantités de NTC avec un rendement en général inférieur à 75%, et présentent une forte proportion de sous produits, même si les NTC ne présentent que très peu de défauts structuraux.

La méthode la plus répandue de nos jours est la synthèse de NTC à partir d'une source de carbone sous forme de gaz (tel que C_2H_2 , CH_4 ...). Cette méthode est le dépôt chimique en phase vapeur ou CVD en anglais pour Chemical Vapor Deposition [45-49]. Elle consiste à ajouter un précurseur (soit métallique tel que le ferrocène, ou un catalyseur prédéposé sous forme de films minces puis mis en gouttes) à la source de carbone. La solution est alors transportée par un gaz inerte (Argon en général) jusqu'à un four dont les températures sont comprises entre 600 et 1100°C. Les NTC croissent ainsi sur une plaque de silicium ou de verre. Ce sont majoritairement des NTC multi-parois (MWCNTs). Une fois les NTC produits, ceux-ci contiennent encore de nombreuses impuretés dues aux particules métalliques de

départ. Une opération de « rinçage » (la plupart du temps à l'acide) est donc nécessaire afin de récupérer des NTC les plus purs possibles. Récemment, plusieurs techniques dont le dépôt en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) permettent la croissance verticale de NTC bien alignés [50, 51].

Cette méthode a le grand avantage d'être peu onéreuse et de pouvoir produire de grandes quantités de NTC avec un rendement supérieur à 75%. Il faut cependant ajuster les paramètres lorsque l'on souhaite produire principalement des SWCNTs ou DWCNTs.

Comme nous le verrons dans la section 2.1.4 du Chapitre 2, c'est cette méthode qui est utilisée pour produire les NTC industriels utilisés dans notre étude.

1.2.2 Fonctionnalisation des NTC

La fonctionnalisation des NTC consiste en une modification chimique de la surface des NTC de manière à améliorer l'interface matrice/NTC. En effet, quelle que soit la mise en œuvre (voie solvant ou phase fondue) effectuée pour mélanger les NTC au polymère, ceux-ci ont tendance à former des agrégats dus aux fortes interactions de Van der Waals entre les NTC. Des travaux ont donc porté sur les différentes manières de fonctionnaliser les NTC. Le terme de « fonctionnalisation » englobe plusieurs méthodes. Il est important de distinguer la fonctionnalisation covalente, telle que la modification chimique de la surface des NTC mais aussi la polymérisation in-situ et le greffage de polymère à la surface des NTC, de la fonctionnalisation non covalente avec l'emploi notamment de molécules amphiphiles (agents dispersants).

➤ *Modification chimique des NTC*

Cette modification chimique consiste à créer des groupements fonctionnels à la surface des NTC de manière à améliorer l'affinité des NTC avec la matrice polymère [52-54]. La méthode la plus courante est d'effectuer un traitement acide qui oxyde les NTC et provoque la formation de groupements carboxyliques (-COOH) et hydroxyles (-OH). Ces groupements apparaissent préférentiellement aux extrémités des NTC (à cause de leur courbure) ainsi qu'aux endroits présentant des défauts. La Figure 1-14 illustre les mécanismes associés à cette fonctionnalisation.

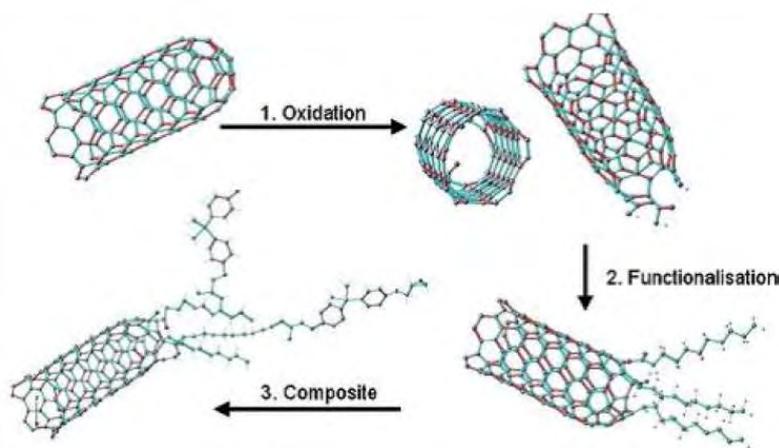


Figure 1-14: Schéma de fonctionnalisation de NTC mono-parois par oxydation

Parmi les études utilisant cette méthode de fonctionnalisation, les travaux de Garg [55] ont mis en évidence que l'emploi de cette fonctionnalisation avait des conséquences négatives sur les propriétés mécaniques des NTC. En effet, une chute de 15% des propriétés mécaniques (Résistance mécanique) est observée. Il ne faut cependant pas généraliser ces résultats car cela ne concerne que les NTC seuls. Gojny [53] par exemple, n'observe pas ou peu d'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés mécaniques d'un nanocomposite à matrice époxy chargé de DWCNTs. En effet, celui-ci trouve des valeurs de modules d'Young de 3,4 et 3,5 GPa respectivement pour le nanocomposite avec les DWCNTs et pour le nanocomposite avec les DWCNTs fonctionnalisés. De même, les valeurs de déformation à la rupture sont égales à 7,25% et 7,65% respectivement pour les échantillons chargés avec les DWCNTs et les DWCNTs fonctionnalisés.

➤ *Molécules amphiphiles et compatibilisants*

Une alternative à la modification chimique des NTC consiste à utiliser des agents dispersants ou tensio-actifs. Ces molécules sont dites amphiphiles car elles possèdent à la fois un groupement hydrophile et un groupement hydrophobe. Les molécules amphiphiles aident à la dispersion des NTC dans les matrices thermodurcissables [29].

L'utilisation d'un compatibilisant est fréquente pour des mélanges NTC/polymères thermoplastiques [56]. Certains polymères présentent des affinités avec les NTC comme par exemple le PEI [57]. Le mélange avec le polymère final se fait par voie fondue (en général dans une extrudeuse). Les effets des compatibilisants sur les propriétés du composite seront plus longuement développés dans la partie 1.3.

➤ *Polymérisation in-situ et greffage*

La polymérisation in-situ consiste à mélanger les NTC avec un monomère. Il est en effet plus facile de disperser les NTC dans un monomère très fluide, que dans un polymère de forte viscosité à l'état fondu (cas des thermoplastiques). La polymérisation est ensuite réalisée et permet de garder une bonne dispersion des NTC. De plus, la croissance des chaînes polymères entre les NTC permet de désenchevêtrer un maximum de nanotubes et ainsi limiter le nombre d'agrégats. Cette technique a été largement étudiée ces dernières années notamment sur des polymères thermoplastiques [58-60]. Jia par exemple, a travaillé sur la polymérisation in situ avec du PMMA. Celui-ci propose d'améliorer le procédé de polymérisation in-situ en laissant le PMMA polymériser pendant 75 min avant d'ajouter les NTC. Il s'avère que les propriétés mécaniques du composite ayant subi cette polymérisation augmentent très fortement ($\approx 300\%$ pour la résistance à la traction pour un même taux de NTC) comparées au procédé de fabrication classique de polymérisation in-situ décrit en début de section. On parle de greffage lorsque les liaisons NTC/polymères sont covalentes [61-63].

1.2.3 Phénomène de percolation électrique

Plusieurs mobiles gouvernent l'utilisation et l'introduction de nanotubes de carbone dans les matrices polymère. La littérature montre que les NTC sont introduits pour :

- i) modifier les propriétés électriques et rendre les polymères conducteurs [64-67]
- ii) accroître la conductivité thermique des polymères [68-70]
- iii) améliorer les propriétés mécaniques [57, 66, 71]

Intéressons-nous — c'est l'objectif industriel du projet INMAT— à la conductivité électrique.

Le concept de percolation a été introduit pour la première fois par S.R. Broadbent et J.M. Hammersley en 1957 [72] comme étant le modèle dual de celui de la diffusion. En effet, le modèle de diffusion propose d'étudier le mouvement aléatoire d'un fluide dans un milieu déterministe. Le modèle de percolation est justement l'inverse, c'est-à-dire, qu'il se définit par le mouvement déterministe d'un fluide dans un milieu à la structure aléatoire.

Il existe deux types de percolation, la percolation par site ou la percolation par lien. Comme le montre la Figure 1-15, pour la percolation par site, deux sommets sont connectés s'ils sont

adjacents alors que pour la percolation par lien, deux arêtes sont connectées si elles ont un sommet en commun.

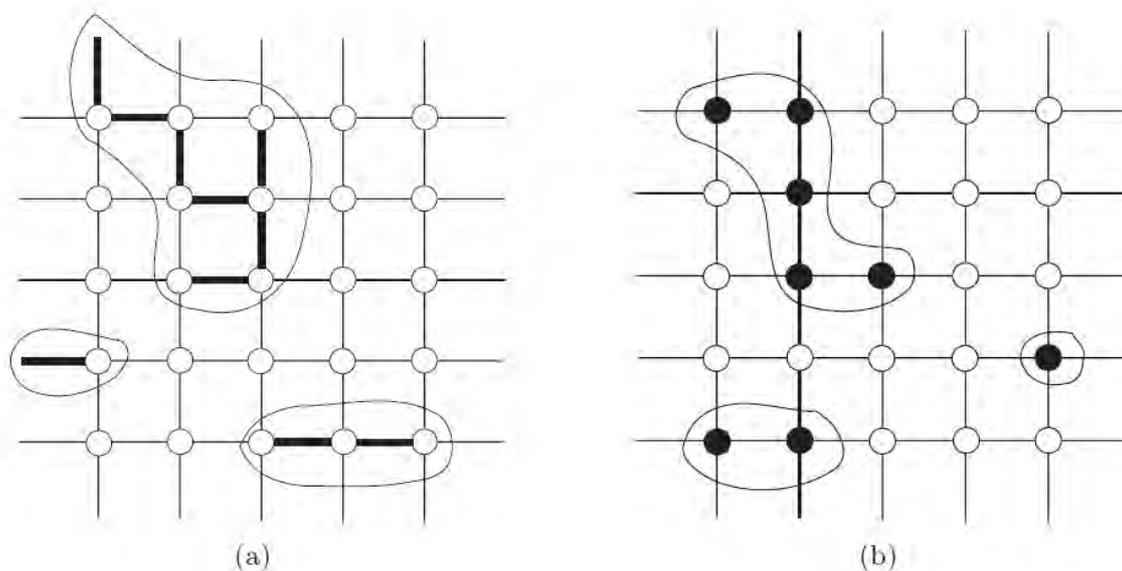


Figure 1-15: Phénomène de percolation (a) par liens et (b) par sites

Ainsi, on considère la probabilité p de sites (ou liens) actifs dans un réseau et $q = 1 - p$ la probabilité de sites inactifs. Si p augmente il apparait des amas de sites (ou liens) isolés au milieu du réseau. Le seuil de percolation p_c se définit comme la concentration p qu'il faut atteindre pour créer un amas (dit « infini ») qui traverse tout le réseau. En clair, pour tout $p > p_c$ une chaîne s'étend d'un côté à l'autre du système alors que pour $p < p_c$ il n'existe pas de « chemin » de ce type.

Dans le cas de la conductivité électrique de matériaux composites (à matrice isolante), cette théorie permet de décrire le passage de l'état isolant à un état semi-conducteur ou conducteur du matériau, pour une fraction volumique critique de charges conductrices ϕ_c . Cette transition est bien décrite par la Figure 1-16 ci-dessous. Dans ses travaux de thèse, Ihab El Sawi rappelle que d'après C. Menguy [73] une conductivité électrique (σ) supérieure à 1.10^{-6} S/cm est nécessaire pour qu'un matériau soit en mesure de dissiper des charges électrostatiques [29].

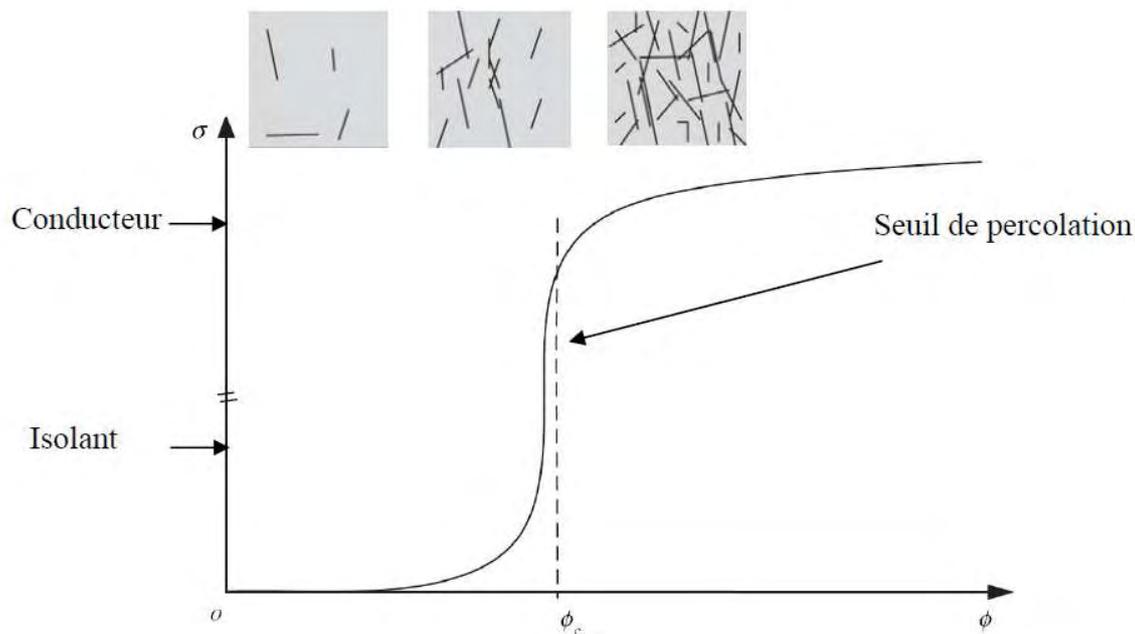


Figure 1-16: Schéma décrivant le phénomène de percolation électrique d'un composite en fonction du taux de charges [29]

A l'approche du seuil de percolation la conductivité électrique suit une loi puissance de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (\varphi - \varphi_c)^t \quad \text{éq(1.7)}$$

Cette équation représente la forme de courbe de la conductivité en fonction de la fraction de charges conductrices (dans notre cas les NTC). φ_c représente la fraction volumique critique (seuil de percolation) et φ la fraction volumique de charges dans le matériau. La conductivité σ_0 est considérée comme la valeur de la phase conductrice. Enfin, t est un exposant critique qui dépend de la dimensionnalité du système. Celui-ci est souvent compris entre 1,6 et 2 pour des réseaux en 3D et > 2 pour des systèmes anisotropes[74].

Le seuil de percolation φ_c est fonction de la dispersion, du facteur de forme des charges (ici NTC) ainsi que du type de NTC dans la matrice polymère. On trouve ainsi dans la littérature des valeurs de seuils de percolation très diverses pour un composite PEEK/NTC. La Figure 1-17 illustre parfaitement ces divergences. En effet, dans le premier cas (Figure 1-17 a)), Tishkova [74] détermine un seuil de percolation de 0,25wt% pour un composite PEEK chargé de NTC à double parois (DWCNT). Dans le second cas, (Figure 1-17 b)) Bangarasumpath [64] trouve $\varphi_c = 1,3\text{wt}\%$ pour un composite PEEK chargé avec des NTC à multi-parois (MWCNT).

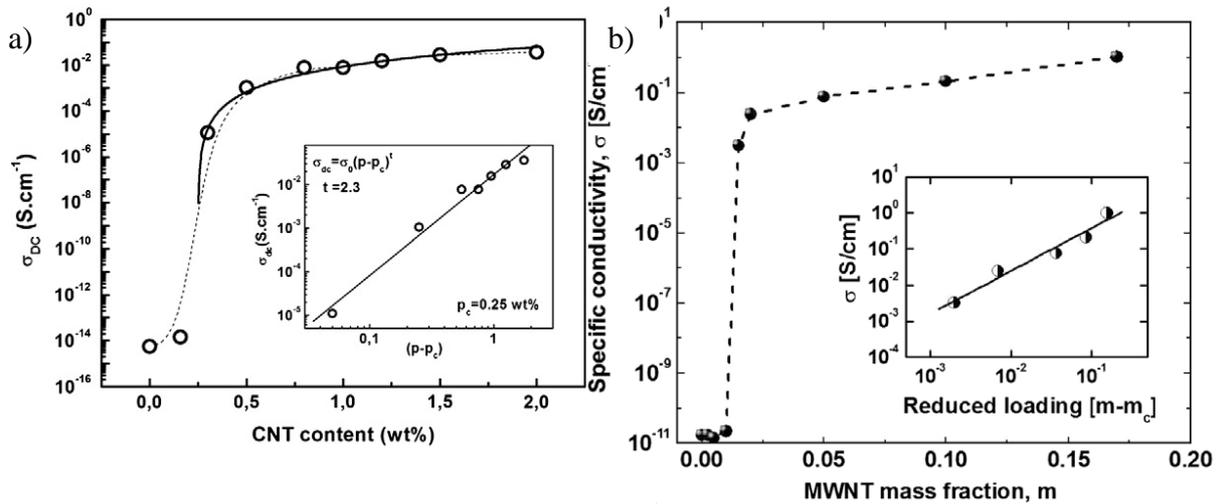


Figure 1-17: Courbes de percolation électrique pour du PEEK chargé avec a) des DWCNT [74] et b) des MWCNT [64]

Dans le cas de notre étude, la détermination du seuil de percolation électrique dans la matrice PEEK est assurée par le CIRIMAT. L'utilisation de MWCNT de la société Arkema permet de s'attendre à des valeurs de percolation proche des travaux de Bangarasumpath.

1.3 Nanocomposite PEEK/NTC

Comme le décrit très bien l'histogramme de la Figure 1-1, le nombre de travaux concernant les nanocomposites PEEK/NTC est très restreint. Nous tâchons dans cette partie de décrire ces différentes études. Dans un premier temps, nous aborderons des généralités sur ce nanocomposite et les procédés de mise en œuvre, puis dans un second temps, les différentes propriétés thermiques, mécaniques et électriques de ce nanocomposite à matrice thermoplastique et nanotubes de carbone.

1.3.1 Généralités

Les nanocomposites PEEK/NTC rencontrés dans les travaux de la littérature sont produits suivant différents procédés de mise en œuvre.

Li Song [75], par exemple, propose d'utiliser une presse chauffante pour réaliser le nanocomposite PEEK/NTC. Pour cela, des tapis de NTC, d'une épaisseur d'environ 10 μ m et obtenus par CVD, sont utilisés avec des films de PEEK pur. Les NTC sont orientés de manière aléatoire sur le substrat sur lequel ils ont été créés. Le tapis de NTC est ainsi placé entre deux films de PEEK pur, d'épaisseur moyenne 50 μ m. Le tout est mis dans la presse chauffante et compressé pendant 10 minutes à 375°C sous une pression de 10kN. Finalement,

comme en atteste la Figure 1-18, le nanocomposite PEEK/NTC est obtenu sur une épaisseur de 10 μ m.

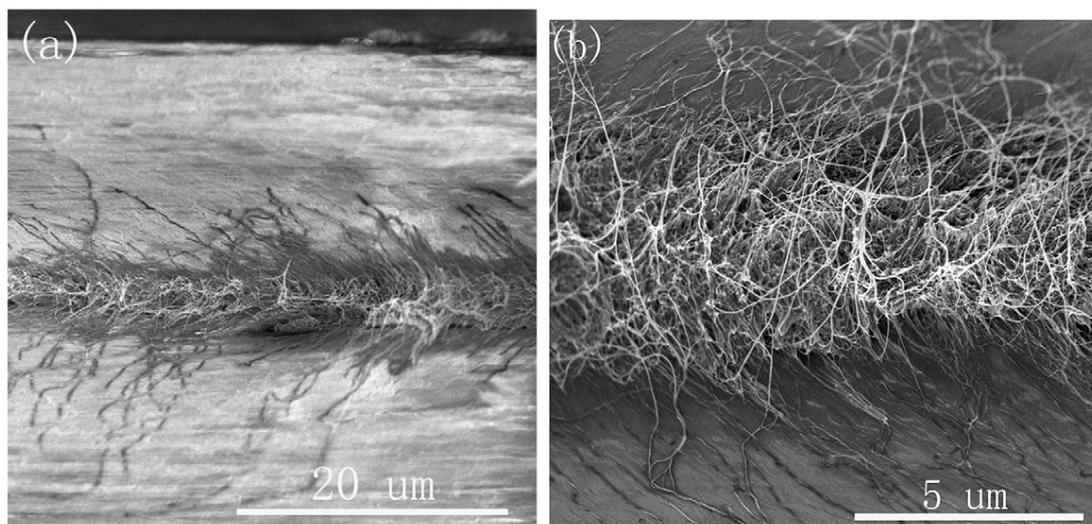


Figure 1-18: Clichés MEB du composite sandwich PEEK/SWNTC a) à faible grossissement et b) à moyen grossissement [52]

Avec ce procédé de fabrication le nanocomposite a vu son module d'Young augmenter de près de 40% et sa contrainte à la rupture de 4% par rapport au PEEK pur. Cependant, Song s'est aperçu que plus il rajoutait des feuillets de NTC plus le nanocomposite voyait ses propriétés mécaniques diminuer. Song attribue cette chute des propriétés mécaniques à la présence de bulles d'air dans le nanocomposite à plusieurs feuillets de NTC. Cependant, aucune image MEB n'est présentée et Song signale que le procédé de fabrication est en cours d'optimisation.

Une autre méthode consiste à utiliser des mixeurs hautes températures afin de mélanger le PEEK et les NTC. Jian Li et Ganesh Chandra Nayak [69, 76] utilisent ce procédé avant de compresser le mélange dans une presse chauffante pour obtenir les nanocomposites PEEK/NTC. Ce procédé n'est cependant pas transposable à une échelle industrielle.

La méthode la plus employée pour disperser des NTC dans du PEEK reste l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis [64, 67, 71, 77-81]. C'est cette méthode qui est utilisée pour les mélanges PEEK/NTC lors de notre étude. La plupart du temps, un mélange maître (masterbatch en anglais) est extrudé. Celui-ci se fait en général avec un fort taux massique de NTC que l'on viendra « diluer » ultérieurement (toujours par extrusion) pour obtenir les plus faibles taux de NTC.

Par exemple, Bangarusampath extrude un mélange de PEEK chargé à 17% wt de NTC avant de le « diluer » par des nouvelles extrusions, pour obtenir des mélanges de PEEK/NTC chargés à 0,25 ; 0,5 ; 1 et 1,5wt%. De manière à réussir à extruder le mélange PEEK/NTC il est important de bien connaître la viscosité de ce mélange. Bangarusampath [82] aborde cette problématique. La première constatation qu'il dresse est que la présence des NTC provoque une forte augmentation de la viscosité complexe du matériau. Comme le montre la Figure 1-19, le nanocomposite PEEK/MWNTC garde un comportement newtonien pour des concentrations faibles en NTC (<1wt%). Au-delà, la viscosité complexe augmente très fortement et prend jusqu'à six décades à basses fréquences pour les plus hauts taux de NTC (17wt%) par rapport au PEEK pur.

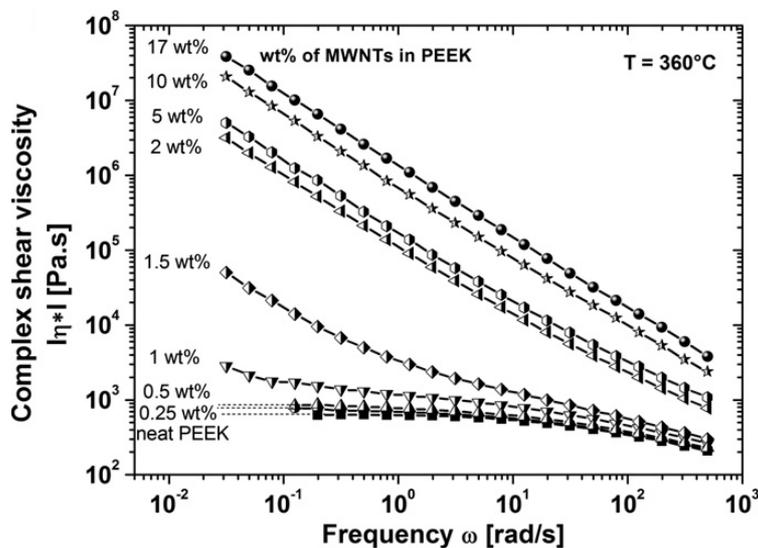


Figure 1-19: Viscosité complexe η^* du nanocomposite PEEK/MWNTC en fonction de la fréquence à 360°C [82]

Ce même auteur [82] s'est également intéressé à l'étude de la viscosité complexe en fonction de la température. Les éléments, rapportés sur la Figure 1-20, montrent que la variation de viscosité (à 1rad/s) liée à la cristallisation du PEEK devient de moins en moins marquée, au fur et à mesure que le taux massique de NTC augmente. Il est à noter que le début de cristallisation subit un décalage de 5°C avec l'ajout des NTC par rapport au PEEK pur. Ce phénomène qui est observable dès 0,25% en masse de NTC dans le PEEK peut être assimilé à un effet nucléant des NTC. Sandler qui étudie un composite PEEK chargé de nanofibres de carbone [80] s'intéresse à cet effet en réalisant une analyse DSC sur les échantillons. Or, contrairement à ce qu'il attendait, peu de différences sont observées entre le PEEK pur et le PEEK chargé de nanofibres de carbone. Sandler attribue cette différence de comportement à

la taille des nanofibres. En effet, les NTC ont un facteur de forme beaucoup plus important qui accentue le phénomène de transcrystallinité par rapport aux nanofibres.

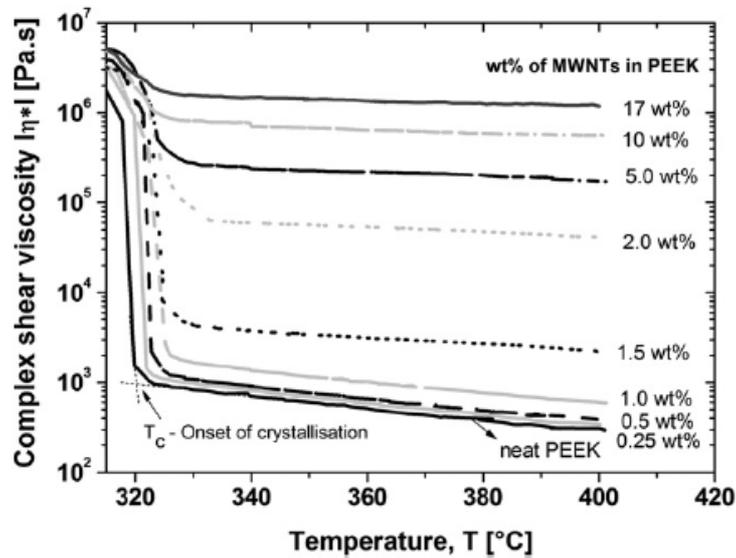


Figure 1-20: Viscosité complexe η^* du nanocomposite PEEK/MWNTC en fonction de la température à une fréquence de 1 rad/s [82]

Pour finir avec l'analyse de la viscosité en fonction de la température, il est à noter que plus le taux de NTC est important, moins la température n'a d'influence sur l'évolution de cette viscosité (Figure 1-20). Dans notre étude, l'analyse de l'influence des NTC sur la viscosité du PEEK sera plus largement développée dans le Chapitre 3 section 3.2.1 et reprendra plusieurs résultats des travaux de Matthieu Guehenec [83] réalisés au sein de l'IPREM, dans le cadre du projet INMAT.

Concernant le rôle des NTC comme agent nucléant, nous n'avons pas rencontré dans la littérature publique d'autres résultats sur le PEEK. Nous avons donc élargi le périmètre des matrices thermoplastiques afin de savoir si des auteurs avaient étudié cet effet. Zhang et al [84] ont mis en évidence un phénomène de transcrystallinité du polymère avec la présence des NTC. Cette étude concerne le thermoplastique polypropylène PH835 commercialisé par Basell, dont la température de fusion est de 165°C. Cependant, ces résultats peuvent être transposables au PEEK. Le PP est chargé à 0,5 et 1 wt % de NTC. Ces NTC produits par CVD présentent une longueur de l'ordre de 1 μ m et sont donc plus assimilables à des fibres de NTC. Les clichés de la Figure 1-21 réalisés au microscope optique montrent parfaitement les deux types de cristallisation. En effet, ces images réalisées à 125°C mettent en lumière des lamelles cristallines de PP orientées autour du NTC. Loin du NTC, les sphérolites apparaissent. Lorsqu'il y a deux NTC rapprochés, la zone entre eux-ci est essentiellement

constituée de lamelles cristallines qui croissent de manière normale par rapport à l'axe des fibres de NTC.

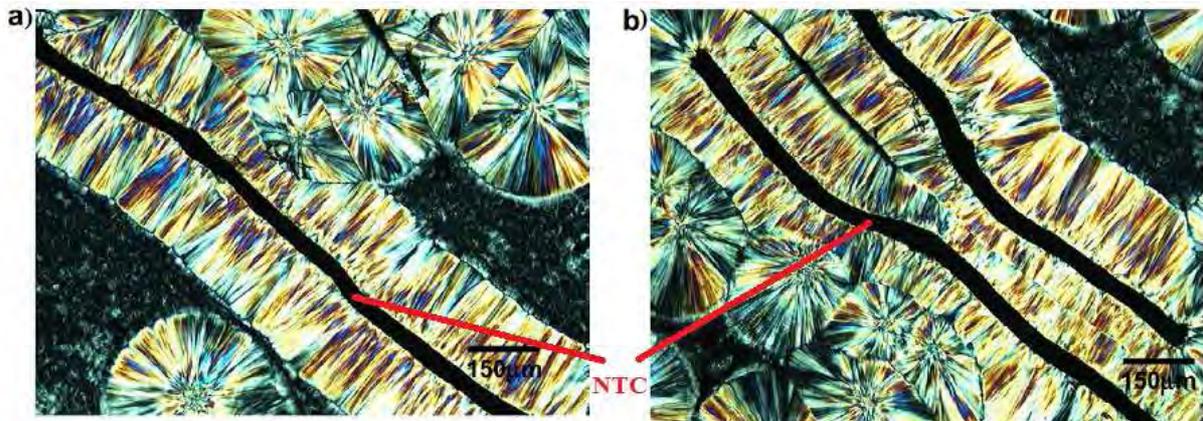


Figure 1-21: Micrographies du phénomène de transcrystallinité autour a) d'une fibre de NTC et b) de deux fibres de NTC à 125°C [84]

Les clichés de la Figure 1-22 permettent également de se rendre compte que la nucléation du polypropylène commence dans un premier temps, à la surface des fibres de NTC. Cette transcrystallinité croît de manière uniforme ce qui montre la forte capacité nucléante des NTC. Il faut attendre 1 minute pour voir apparaître les sphérolites au sein de la matrice. A partir de ce moment, la croissance transcrystalline est gênée par l'empiètement des sphérolites qui croissent à côté.

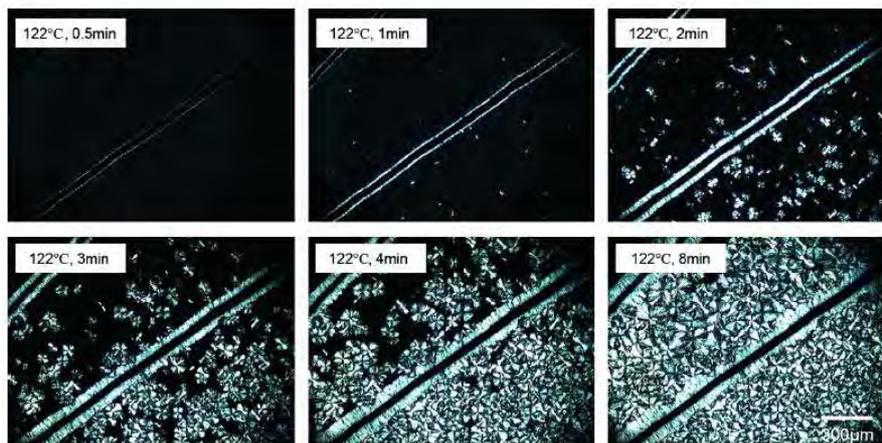


Figure 1-22 : Micrographies de la cristallisation du PP autour des NTC en fonction du temps à 122°C [84]

Comme nous avons déjà pu le dire précédemment, les NTC présentent des propriétés très attractives du point de vue thermique, mécanique et électrique. Ce sont les travaux portant sur ces différents sujets que nous allons maintenant aborder dans les sections 1.3.2 ; 1.3.3 et 1.3.4.

1.3.2 Propriétés thermiques

Les NTC sont par leur nature, très conducteurs thermiquement. Cependant les valeurs de conductivités thermiques associées aux NTC divergent fortement entre les auteurs. Ces divergences peuvent être dues à l'influence de nombreux paramètres. Jianwei Che [70] par exemple, a montré l'influence de la longueur des NTC, de la présence de défauts sur les valeurs de conductivité. Il obtient ainsi des valeurs de conductivité thermique comprises entre 600 et 3000 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Mis à part ces divergences au niveau des valeurs de conductivité λ , le comportement thermique des polymères chargés en NTC reste semblable.

Les NTC ont par exemple un effet sur la température de dégradation du PEEK. En effet, d'après les résultats d'analyses thermogravimétriques, réalisées sous air, de Ganesh Chandra Nayak [69], le fait d'incorporer des NTC dans le PEEK décale le début de la température de dégradation vers les hautes températures. Avec seulement 1wt% de NTC cette température de dégradation passe de 385 à 420°C.

Comme déjà précisé précédemment, les nanocomposites PEEK/NTC sont particulièrement difficiles à mettre en œuvre et la dispersion des NTC dans la matrice est rendue très difficile de par la viscosité très élevée du mélange. De manière à améliorer cette mise en œuvre, il est possible d'utiliser des agents compatibilisants. Diez Pascual et al [57, 65, 66, 68] s'est intéressée à cette problématique en utilisant différents agents compatibilisants tels que le PEI (Polyetherimide), le PSF (Poly bisphenol-A-ether sulfone) et le PEES (Poly1-4-phenylene ether-ether sulfone). Les NTC sont donc mélangés en solution avec les agents compatibilisants et mis dans un bain à ultrasons (sonication) pendant 5 minutes. Toutes les solutions sont ensuite traitées avec un appareil à ultrason pendant 60 minutes. Après une opération de filtration, les NTC entourés de polymère compatibilisant sont mélangés mécaniquement avec le PEEK en extrudeuse à 380°C avec une vitesse de cisaillement de 150 tr/min.

Par rapport à la dégradation thermique du nanocomposite PEEK/NTC élaboré avec polymère compatibilisant, les mêmes résultats que précédemment [69], sont obtenus. C'est-à-dire que la température initiale de dégradation subit un décalage vers les hautes températures de plus de 20°C dès que l'on a introduit 0,1wt% de NTC. Cependant, comme le montre la Figure 1-23, la dégradation du composite dépend fortement de l'environnement auquel il est soumis. En effet, lorsque l'on travaille sous atmosphère inerte, tous les échantillons présentent une première dégradation rapide jusqu'à 650°C mais avec un résidu massique avoisinant les 60 wt%. Au

contraire, sous air, cette dégradation s'effectue en deux étapes avec une seconde étape beaucoup plus étalée, qui commence avec un résidu de 65% pour finir, à 650°C, avec une dégradation totale du nanocomposite. En résumé, retenons que dans tous les cas, l'incorporation de NTC dans la matrice retarde la dégradation de la matrice PEEK.

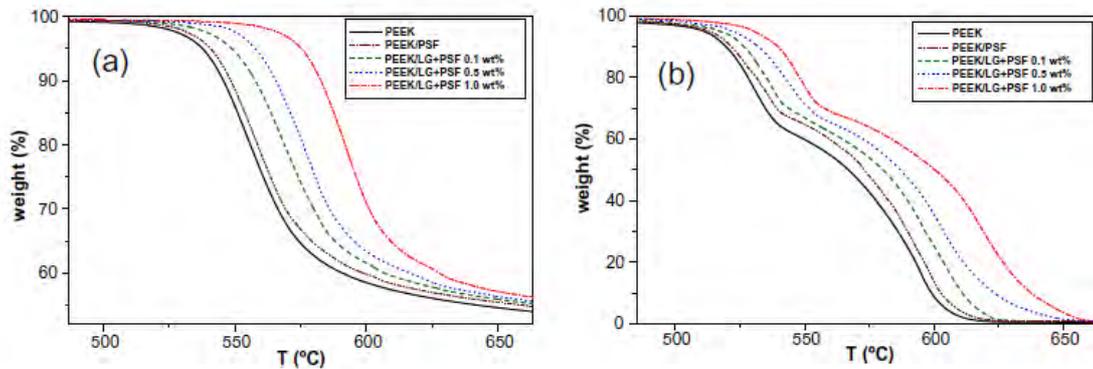


Figure 1-23: Courbes d'ATG des nanocomposites PEEK/NTC/compatibilisants a) sous atmosphère inerte et b) sous atmosphère oxydante [68]

Diez-Pascual dans sa démarche de sélection d'agents compatibilisants montre que la meilleure stabilité thermique est obtenue avec du PEEK chargé à 1wt% et du PSF. En effet, l'influence du PSF sur la température de dégradation a été déterminée [68] et montre un décalage de plus de 5°C pour les faibles taux (<1 wt%), et de plus de 20°C pour les plus forts taux (>1 wt%), entre le nanocomposite PEEK/NTC et le même nanocomposite avec le PSF comme compatibilisant. L'ajout d'un compatibilisant peut donc s'avérer très efficace pour la dispersion des NTC et permet en plus de retarder la dégradation du matériau.

Ce résultat est nuancé par ceux relatifs à la conductivité thermique de ces différents nanocomposites. La Figure 1-24 illustre parfaitement le fait que le nanocomposite comprenant des agents compatibilisants présente une conductivité plus faible que le nanocomposite PEEK/NTC.

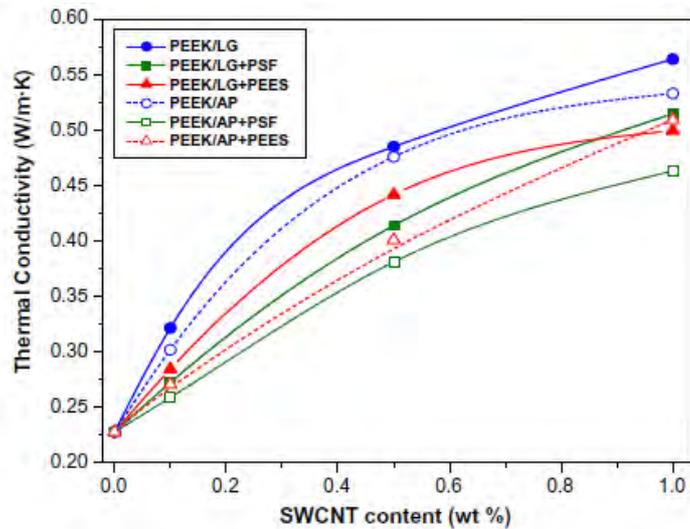


Figure 1-24: Effet des NTC (LG et AP) et des agents compatibilisants (PSF et PEES) sur la conductivité thermique [66]

Cette diminution peut être expliquée par le fait que l'agent compatibilisant entourant les NTC empêche les contacts directs entre les NTC, et augmente la résistance thermique de l'interface entre les nanotubes.

1.3.3 Propriétés électriques

Les mêmes auteurs (équipe d'A.M. Diez-Pascual à Saragosse) se sont intéressés aux propriétés électriques des nanocomposites PEEK/NTC. Le comportement général des propriétés électriques avec l'ajout de NTC dans la matrice PEEK est relativement identique selon les auteurs. Cependant, les taux de NTC nécessaires à la percolation électrique et les valeurs de conductivités électriques obtenues pour de tels nanocomposites diffèrent selon les publications [64, 66, 67].

Comme nous le verrons dans le Tableau 1-1 la plupart des thermodurcissables et certains thermoplastiques présentent des seuils de percolation électriques très bas $< 0,1\text{wt}\%$ [85, 86]. Ce n'est pas le cas des nanocomposites PEEK/NTC dont le seuil de percolation serait plutôt entre 0,5 et 5wt% selon les auteurs [64, 66, 67]. Cette différence peut s'expliquer en partie par l'importante viscosité du PEEK et donc la nécessité de cisailer fortement la matière en voie fondue, afin de bien disperser les NTC dans la matrice, et d'empêcher les agrégats.

Les résultats les plus intéressants qui seront présentés dans cette partie concernent l'influence de la température, de la concentration des NTC, et de la présence ou non d'un agent compatibilisant, sur la conductivité électrique.

➤ *Influence de la température*

Dans ses travaux, Mohiuddin [67, 87] a montré que la conductivité électrique de nanocomposites PEEK/NTC augmentait avec la température. Ces essais ont été menés de l'ambiante à 140°C (proche de la T_g) pour des taux de MWNTC allant de 8 à 10wt%. Il est à signaler que ce composite est obtenu par extrusion bi-vis et que le seuil de percolation électrique se situe aux alentours de 3,5wt%. Les échantillons de type films minces sont ensuite obtenus en comprimant des granulés PEEK/NTC (issus de l'extrusion) entre les plateaux d'une presse, avec un effort de 10 tonnes appliqué pendant 15 minutes à 340°C. La résistance du matériau est mesurée à l'aide d'un multimètre Agilent (modèle 4339B). Les mesures de conductivité électrique sont obtenues par la relation :

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad \text{éq(1.8)}$$

Avec σ la conductivité électrique (en S/cm), L la longueur effective (en cm), S la section de l'échantillon (en cm²) et R la résistance (en Ω).

Comme le montre la Figure 1-26, l'échantillon de PEEK chargé à 10wt% de NTC voit sa conductivité électrique passer respectivement, de 1.10^{-5} S/cm à 20°C, à 7.10^{-5} S/cm à 140°C. Avec l'élévation de la température, la mobilité des électrons s'accroît ce qui provoque cette augmentation de conductivité. Cependant, cette élévation de température entraîne une déformation du réseau de NTC qui peut faire diminuer la conductivité, si la distance entre les NTC devient trop grande. La conductivité électrique du composite dépend donc de ces deux phénomènes opposés. La Figure 1-25 présente l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la température.

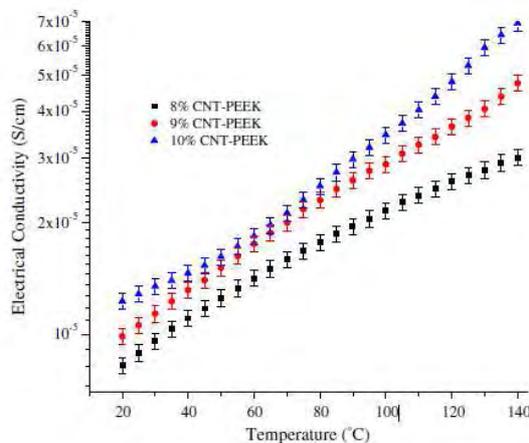


Figure 1-25 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température

L'échantillon chargé à 10wt% possède une meilleure conductivité électrique que ceux chargés à 8 ou 9wt% car les NTC sont présents en plus grand nombre et les contacts entre eux sont donc plus importants.

Un autre point intéressant lié à l'influence de la température est la présence d'un phénomène d'hystérésis sur la conductivité électrique, entre la montée en température et le refroidissement. En effet, comme l'illustre parfaitement la Figure 1-26, lorsque des cycles de chauffe et refroidissement sont réalisés, la conductivité électrique à 20°C ne revient pas à son origine. Ces résultats laissent supposer que des changements irréversibles se produisent au sein du composite comme la réorientation du réseau de NTC.

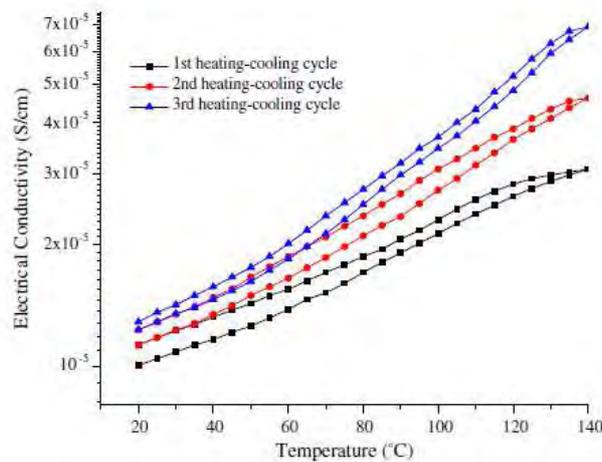


Figure 1-26: Conductivité électrique en fonction des cycles de chauffe et refroidissement sur le PEEK chargé à 10wt% de NTC[67]

Cependant, après trois cycles, il est facile de remarquer qu'à 20°C l'hystérésis est moins marquée. Il n'est pas insensé d'espérer stabiliser la conductivité électrique du composite après plusieurs cycles de chauffe et refroidissement.

➤ Influence de la présence d'un agent compatibilisant

Après avoir montré les effets d'un agent compatibilisant sur les propriétés thermiques (cf partie 1.3.2), il est normal de s'intéresser à son influence sur les propriétés électriques du matériau PEEK/NTC.

Les essais réalisés par Diez-Pascual [57, 66] comprennent trois agents compatibilisants différents, à savoir, le PEES, le PSF et le PEI. La Figure 1-27 fait apparaître l'évolution de la conductivité électrique du PEEK en fonction du taux de NTC et des compatibilisants utilisés. Il est à noter que ces travaux sont réalisés à des taux plus faibles de NTC (< 1wt%) que les

travaux de Mohiuddin [67]. La première constatation est que, quel que soit le mélange étudié, la conductivité électrique augmente avec la fraction massique des NTC. La seconde, la plus intéressante, est que l'utilisation d'un agent compatibilisant abaisse la conductivité électrique du matériau. En effet, quel que soit l'agent compatibilisant employé (PEI, PSF et PEES) la conductivité électrique diminue de plus d'une décade.

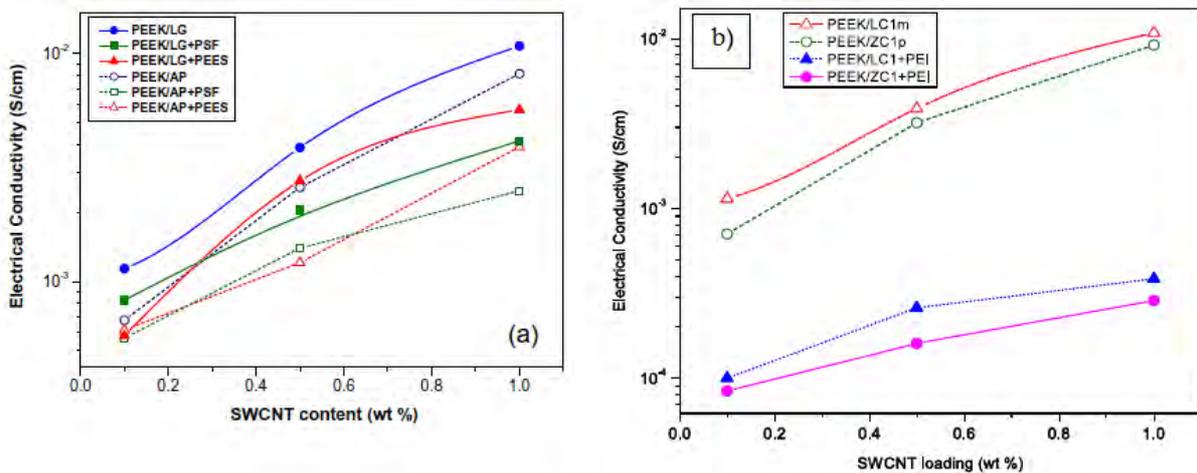


Figure 1-27: Conductivité électrique en fonction des différents agents compatibilisants a)PEES et PSF et b)PEI et du taux de NTC(LG, AP, LC1 et ZC1)[57, 66]

Ces résultats, mis en corrélation avec la problématique du projet INMAT et le désir d'obtenir les meilleures conductivités électriques possibles, ne nous encouragent pas du tout à employer des agents compatibilisants dans nos travaux.

Le Tableau 1-1 rassemble les différentes valeurs de percolation (ϕ_c), de conductivité électrique (σ) maximales ainsi que les taux de charges utilisés dans la littérature avec le PEEK et d'autres thermoplastiques. Il fait apparaître également les valeurs pour des résines époxy répertoriées dans la littérature et référencées par Ihab El Sawi. De manière à pouvoir distinguer les principales différences entre thermoplastiques et thermodurcissables, Bauhofer a également réalisé une revue en 2009 sur les résultats de conductivité et les seuils de percolation obtenus pour des composites époxy/NTC selon le type de NTC, de dispersion et de fonctionnalisation [85]. Ces résultats sont également rassemblés dans le Tableau 1-1. Cependant les valeurs présentes dans le tableau représentent les intervalles minimaux et maximaux de la littérature.

Comme indiqué dans la section 1.3.2, nous avons aussi reporté dans le Tableau 1-1 les valeurs de conductivité thermique (λ) des nanocomposites.

Tableau 1-1 : Liste de différentes valeurs caractéristiques de la percolation électrique pour différents composites trouvées dans la littérature

Matériau	φ (wt%)	φ_c (wt%)	σ_{max} (S/cm)	λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Auteurs
PEEK/MWCNT	0,25 < φ < 17	1,3	1	-	[64]
PEEK/DWCNT	0,16 < φ < 2	0.25	10 ⁻²	-	[74]
PEEK/MWCNT	1 < φ < 15	3.5	2.10 ⁻⁵	-	[67]
PEEK/SWCNT	0,1 < φ < 1	<0,1	10 ⁻²	0,55	[66]
PEEK/SWCNT+PEI	0,1 < φ < 1	<0,1	3.10 ⁻⁴	0,4	[57]
PEEK/SWCNT+PSF ou PEES	0,1 < φ < 1	<0,1	3 < σ < 4.10 ⁻³	0,5	[66]
PEI/MWCNT	0 < φ < 10	1 < φ_c < 2	3.10 ⁻⁶	-	[88]
PC/MWCNT	0,1 < φ < 15	1	2.10 ⁻²	-	[89]
Epoxy/MWCNT	0,01 < φ_{max} < 1	0,0021 à 0,14	2.10 ⁻⁶ à 2.10 ⁻²	-	[29, 85]
Epoxy/SWCNT	0,4 < φ_{max} < 4	0,005 à 1	2.10 ⁻⁴ à 1,1.10 ⁻²	-	[29]

Au vu de ce tableau, il est facile de distinguer des différences entre thermodurcissables et thermoplastiques. La principale distinction est la fraction massique de NTC nécessaire pour obtenir le seuil de percolation dans les thermodurcissables. En effet, le taux de charges est beaucoup moins important dans les résines type époxy (max 0,14 wt% pour les MWCNT) que dans les matrices thermoplastiques (de 0,1 à 3,5 wt% pour les MWCNT). Cette différence s'explique en grande partie par la différence de viscosité de ces matériaux. La faible viscosité des résines époxy souvent proche de 1 Pa.s (ou même inférieure) facilite énormément la dispersion et l'homogénéisation des NTC dans la matrice.

1.3.4 Propriétés mécaniques

➤ *En phase solide*

Même si le but principal du projet est l'amélioration des propriétés électriques, il ne faut cependant pas négliger l'importance des propriétés mécaniques. En effet, si à terme ce matériau est utilisé pour la production de pièces de structure, l'ajout de nanocharges dans le matériau ne doit pas induire une forte altération des propriétés mécaniques, ou bien si altération il y a, ses bornes doivent être déterminées.

De nombreuses études ont été réalisées sur différents polymères chargés de NTC [32, 90-92]. Ces différents travaux portent principalement sur l'étude et l'évolution du module d'Young et

de la résistance à la rupture en traction des matériaux chargés et non chargés de NTC. La Figure 1-28 représente les résultats d'une analyse thermo-mécanique réalisée par Diez-Pascual et al [66] sur du PEEK pur et du PEEK chargé à différents taux de NTC. Cette étude fait intervenir comme précédemment des agents compatibilisants et différents types de NTC. Il est évident que la nature des NTC, leur taux ainsi que la présence ou non d'un agent compatibilisant ont une influence sur les différentes propriétés mécaniques du composite.

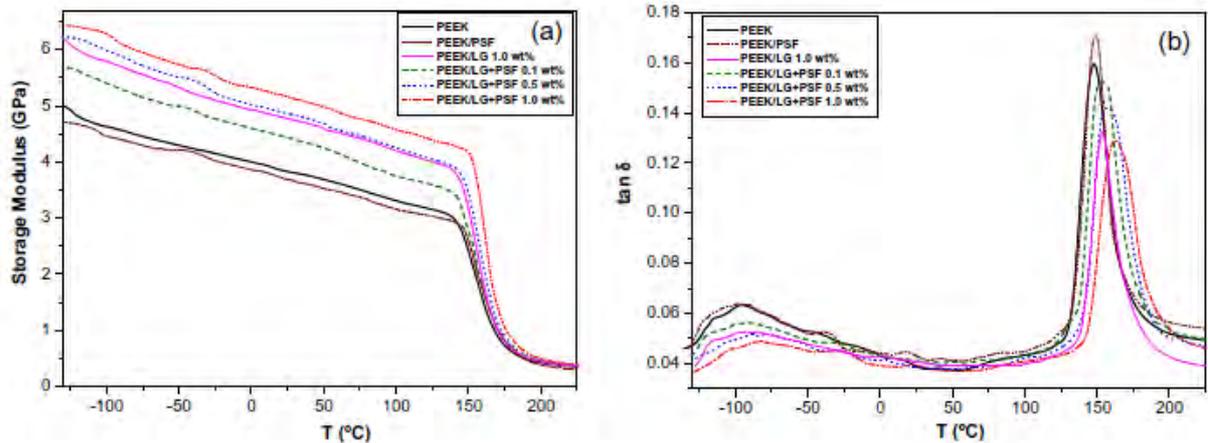


Figure 1-28: Courbes de DMA donnant l'évolution du module de conservation E' (a) et $\tan\delta$ (b) en fonction de la température à 1Hz pour différents composites PEEK/NTC[66]

Cette étude permet ainsi de se rendre compte que l'ajout de PSF (compatibilisant) améliore fortement la dispersion des NTC dans la matrice PEEK. En effet, le plus haut module est obtenu pour le composite PEEK/PSF chargé à 1wt% de NTC qui se trouve supérieur de près de 500 MPa au même composite sans le PSF. Cependant, il est à noter que même sans l'agent compatibilisant, l'ajout de NTC améliore le module vitreux du PEEK passant de 5 GPa pour le PEEK pur, à plus de 6 GPa pour le PEEK chargé à 1wt% à -150°C. Cette observation est vraie jusqu'à la température de transition vitreuse du PEEK dont la manifestation mécanique se situe autour de 150°C (Figure 1-28). Ainsi, au-delà de cette transition, tous les composites retrouvent un module caoutchoutique quasi-identique. L'évolution de $\tan\delta$ en fonction de la température révèle la présence de deux transitions majeures. La première transition se produit à basse température et est appelée transition β . La relaxation β est assimilée aux mouvements des chaînes locales des groupements cétones. La seconde transition correspond à la relaxation mécanique principale, nommée α , qui est la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Avec l'ajout de NTC, l'amplitude de $\tan\delta$ tend à diminuer et le maximum du pic est décalé vers des températures plus élevées. Cette diminution de l'amplitude du pic α de relaxation

mécanique principale avec l'ajout de NTC est principalement due au fait que la présence du réseau de NTC réduit la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère.

Il est possible de comparer les propriétés mécaniques en réalisant également des essais de traction statique dans le but d'obtenir des courbes de contraintes/déformation. C'est ce qu'a réalisé Ogasawara dans ses travaux [71]. Comme en témoigne la Figure 1-29, cette étude porte sur des nanocomposites PEEK/NTC avec des taux de NTC beaucoup plus importants (9 et 15 wt%) que ceux des matériaux des travaux de Diez-Pascual. Cependant, les conclusions sont identiques. En effet plus le taux de NTC augmente, plus le module d'Young s'accroît (+98% pour 15 wt% de NTC). Cette augmentation de module est attribuée au bon alignement des NTC dans le sens de traction qui correspond au sens d'injection des éprouvettes.

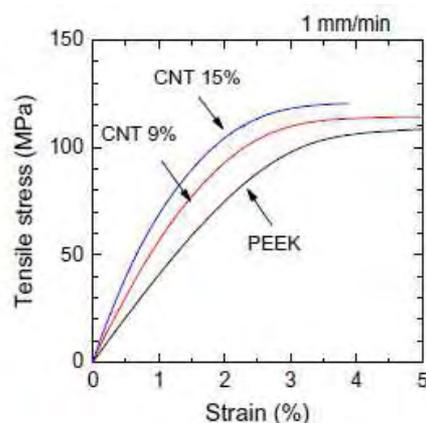


Figure 1-29: Courbes de contraintes-déformations des composites PEEK et PEEK-NTC réalisées à une vitesse constante de 1mm/min [71]

D'autres auteurs, comme Sandler, et travaillant aux mêmes taux de charges, obtiennent des augmentations de modules de Young tout aussi spectaculaires (> 40%) [80]. Ces résultats s'expliquent en grande partie par le travail d'orientation des NTC dans le sens de sollicitation. Il est intéressant de remarquer également sur la Figure 1-29, que plus le taux de charge augmente plus la déformation à la rupture diminue (<4% pour 15wt% de NTC). Cependant, Ogasawara ne fait aucun commentaire sur un éventuel changement de comportement entre le PEEK pur et le PEEK chargé de NTC du point de vue de la rupture.

Pour comprendre les mécanismes de rupture engendrés par l'ajout de NTC, certains auteurs [91, 93] ont observé et analysé les faciès de rupture de composites chargés de NTC. Les clichés MEB de la Figure 1-30 ont été réalisés sur le faciès de rupture d'un composite à matrice époxy. Ils permettent de mettre en évidence les deux phénomènes qui peuvent se

produire lors d'une sollicitation mécanique du matériau chargé : le phénomène de « ponts » et le phénomène de « pull-out ».

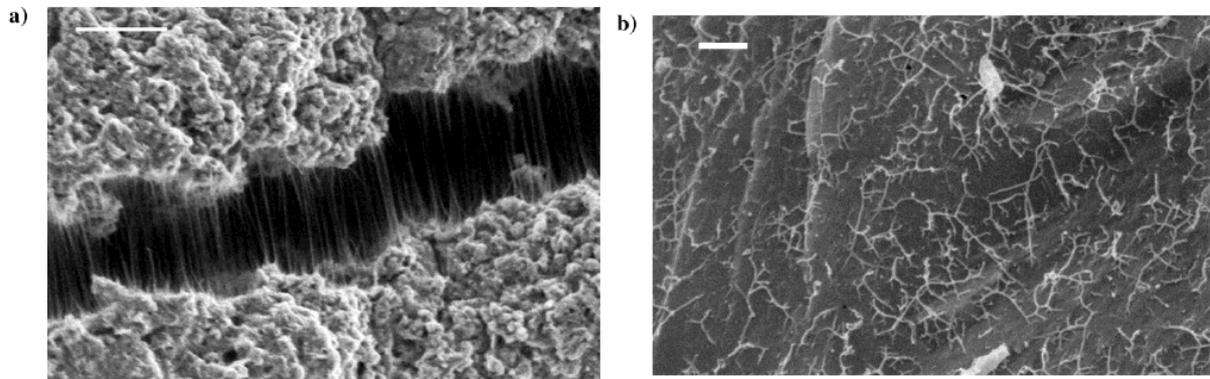


Figure 1-30: Clichés MEB d'un composite époxy-NTC avec a) le phénomène de "ponts" et b) le phénomène de pull-out [93]

Ainsi, lors de la fissuration d'un matériau les NTC forment dans certaines zones des « ponts » comme l'illustre parfaitement la Figure 1-30a). A partir du moment où la fissure est de plus en plus importante, ces ponts vont disparaître pour laisser place à une zone de fracture franche où les NTC présents dans la zone de fissuration auront été complètement détachés. Ce phénomène est appelé le « pull-out » et est le principal acteur de la rupture des composites. En effet, cette rupture se fait principalement par déchaussement des NTC au sein de la matrice, c'est-à-dire, par glissement le long de l'interface NTC/Polymère plutôt que par rupture des NTC. Pour améliorer l'interface NTC/Polymère, il existe plusieurs méthodes comme précédemment décrit dans la partie 1.2.2. La polymérisation in-situ, le greffage des NTC ou la fonctionnalisation de ceux-ci, améliorent l'interface NTC/polymère. Breton et al [94] dans leurs travaux, par exemple, oxydent les NTC en utilisant une solution de NaClO et greffent ainsi des fonctions oxygénées à la surface des NTC. Ils montrent l'intérêt de cette oxydation sur la rupture du composite et sur les valeurs des propriétés mécaniques obtenues. Sans parler de toutes ces méthodes, il est possible de trouver également des polymères ayant une affinité naturelle avec les NTC. C'est le cas du PEI. En effet, comme il a déjà été montré précédemment, le PEI est un bon agent de dispersion pour les NTC ; il est donc normal de penser que l'interface NTC/PEI possède de bonnes propriétés d'adhérence. Tianxi Liu [91] a ainsi montré dans ses travaux que lors d'essais de traction sur des nanocomposites PEI/NTC que les NTC restaient noyés dans la matrice, et se cassaient de manière franche, pendant la rupture du composite, comme le montre la Figure 1-31. Toutefois, il est permis de remettre en cause cette conclusion étant donné la qualité de l'image.

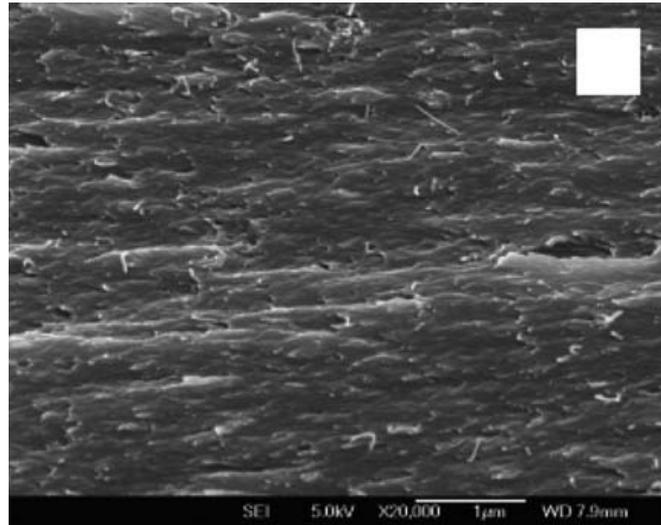


Figure 1-31 : Cliché MEB du faciès de rupture d'un nanocomposite PEI/NTC [91]

Tous ces résultats de la littérature montrent l'importance de l'interface entre la matrice et les NTC sur les propriétés mécaniques du composite. Ainsi, le composite présentant la meilleure qualité d'interface (NTCs fonctionnalisés, greffés...) présentera les meilleures propriétés mécaniques.

➤ **En phase fondue**

Il est intéressant de connaître les propriétés mécaniques des nanocomposites à l'état fondu de manière à pouvoir régler les paramètres de mise en œuvre du composite en fonction de ces propriétés. Effectivement, la suite logique à l'extrusion de granulés PEEK/NTC est l'injection d'éprouvettes à partir de ces derniers. Donc ci-après une synthèse sur les propriétés des nanocomposites PEEK/NTC à l'état fondu.

Certains auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques du composite PEEK/NTC à l'état fondu. Ces études concernent principalement l'étude rhéologique du matériau et donc font appel aux modules de cisaillement G' et de perte G'' . La Figure 1-32 ci-dessous, est extraite des travaux de Bangarasumpath [82]. Elle représente l'évolution de G' et G'' en fonction de la fréquence à l'état fondu (360°C). Ainsi, l'ajout de NTC augmente respectivement les modules élastiques et de perte alors que le gradient entre les deux diminue. De plus, l'addition de NTC influence fortement la dépendance en fréquence des modules G' et G'' vers les basses fréquences. Si l'on considère la théorie de la viscoélasticité linéaire, les modules G' et G'' de systèmes polymères homogènes obéissent à une loi scalaire pour le régime des basses fréquences. Cette loi se traduit par une pente de degré 2 et 1 respectivement

pour G' et G'' . La viscoélasticité linéaire à basse fréquence reflète la relaxation totale des chaînes polymères.

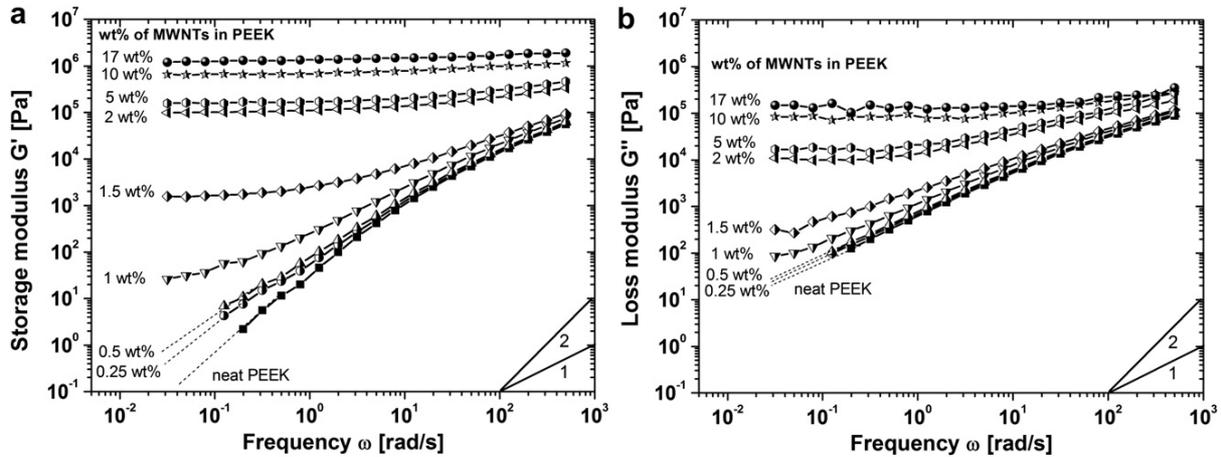


Figure 1-32: Evolution des modules G' (a) et G'' (b) en fonction de la fréquence à 360°C pour des composites PEEK/NTC [82]

Cependant, pour des systèmes polymères chargés, G' et G'' dévient souvent de ce comportement. Ainsi, d'après les données de la Figure 1-32, le PEEK pur a un comportement typique à basses fréquences avec $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$. Avec des fractions massiques faibles de NTC (< 1 wt%), le composite conserve ce comportement de liquide viscoélastique caractérisé par un G'' supérieur à G' . A de plus forts taux de NTC (> 1 wt%), ce comportement disparaît pour laisser place à un plateau. Il existe donc un seuil de percolation mécanique situé aux alentours de 1 wt% de NTC, où le matériau passe d'un état de liquide viscoélastique à un état de solide viscoélastique. Ce phénomène a été retrouvé pour d'autres types de polymères avec des fractions de NTC assez similaires [89]. Pötschke [89] a expliqué dans ses travaux que ce taux de percolation mécanique était fortement dépendant de la température. Ce changement d'état est principalement dû aux interactions entre nanotubes de plus en plus importantes avec l'augmentation de leur fraction massique dans la matrice polymère. En effet, la formation du réseau de NTC restreint la mobilité des chaînes polymères en abaissant le volume hydrodynamique de ces chaînes polymères. Au-dessus du seuil de percolation, ce sont donc les interactions entre nanotubes qui sont dominantes comparées aux interactions polymère/polymère ou polymère/nanoparticules.

1.4 Composites PEEK/Fibres de carbone longues

1.4.1 Caractéristiques générales

Le composite PEEK/ fibres de carbone a été assez largement étudié dès les années 80. Ces études portent essentiellement sur le composite préimprégné PEEK-APC2 (Aromatic Polymer Composite). Daoust et al en 1993 [95] ont réussi à déterminer les caractéristiques moléculaires de l'APC2. Ils ont extrait le PEEK par dissolution du composite dans de l'acide sulfurique. Après filtration, les caractéristiques moléculaires obtenues sont répertoriées dans le Tableau 1-2 ci-dessous avec, M_w la masse molaire moyenne en poids (g.mol^{-1}), M_n la masse molaire moyenne en nombre (g.mol^{-1}) et I_p l'indice de polymolécularité.

Tableau 1-2: Caractéristiques moléculaires de l'APC2 [95]

M_w	M_n	I_p
25500	11500	2,3

Nicodeau [96] aborde, dans ses travaux sur le soudage en continu de composites à matrice thermoplastique, l'influence des fibres de carbone sur la cristallisation du PEEK. En effet, la présence des fibres de carbone crée des surfaces supplémentaires pour la germination et peut donc influencer l'équilibre entre les phases cristallines et amorphes du polymère. Lorsque le composite est refroidi de manière rapide ($> 10^\circ\text{C}/\text{min}$), il apparaît que les sphérolites croissent de manière aléatoire et ne sont donc pas influencées par la présence des fibres de carbone. Cependant, lors d'un refroidissement plus lent, la croissance des cristaux s'effectue préférentiellement de manière perpendiculaire aux fibres. En 1986, Velisaris et Seferis ont également pu mettre en évidence le double mécanisme de cristallisation du PEEK, décrit en 1.1.2, dans l'APC2 [21].

De manière plus générale, Velisaris met en évidence la diminution du taux volumique de cristallinité dans le composite APC2 par rapport au PEEK pur, comme l'illustre la Figure 1-33, ci-dessous. Ces courbes sont basées sur le modèle de double mécanisme de cristallisation décrit dans la partie 1.1.2.

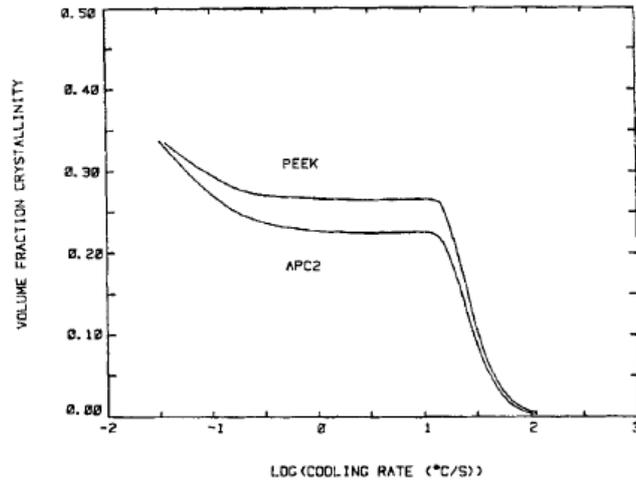


Figure 1-33: Fraction volumique de cristallinité prédictives en fonction des vitesses de refroidissement pour le PEEK et l'APC2 [21]

Concernant les conditions de mise en œuvre, le composite PEEK/APC2 possède une grande stabilité des propriétés mécaniques suivant les conditions de consolidation. Khoun et al [97] ont ainsi étudié l'influence des conditions de mise en œuvre (vitesse de refroidissement, pression, température), sur la qualité et les performances du PEEK/fibres de carbone. Des plaques composites ont donc été réalisées à deux températures différentes (380 et 400°C) et trois pressions (6 ; 8 et 10 bars). Les essais mécaniques réalisés sur ces différentes plaques révèlent la stabilité du composite PEEK/carbone. Comme l'illustre la Figure 1-34, les propriétés mécaniques (module d'Young, résistance à la traction ...) ne varient quasiment pas avec les conditions de mise en œuvre choisie par ces auteurs [97].

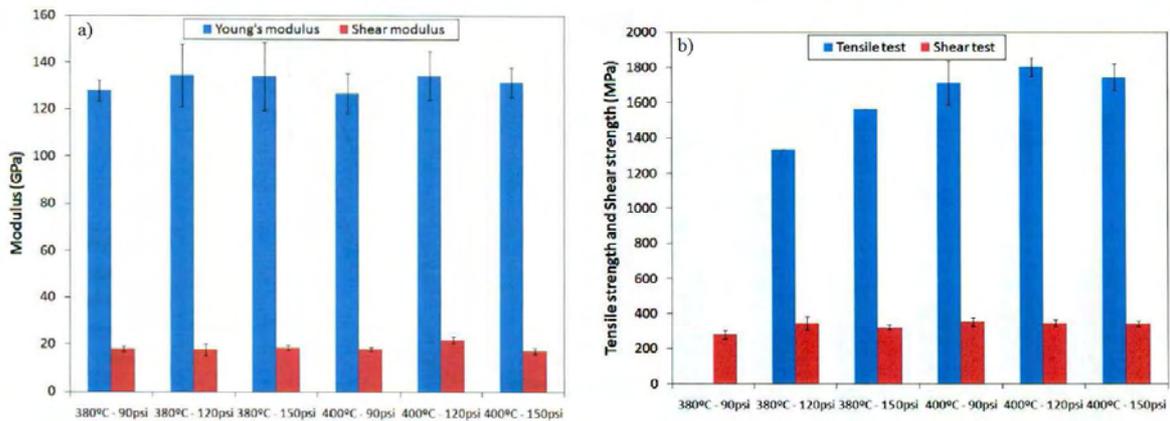


Figure 1-34: Influence des conditions de mise en œuvre sur les propriétés mécaniques du composite PEEK/fibres de carbone avec a) Modules d'Young et de cisaillement et b) Résistance à la traction et au cisaillement [97]

1.4.2 Comportement thermique des composites PEEK/fibres de carbone

Comme il a déjà été précisé précédemment, le PEEK est l'un des polymères les plus thermostables. Il est donc normal d'étudier l'influence que peut avoir la présence de renforts (fibres de carbone) sur les propriétés thermiques d'un tel matériau.

Des mesures de thermogravimétrie réalisées sur du PEEK Victrex, grade 450G, pur et renforcé à 30% wt de fibres de carbone montrent l'influence du renfort [98, 99]. En effet, d'après la Figure 1-35a), l'ajout de fibres dans le PEEK augmente sa stabilité thermique, puisqu'à 900°C, la masse résiduelle passe de 50% pour le PEEK pur à un peu plus de 65% pour le PEEK renforcé de fibres (carbone et verre).

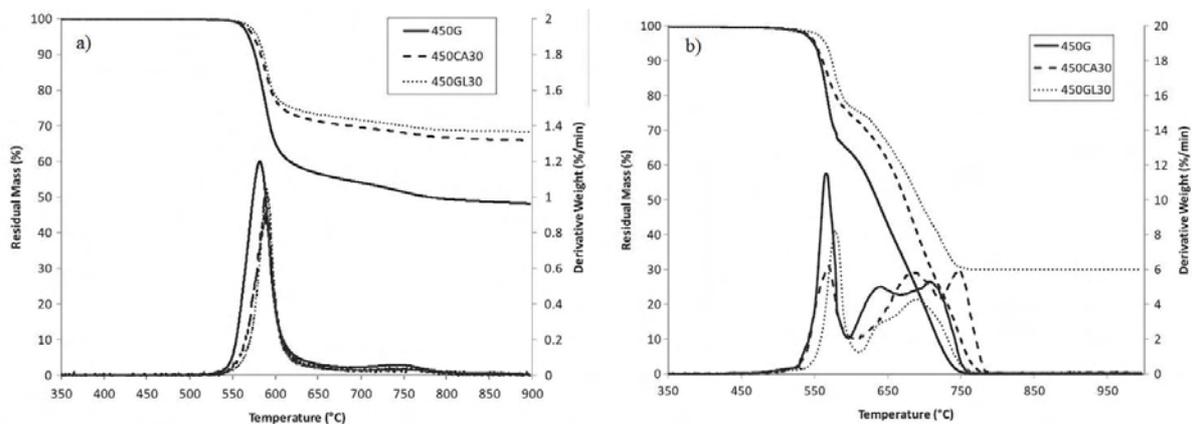


Figure 1-35: Thermogrammes du PEEK 450G pur et renforcé à 30% de fibres de carbone (450CA30) et de verre (450GL30) a) sous atmosphère inerte et b) sous air [98]

Le processus de décomposition du PEEK s'effectue en deux étapes. La première étape apparaît aux alentours de 555°C et est attribuée à la scission aléatoire des groupements éther et cétone. La seconde étape débute vers 600°C, et est assimilée à la fissuration et la déshydrogénation des résidus réticulés produits lors de la première étape de décomposition, qui finissent par conduire à un état stable des chaînes carbonées. D'après la Figure 1-35b), le processus de décomposition du PEEK s'effectue de la même manière sous atmosphère oxydante (sous air). Cependant, lors de la seconde étape de décomposition les résidus carbonés subissent une totale oxydation et décomposition jusqu'à 750°C. Le même comportement est observé pour le PEEK/fibres de carbone avec un léger décalage de la vitesse de perte de masse.

1.4.3 Caractéristiques électriques des composites PEEK/fibres de carbone

Il existe peu de publications abordant la problématique électrique sur les composites PEEK/fibres de carbone. Les travaux les plus intéressants concernent la détermination du seuil de percolation électrique du composite PEEK/fibres de carbone. La Figure 1-36 issue des travaux d'Anjum Saleem [99] présente l'évolution de la résistivité électrique en fonction de la fraction massique en fibres de carbone pour les polymères PEEK et PES. Ces composites sont obtenus par injection des deux matrices avec des fibres de carbone courtes (6 mm de longueur). Les mesures de résistivités électriques sont réalisées dans l'épaisseur de pastilles PEEK/ fibres de carbone et PES/fibres de carbone. La résistivité électrique ($\Omega \cdot \text{cm}$) correspond à l'inverse de la conductivité électrique (S/cm). Le seuil de percolation électrique est observé aux alentours de 35 wt% de fibres de carbone pour le PEEK. Ce seuil est beaucoup plus haut que pour le PES qui se situe vers 10 wt%. Cette différence peut s'expliquer par la plus haute cristallinité du PEEK comparé au PES [100]. En effet, Giants dans ses travaux a montré que la conductivité électrique diminuait avec l'augmentation de la cristallinité [100]. L'augmentation de la cristallinité, au détriment de la phase amorphe, conduit à une restriction des chemins possibles pour le transport de charges.

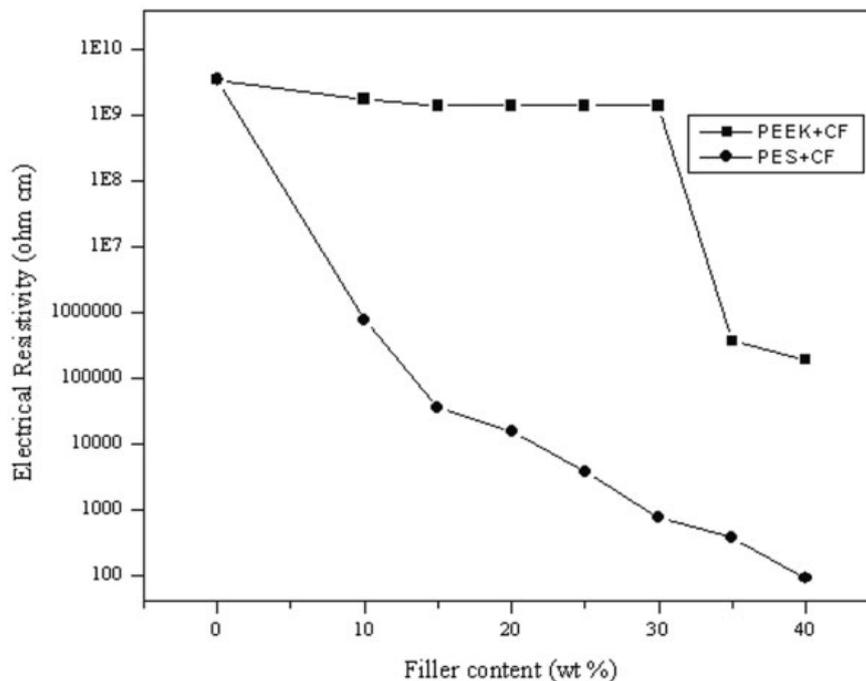


Figure 1-36: Courbe de résistivité électrique en fonction du taux massique de fibres de carbone pour le PEEK et le PES [99]

Ainsi, entre le PEEK pur et le PEEK chargé à 40wt% de fibres de carbone la conductivité électrique passe de 2.10^{-10} à 1.10^{-5} S/cm.

1.4.4 Caractéristiques mécaniques des composites PEEK/fibres de carbone

Les études concernant les propriétés mécaniques du PEEK ont été largement traitées depuis les années 80, en particulier sur le composite AS4/PEEK [101-108]. Les travaux d'Anjum Saleem [99] sont intéressants pour faire l'analogie entre le PEEK/Fibres de carbone et le nanocomposite PEEK/NTC. En effet, comme pour les NTC, l'ajout de fibres de carbone augmente considérablement le module E' (Figure 1-37). Cette augmentation de module s'explique par le blocage des chaînes polymères par les fibres de carbone.

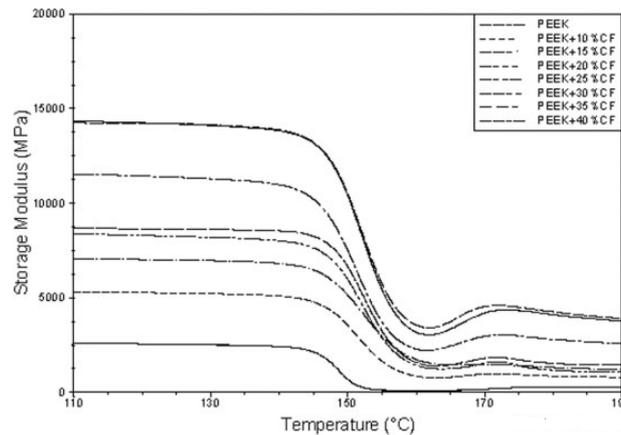


Figure 1-37: Module de conservation E' du PEEK et du PEEK renforcé de fibres de carbone (10 à 40wt%) [99]

Outre les essais mécaniques conventionnels de traction/cisaillement sur stratifiés PEEK/fibres de carbone, pour lesquels, nous donnons les valeurs issues de la référence [103] dans le Tableau 1-3, d'autres études plus approfondies ont été réalisées. Des auteurs ont, par exemple, étudié le comportement en fatigue de ce composite [102, 107]. Les dommages occasionnés par de la fatigue se manifestent — comme pour les composites stratifiés à matrice therm durcissable — sous la forme de perte de raideur et de diminution d'autres propriétés mécaniques du composite. Pour des composites à matrice polymère, les essais de fatigue réalisés à des chargements variables ont des résultats très différents. De ce fait, à fort chargement, la rupture de fibres ou la fissuration de la matrice engendre la rupture du composite, alors qu'à un chargement plus faible, la propagation de fissure n'est pas assez

importante pour provoquer la rupture du composite. La propagation de fissures dépend essentiellement du chargement appliqué au matériau. Si une fibre casse à un faible chargement à cause d'un défaut, le dommage mène plus à un décollement interfacial, plutôt qu'à une fissuration de la matrice. Ainsi, si un composite possède plusieurs fibres avec des défauts, certaines fibres rompent bien avant la rupture finale du composite. De manière à analyser les phénomènes de fatigue, Tai et al. ont donc réalisé des essais de fatigue en traction/traction (T/T) et traction/compression (T/C) sur le composite AS4/PEEK, avec une stratification de pièce quasi-isotrope, de type $[0/45/90/-45]_{2s}$. La Figure 1-29 présente un exemple des résultats obtenus.

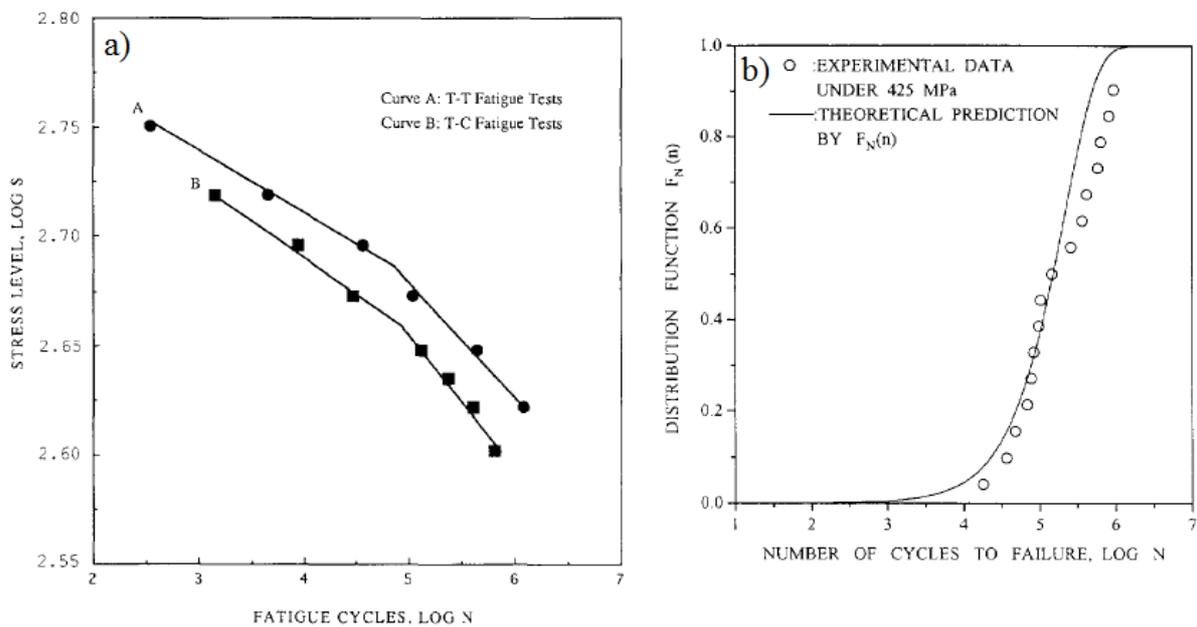


Figure 1-38 : a) Evolution du nombre de cycles en fonction de la charge appliquée avant la rupture et b) Distribution théorique et expérimentale de fatigue pour des essais de T/C sous une contrainte de 425MPa [86]

La Figure 1-38a) illustre l'évolution du nombre de cycles à rupture en fonction de la contrainte appliquée. Plus la contrainte diminue, et plus le nombre de cycles augmente dépassant même le million de cycles pour les contraintes les plus faibles. Tai détermine trois régions différentes sur ces courbes. La première concerne les contraintes $> 78\%$ de la contrainte maximale de rupture (627,56 MPa) pour les essais T-T et $>72\%$ pour les essais T-C. La seconde région couvre les contraintes comprises entre 78 et 65% (de la contrainte max) pour les tests en T-T et 72 à 60% pour les tests en T-C. Enfin, la troisième région concerne les contraintes en dessous de 65 et 60% respectivement pour les essais en T-T et T-C. De manière à corroborer ses résultats expérimentaux, Tai utilise le modèle théorique de fatigue développé

par Yang et al. [109] pour les composites thermodurcissables. D'après les résultats de la Figure 1-38b) il est clair que ce modèle est transposable aux composites thermoplastiques et à l'AS4/PEEK en particulier. Ses travaux ont donc permis de mettre en évidence qu'il se produisait des mécanismes de rupture différents dans les trois régions de contraintes (Figure 1-38a)). De plus, le modèle prédictif de fatigue appliqué aux TD est transposable pour ce type de composites.

D'autres travaux ont porté sur l'étude de l'endommagement du composite AS4/PEEK [103, 110, 111]. Lachaud [103] a par exemple étudié lors de ses travaux de thèse l'endommagement et le délaminage (en mode I et II), du composite PEEK/fibres de carbone. Il a ainsi pu montrer la différence de comportement mécanique entre un composite thermodurcissable (T300/914) et un composite thermoplastique (AS4/PEEK). En témoigne la Figure 1-30, qui représente des cycles de charge/décharge pour les deux types de composites avec une stratification [90]₁₆, c'est-à-dire, avec toutes les fibres de carbone orientées à 90° par rapport à la sollicitation mécanique de traction.

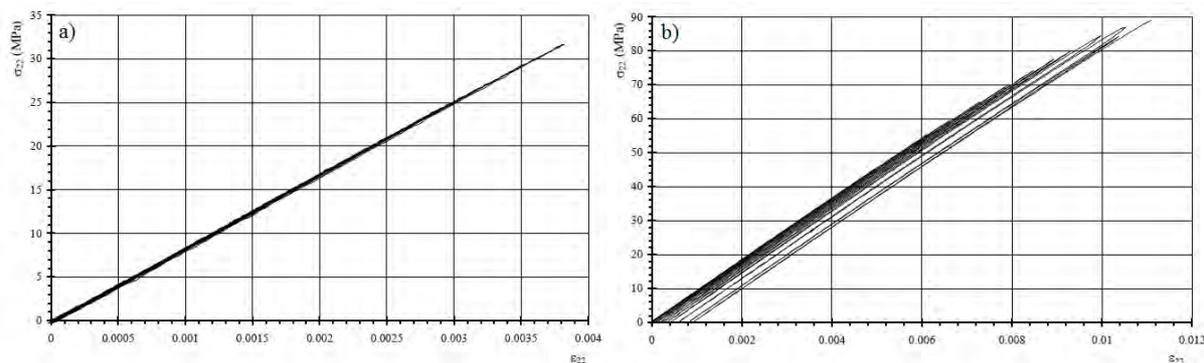


Figure 1-39: Cycles de charge-décharge dans le sens travers des fibres pour a) T300/914 et b) AS4PEEK [103]

Il apparaît que les contraintes et les déformations à rupture de l'AS4/PEEK sont très nettement supérieures (plus du double) à celles du composite thermodurcissable. De plus, il est à noter la présence de déformations irréversibles du côté de l'AS4/PEEK (Figure 1-30b)), qui sont dues au caractère très plastique de la résine PEEK. Ceci a pour effet de rendre moins instable la rupture du matériau.

Pour conclure avec les propriétés mécaniques du composite PEEK/fibres de carbone, le Tableau 1-3 propose un récapitulatif des valeurs de modules, de contraintes et de déformations mesurées pour différents types de stratification [103].

Tableau 1-3: Propriétés mécaniques du composite AS4/PEEK [103]

Stratification	Modules (MPa)	Contraintes à rupture (MPa)	Déformations à rupture (%)
[0] ₈	$E_{11}^0 = 143464 \pm 1626$	$\sigma_{11}^R = 1601,74 \pm 22,7$	$\varepsilon_{11}^R = 1,072 \pm 0,055$
[90] ₁₆	$E_{22}^0 = 9417,5 \pm 143,5$	$\sigma_{22}^R = 80,78 \pm 2,817$	$\varepsilon_{22}^R = 0,997 \pm 0,027$
[±45] _{2s}	$G_{12}^0 = 5794,4 \pm 36,43$	$\sigma_{12}^R = 164,6 \pm 10,375$	$\varepsilon_{12}^R = 19,5 \pm 1,784$
[45] ₈	$G_{12}^0 = 5964,3 \pm 175,9$	$\sigma_{12} = 61,9 \pm 3,33$	$\varepsilon_{12} = 2,3 \pm 0,515$
	$E_{22}^0 = 9468,3 \pm 176,26$	$\sigma_{22} = 61,9 \pm 3,33$	$\varepsilon_{22} = 1,004 \pm 0,225$
[±67.5] _{2s}	$G_{12}^0 = 5477,7 \pm 116,34$	$\sigma_{12} = 37,3 \pm 1,39$	$\varepsilon_{12} = 0,71 \pm 0,09$
	$E_{22}^0 = 10077 \pm 453,76$	$\sigma_{22} = 75,98 \pm 2,46$	$\varepsilon_{22} = 0,85 \pm 0,043$

1.5 Conclusion du chapitre 1

L'absence d'articles publics sur le composite PEEK/NTC/Fibres de carbone qui est l'objectif final d'INMAT 1 nous a incité à recentrer l'état de l'art sur les différents matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse. Cela concerne la matrice PEEK, les nanotubes de carbone (NTC), les nanocomposites PEEK/NTC et les composites PEEK/fibres de carbone.

Ainsi, le polymère PEEK thermoplastique a été largement étudié à partir des années 80 pour ces excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Cependant, sa difficulté de mise en œuvre ($T_f = 343^\circ\text{C}$) a été jusqu'à aujourd'hui le principal frein à l'industrialisation et à l'application de cette matrice en particulier dans le domaine aéronautique. Cette matrice PEEK est un polymère semi-cristallin. Différentes études ont montré que la cristallinité avait une influence directe sur les propriétés mécaniques du polymère. Il est donc important, dans le cadre du projet INMAT, de maîtriser cette cristallinité en la bornant entre des limites de façon à ce qu'elle n'ait pas d'influence sur les futures propriétés mécanique des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK/fibres de carbone. Ainsi, Lee en 1987 [28] a montré qu'au-delà de 33% de cristallinité les propriétés mécaniques (E , σ_R) n'évoluent plus. Le module d'Young est égal à 4200 MPa et la contrainte à la rupture est proche de 90 MPa. Dans le cadre de ces travaux nous nous efforcerons donc de travailler aux alentours de ce taux de cristallinité (33%).

Depuis leur découverte en 1991 par Iijima, les NTC ont fait l'objet de nombreuses études dues à leur grand potentiel. En effet, les différents travaux sur les NTC ont montré que ceux-ci présentent d'excellentes propriétés thermiques, mécaniques et électriques. Cependant, la

dispersion des NTC dans une matrice polymère peut entraîner une perte de ces remarquables propriétés. Cette perte de propriétés, notamment mécanique, peut être engendrée par une mauvaise interface matrice/NTC. Il est possible d'améliorer cette interface en fonctionnalisant les NTC. On distingue la fonctionnalisation covalente (modification chimique de la surface des NTC, greffage des polymères) de la fonctionnalisation non covalente (molécules amphiphiles, agents compatibilisants).

Dans le cas du nanocomposite PEEK/NTC Diez-Pascual [57, 65, 66, 68] a étudié l'influence de la présence de plusieurs agents compatibilisants (PEES, PSF, PEI) sur les propriétés finales des nanocomposites. L'utilisation de tels agents améliore fortement la dispersion des NTC dans la matrice PEEK qui se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques (+10% sur la valeur de module pour un même taux de NTC). Cependant, l'utilisation d'agents compatibilisants entraîne une baisse de la conductivité électrique de plus d'une décade pour un même taux de NTC (10^{-2} S/m à 3.10^{-4} S/m avec le PEI pour 1 wt% de NTC). Les objectifs d'INMAT étant l'amélioration de la conductivité électrique dans le composite, l'emploi d'agents compatibilisants ou la fonctionnalisation des NTC n'apparaissent pas comme des solutions répondant à notre problématique. Parmi les nombreux moyens de mise en œuvre des nanocomposite PEEK/NTC (mixeurs hautes températures, presse ...) deux ont particulièrement attiré notre attention. Le premier est le procédé le plus employé : l'extrudeuse bi-vis corotative. Ce procédé a l'avantage d'être facile d'utilisation et permet de produire en grande quantité et rapidement des mélanges PEEK/NTC. Il est donc idéal pour une industrialisation de la production de nanocomposites PEEK/NTC. Pour ces différentes raisons, c'est ce procédé qui est retenu dans le cadre du projet INMAT pour transformer le mélange de poudre de PEEK et de NTC sec, en granulés PEEK/NTC. Le second procédé concerne la presse à injecter. En effet, à partir des granulés extrudés il est prévu de réaliser des éprouvettes injectées afin de caractériser mécaniquement et électriquement les différents nanocomposites PEEK/NTC. Ogasawara et Deng [71, 77] ont déjà réalisé ce type d'étude à des taux de NTC très importants (9 et 15 wt% de NTC). Les valeurs de modules augmentent de près de 100% pour le PEEK chargé à 15 wt% de NTC comparé au PEEK non chargé. Cependant, même si l'ajout de NTC dans la matrice PEEK diminue la déformation à la rupture, ces auteurs ne font aucun commentaire quant à un changement de comportement mécanique du PEEK avec l'ajout de NTC. De plus, l'étude du comportement rhéologique de nanocomposite PEEK/NTC, faite en phase fondue (360°C) par Bangarasumpath [82], révèle une forte augmentation de la viscosité à partir de l'ajout de 1,5 wt% de NTC dans la matrice

PEEK. Ce paramètre doit donc être pris en considération lors de la production des différents mélanges de PEEK/NTC utilisés dans notre étude.

Enfin, pour le composite PEEK/Fibres de carbone, l'état de l'art réalisé concerne surtout le composite AS4/PEEK qui a fait l'objet de très nombreux travaux dès le début des années 90. Cet état de l'art va permettre de pouvoir comparer les valeurs des différentes propriétés mécaniques et électriques avec les composites PEEK/fibres de carbone et PEEK/Fibres de carbone/NTC produits lors de notre étude.

Références Bibliographiques

1. Cebe, P. and S.-D. Hong, *Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone)*. Polymer, 1986. **27**(8): p. 1183-1192.
2. Jar, P.Y., et al., *The effect of annealing on the short and long term behavior of PEEK*. Polymer Bulletin, 1990. **24**(6): p. 657-664.
3. Peacock, J., et al. *Examination of the Morphology of Aromatic Polymer Composite (APC-2) using an Etching Technique*. in *First International Conference on composite Interfaces*. 1986. Cleveland, Ohio.
4. Lovinger, A.J. and D.D. Davis, *Electron-microscopic investigation of the morphology of a melt-crystallized polyaryletherketone*. Journal of Applied Physics, 1985. **58**(8): p. 2843-2853.
5. Lustiger, A., *Considerations in the Utilization of Semicrystalline Thermoplastic Advanced Composites* SAMPE Journal, Sept/Oct 1984: p. 13-16.
6. Olley, R.H., D.C. Bassett, and D.J. Blundell, *Permanganic etching of PEEK*. Polymer, 1986. **27**(3): p. 344-348.
7. Marand, H. and A. Prasad, *On the Observation of a New Morphology in Poly(arylene ether ether ketone). A Further Examination of the Double Endothermic Behavior of Poly(arylene ether ether ketone)*. Macromolecules, 1992. **25**(6): p. 1731-17-36.
8. Dawson, P.C. and D.J. Blundell, *X-ray data for poly(aryl ether ketones)*. Polymer, 1980. **21**(5): p. 577-578.
9. Kumar, S., D.P. Anderson, and W.W. Adams, *Crystallization and morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone)*. Polymer, 1986. **27**(3): p. 329-336.
10. Blundell DJ, C.J., Mackenzie MW and Gaskin WF, *Crystalline Morphology of the Matrix of PEEK-Carbon Fiber Aromatic Polymer Composites- I Assessment of Crystallinity*. Sampe Quaterly, 1985. **16**(4): p. 22-30.
11. Ming, C. and C. Chia-Ting, *Crystallinity of isothermally and nonisothermally crystallized poly(ether ether ketone) composites*. Polymer Composites, 1998. **19**(6): p. 689-697.
12. Avrami, M., *Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei*. The Journal of Chemical Physics, 1940. **8**(2): p. 212-224.
13. Tobin, M.C., *Theory of phase transition kinetics with growth site impingement. I. Homogeneous nucleation*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, 1974. **12**(2): p. 399-406.

14. Malkin, A.Y., et al., *General treatment of polymer crystallization kinetics - Part 1. A new macrokinetic equation and its experimental verification*. Polymer Engineering & Science, 1984. **24**(18): p. 1396-1401.
15. Mourgues-Martin, M. and C. Lacabanne, *Etude de la microstructure du poly ether ether cétone par analyse enthalpimétrique différentielle et courants thermostimulés*. 1993, Université Paul Sabatier: Toulouse, N° national de thèse 1993TOU30031.
16. Bas, C., et al., *Crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone): Time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation diagrams*. European Polymer Journal, 1995. **31**(10): p. 911-921.
17. Mingbi, Q., et al., *Isothermal crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone) (peek) and its carbon fiber composite*. Thermochemica Acta, 1988. **134**(0): p. 223-229.
18. Rong, C., et al., *Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and crystallization behavior of poly(ether ether ketone)*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(2): p. 380-386.
19. Tierney, J.J. and J.W. Gillespie Jr, *Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(5): p. 547-558.
20. Wu, Z., et al., *Effect of thermal history on crystallization behavior of polyetheretherketone studied by differential scanning calorimetry*. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1988. **164**(1): p. 21-34.
21. Velisaris, C.N. and J.C. Seferis, *Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices*. Polymer Engineering & Science, 1986. **26**(22): p. 1574-1581.
22. Sajkiewicz, P., L. Carpaneto, and A. Wasiak, *Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, 2001. **42**(12): p. 5365-5370.
23. Franbourg, A. and F. Rietsch, *Influence of the melt temperature on the thermoplastics crystallization process*. Polymer Bulletin, 1990. **24**(4): p. 445-450.
24. Supaphol, P., *Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici-Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene*. Thermochemica Acta, 2001. **370**(1-2): p. 37-48.
25. Gao, S.-L. and J.-K. Kim, *Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000. **31**(6): p. 517-530.
26. Bas, C., M. Fugier, and N.D. Albérola, *Reinforcement effect and molecular motions in semicrystalline PEEK films: Mechanical and physical modelings. I*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **64**(6): p. 1041-1052.
27. Seferis, J.C., *Polyetheretherketone (PEEK): Processing-Structure and Properties Studies for a Matrix in High Performance Composites*. Polymer Composites, 1986. **7**(3): p. 158-169.
28. Lee, W.I., et al., *Effects of Cooling Rate on the Crystallinity and Mechanical Properties of Thermoplastic Composites*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1987. **6**(1): p. 2-12.
29. El Sawi, I., *Dispersion de nanotubes de carbone et l'intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. 2010, Université Paul Sabatier Toulouse, N° national de thèse 2010TOU30038.
30. Oberlin, A., M. Endo, and T. Koyama, *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition*. Journal of Crystal Growth, 1976. **32**(3): p. 335-349.
31. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**: p. 56-58.
32. Ryan, K.P., et al., *Carbon nanotubes for reinforcement of plastics? A case study with poly(vinyl alcohol)*. Composites Science and Technology, 2007. **67**: p. 1640-1649.

33. Salvetat, J.-P., et al., *Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes*. *Advanced Materials*, 1999. **11**(2): p. 161-165.
34. Boulmer-Leborgne, C., et al. *Mesure de conductivités thermiques et électriques de nanotubes et nanofibres de carbone*. in *Proceedings Matériaux 2010*. Nantes.
35. Musumeci, A.W., et al., *Structure and conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) composite films*. *Polymer*, 2007. **48**(6): p. 1667-1678.
36. Li, J., et al., *Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites*. *Polymer Degradation and Stability*, 2006. **91**(9): p. 2046-2052.
37. Song, L. and Z. Qiu, *Crystallization behavior and thermal property of biodegradable poly(butylene succinate)/functional multi-walled carbon nanotubes nanocomposite*. *Polymer Degradation and Stability*, 2009. **94**(4): p. 632-637.
38. Ishigami, M., et al., *A simple method for the continuous production of carbon nanotubes*. *Chemical Physics Letters*, 2000. **319**: p. 457-459.
39. Mamalis, A.G., L.O.G. Vogtlander, and A. Markopoulos, *Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes*. *Precision Engineering*, 2004. **28**(1): p. 16-30.
40. Robertson, J., *Realistic applications of CNTs*. *Materials Today*, 2004. **7**(10): p. 46-52.
41. Thostenson, E.T., Z. Ren, and T.-W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. *Composites Science and Technology*, 2001. **61**(13): p. 1899-1912.
42. Guo, T., et al., *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. *Chemical Physics Letters*, 1995. **243**: p. 49-54.
43. Alvarez, L., et al., *Large scale solar production of fullerenes and carbon nanotubes*. *Synthetic Metals*, 1999. **103**: p. 2476-2477.
44. Journet, C. and P. Bernier, *Production of carbon nanotubes*. *Applied Physics A*, 1998. **67**(1): p. 1-9.
45. Bacsa, R.R., et al., *High specific surface area carbon nanotubes from catalytic chemical vapor deposition process*. *Chemical Physics Letters*, 2000. **323**: p. 566-571.
46. Laurent, C., et al. *Synthèse de nanotubes de carbone monoparois par CVD*. in *Matériaux 2002*. 2002. Tours.
47. Peigney, A., et al., *A Study of the Formation of Single- and Double-Walled Carbon Nanotubes by a CVD Method*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2001. **105**(40): p. 9699-9710.
48. Sager, R.J., et al., *Effect of carbon nanotubes on the interfacial shear strength of T650 carbon fiber in an epoxy matrix*. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**: p. 898-904.
49. Song, L., et al., *Direct Synthesis of a Macroscale Single-Walled Carbon Nanotube Non-Woven Material*. *Advanced Materials*, 2004. **16**(17): p. 1529-1534.
50. Meyyappan, M., et al., *Carbon nanotube growth by PECVD: a review*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2003. **12**(2): p. 205.
51. Zeng, Q., Z. Li, and Y. Zhou, *Synthesis and Application of Carbon Nanotubes*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2006. **15**(3): p. 235-246.
52. Gojny, F.H. and K. Schulte, *Functionalisation effect on the thermo-mechanical behaviour of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites*. *Composites Science and Technology*, 2004. **64**(15): p. 2303-2308.
53. Gojny, F.H., et al., *Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content*. *Composites Science and Technology*, 2004. **64**(15): p. 2363-2371.

54. Hamon, M.A., et al., *End-group and defect analysis of soluble single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 2001. **347**: p. 8-12.
55. Garg, A. and S.B. Sinnott, *Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 1998. **295**(4): p. 273-278.
56. Coleman, J.N., et al., *Improving the mechanical properties of single-walled carbon nanotube sheets by intercalation of polymeric adhesives*. Applied Physics Letters, 2003. **82**(11): p. 1682-1684.
57. A. M. Diez-Pascual et al., *The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites*. Nanotechnology, 2009. **20**(31): p. 315707.
58. Jia, Z., et al., *Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites*. Materials Science and Engineering: A, 1999. **271**: p. 395-400.
59. Shieh, Y.-T., et al., *Crystallization, melting and morphology of PEO in PEO/MWNT-g-PMMA blends*. Polymer, 2005. **46**(24): p. 10945-10951.
60. Tanodekaew, S., et al., *Preparation of acrylic grafted chitin for wound dressing application*. Biomaterials, 2004. **25**: p. 1453-1460.
61. Hwang, G.L., Y.T. Shieh, and K.C. Hwang, *Efficient Load Transfer to Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes in Polymer Composites*. Advanced Functional Materials, 2004. **14**(5): p. 487-491.
62. Lin, T.S., et al., *Percolated network of entangled multi-walled carbon nanotubes dispersed in polystyrene thin films through surface grafting polymerization*. Materials Chemistry and Physics, 2005. **94**: p. 438-443.
63. Lin, Y., et al., *Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(6): p. 1294-1298.
64. Bangarusampanth, D.S., et al., *Rheological and electrical percolation in melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites*. Chemical Physics Letters, 2009. **482**(1-3): p. 105-109.
65. Diez-Pascual, A.M., M. Naffakh, and M.A. Gomez-Fatou, *Mechanical and electrical properties of novel poly(ether ether ketone)/carbon nanotube/inorganic fullerene-like WS₂ hybrid nanocomposites: Experimental measurements and theoretical predictions*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **130**: p. 126-133.
66. Diez-Pascual, A.M., et al., *High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties*. Carbon, 2010. **48**(12): p. 3500-3511.
67. Mohiuddin, M. and S.V. Hoa, *Temperature dependent electrical conductivity of CNT-PEEK composites*. Composites Science and Technology, 2011. **72**(1): p. 21-27.
68. Diez-Pascual, A.M., et al., *High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-I. Structure and thermal properties*. Carbon, 2010. **48**(12): p. 3485-3499.
69. Ganesh Chandra Nayak, R.R., Saswata Bose, and Chapal Kumar Das, *Effect of MWNTs and SiC-Coated MWNTs on Properties of PEEK/LCP Blend*. Journal of Nanotechnology, 2009.
70. Jianwei Che and Tahir Cagin and William, A.G., III, *Thermal conductivity of carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2000. **11**(2): p. 65.
71. Ogasawara, T., T. Tsuda, and N. Takeda, *Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(2): p. 73-78.
72. Broadbent, S.R. and J.M. Hammersley, *Percolation processes*. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1957. **53**(03): p. 629-641.

73. Menguy, C., *Electricité statique Principes. Problèmes. Applications*. Techniques de l'ingénieur électromagnétisme pour le génie électrique, 1993. **base documentaire : TIB254DUO**(ref. article : d1035).
74. Tishkova, V., et al., *Electrical conductivity and Raman imaging of double wall carbon nanotubes in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(10): p. 1326-1330.
75. Song, L., et al., *Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(2): p. 388-392.
76. Jian, L. and Q.Z. Liqiang, *The research on the mechanical and tribological properties of carbon fiber and carbon nanotube-filled PEEK composite*. Polymer Composites, 2009: p. NA.
77. Deng, F., T. Ogasawara, and N. Takeda, *Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes-poly(ether ether ketone) composites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(14): p. 2959-2964.
78. Meincke, O., et al., *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene*. Polymer, 2004. **45**(3): p. 739-748.
79. Pötschke, P., T.D. Fornes, and D.R. Paul, *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*. Polymer, 2002. **43**(11): p. 3247-3255.
80. Sandler, J., et al., *Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002. **33**(8): p. 1033-1039.
81. Sathyanarayana, S., et al., *Compounding of MWCNTs with PS in a Twin-Screw Extruder with Varying Process Parameters: Morphology, Interfacial Behavior, Thermal Stability, Rheology, and Volume Resistivity*. Macromolecular Materials and Engineering, 2004. **298**(1): p. 89-105.
82. Bangarusampath, D.S., et al., *Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites*. Polymer, 2009. **50**(24): p. 5803-5811.
83. Guehenec, M., *Etude de nanocomposites réalisés par extrusion bi-vis: cas d'un polymère thermostable et d'une charge nanométrique*. 2012, Université de Pau et des Pays de l'Adour: Pau, Thèse soutenue le 19 décembre 2012.
84. Zhang, S., et al., *Polymer transcrystallinity induced by carbon nanotubes*. Polymer, 2008. **49**(5): p. 1356-1364.
85. Bauhofer, W. and J.Z. Kovacs, *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Composites Science and Technology, 2009. **69**(10): p. 1486-1498.
86. Martin, C.A., et al., *Formation of percolating networks in multi-wall carbon-nanotube-epoxy composites*. Composites Science and Technology, 2004. **64**(15): p. 2309-2316.
87. M. Mohiuddin, S.V.H., *Electrical resistance of CNT-PEEK composites under compression at different temperatures*. Nanoscale Research Letters, 2011. **6**: p. 419-423.
88. Isayev, A.I., R. Kumar, and T.M. Lewis, *Ultrasound assisted twin screw extrusion of polymere-nanocomposites containing carbon nanotubes*. Polymer, 2009. **50**(1): p. 250-260.
89. Pötschke, P., et al., *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. Polymer, 2004. **45**(26): p. 8863-8870.

90. Jeong, W. and M.R. Kessler, *Effect of functionalized MWCNTs on the thermo-mechanical properties of poly(5-ethylidene-2-norbornene) composites produced by ring-opening metathesis polymerization*. Carbon, 2009. **47**(10): p. 2406-2412.
91. Liu, T., Y. Tong, and W.-D. Zhang, *Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films*. Composites Science and Technology, 2007. **67**: p. 406-412.
92. Shih, Y.F., L.S. Chen, and R.J. Jeng, *Preparation and properties of biodegradable PBS/multi-walled carbon nanotube nanocomposites*. Polymer, 2008. **49**(21): p. 4602-4611.
93. Ajayan, P.M., et al., *Single-Walled Carbon Nanotube–Polymer Composites: Strength and Weakness*. Advanced Materials, 2000. **12**(10): p. 750-753.
94. Y. Breton, J.P.S., G. Désarmot, S. Delpoux, C. Sinturel, F. Béguin, S. Bonnamy. *Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone Multiparois, Propriétés Mécaniques de Matrices Epoxy Renforcées par les Nanotubes* in *Matériaux 2002*. Tours.
95. Daoust, D., et al., *Advanced Thermoplastic composites*; Carl Hanser publishers, 1993: p. 3-56.
96. Nicodeau, C., *Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique*. 2005, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Paris, N° national de thèse 2005ENAM0018.
97. Khoun, L., et al. *Effect of autoclave process parameters on quality and performances of PEEK/carbon composite panels C8 - American Society of Composites*. in *26th Annual Technical Conference of the American Society for Composites*. 2011. Montreal, Quebec, Canada: DEStech Publications.
98. Patel, P., et al., *Investigation of the thermal decomposition and flammability of PEEK and its carbon and glass-fibre composites*. Polymer Degradation and Stability, 2011. **96**(1): p. 12-22.
99. Saleem, A., L. Frommann, and A. Iqbal, *High performance thermoplastic composites: Study on the mechanical, thermal, and electrical resistivity properties of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone and polyethersulphone*. Polymer Composites, 2007. **28**(6): p. 785-796.
100. Giants, T.W., *Crystallinity and Dielectric-Properties of Peek, Poly(Ether Ether Ketone)*. Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994. **1**(6): p. 991-999.
101. Chen, J.F., E.V. Morozov, and K. Shankar, *A combined elastoplastic damage model for progressive failure analysis of composite materials and structures*. Composite Structures, 2012. **94**(12): p. 3478-3489.
102. Diao, X., L. Ye, and Y.-W. Mai, *Fatigue behaviour of CF/PEEK composite laminates made from commingled prepreg. Part I: experimental studies*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1997. **28**(8): p. 739-747.
103. Lachaud, F. and R. Barriol, *DELAMINAGE DE MATERIAUX COMPOSITES A FIBRES DE CARBONE ET A MATRICES ORGANIQUES*. 1997, Université Paul Sabatier Toulouse, N° national de thèse 1997TOU30237.
104. Lustiger, A., F. Uralil, and G. Newaz, *Processing and Structural Optimisation of PEEK Composites*. Polymer Composites, 1990. **11**(1): p. 65-75.
105. Maekawa, Z., et al., *Reliability evaluation of mechanical properties of AS4/PEEK composites*. Composites, 1994. **25**(1): p. 37-45.
106. Sun, C.T. and Y. Rui, *Orthotropic elasto-plastic behavior of AS4/PEEK thermoplastic composite in compression*. Mechanics of Materials, 1990. **10**: p. 117-125.
107. Tai, N.H., C.C.M. Ma, and S.H. Wu, *Fatigue behaviour of carbon fibre/PEEK laminate composites*. Composites, 1995. **26**(8): p. 551-559.

108. Vogler, T.J. and S. Kyriakides, *Inelastic behavior of an AS4/PEEK composite under combined transverse compression and shear. Part I: experiments*. International Journal of Plasticity, 1999. **15**(8): p. 783-806.
109. Yang, J.N., *Fatigue and Residual Strength Degradation for Graphite/Epoxy Composites Under Tension-Compression Cyclic Loadings*. Journal of Composite Materials, 1978. **12**(1): p. 19-39.
110. Lagattu, F. and M.-C. Lafarie-Frenot, *Spécificités du comportement mécanique de composites stratifiés à fibres longues et à matrice thermoplastique*. 1994, Université de Poitiers: Poitiers, N° national de thèse 1994POIT2338.
111. Uralil, F.S., G.M. Newaz, and A. Lustiger, *Processing effects and damage tolerance in poly(etheretherketone) composites*. Polymer Composites, 1992. **13**(1): p. 7-14.

Chapitre 2 Matériaux et méthodes expérimentales

2.1	Matériaux utilisés	71
2.1.1	Matrice PolyEtherEtherKetone (PEEK).....	71
2.1.2	Fibres de carbone (tissu sec unidirectionnel)	72
2.1.3	Préimprégné PEEK/Fibres de carbone	73
2.1.4	Nanotubes de carbone (NTC).....	75
2.2	Méthodes expérimentales	76
2.2.1	Analyse Enthalpique Différentielle (AED)	76
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	76
	➤ <i>Application</i>	77
2.2.2	Analyse Mécanique Dynamique (AMD)	79
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	79
	➤ <i>Rappels sur la viscoélasticité</i>	80
	➤ <i>Application</i>	82
2.2.3	Nanoindentation	83
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	83
	➤ <i>Application</i>	86
	➤ <i>Etude sur la rugosité</i>	87
2.2.4	Spectroscopie Raman	90
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	90
	➤ <i>Applications</i>	92
2.2.5	Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD)	92
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	92
	➤ <i>Applications</i>	94
2.2.6	Source de courant continu (DC).....	95
	➤ <i>Principe de mesures</i>	95
	➤ <i>Applications</i>	95
2.2.7	Emission acoustique (EA).....	97
	➤ <i>Principe et dispositif expérimental</i>	97
	➤ <i>Applications</i>	100
2.2.8	Dissolution chimique.....	101
2.2.9	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	102
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

2.1 Matériaux utilisés

Pendant ce projet, une quantité importante de matériaux a été utilisée. En effet, dans un premier temps il était prévu de disposer d'une nappe de préimprégné PEEK/carbone et une nappe de préimprégné PEEK/carbone/nanotubes de carbone. Cependant, l'indisponibilité de cette seconde nappe a engendré quelques modifications au niveau des matériaux utilisés. La solution alternative a donc été d'utiliser des nappes de fibres de carbone sèches dans le but de les imprégner avec les films de PEEK/NTC.

2.1.1 Matrice PolyEtherEtherKetone (PEEK)

La matrice utilisée sur ce projet est fournie par la société Evonik (Marl, Allemagne). Cette matrice est un polymère thermoplastique PEEK. L'avantage des thermoplastiques comparé aux thermodurcissables est leur recyclabilité puisqu'ils peuvent être refondus et ainsi être réutilisés.

Lors de cette thèse il s'est avéré intéressant d'étudier deux grades différents de ce PEEK le 1000P et le 2000P, livrés sous forme de poudre. Ces deux grades diffèrent essentiellement par leur viscosité. En effet le grade 1000P possède une viscosité newtonienne de 150 Pa.s, plus faible que le grade 2000P dont la viscosité est de 280 Pa.s. Il est important de préciser que pour le matériau final c'est le grade 2000P qui a été choisi. En effet, la nappe UD de préimprégné PEEK/carbone fourni par Toho-Tenax étant faite à partir de PEEK2000P, il est apparu plus cohérent de travailler sur le même grade, dans un souci de comparabilité entre le composite PEEK/carbone et PEEK/carbone/NTC. Ces deux grades possèdent sinon à peu près les mêmes caractéristiques en particulier sur la température de fusion qui avoisine les 340°C. Le Tableau 2-1 regroupe les principales valeurs caractéristiques pour les deux grades de PEEK.

Tableau 2-1 : Principales caractéristiques du PEEK 1000P et 2000P (données techniques Evonik)

	<i>PEEK 1000P</i>	<i>PEEK 2000P</i>
<i>T_f (°C)</i>	≈ 340	≈ 340
<i>T_g (°C)</i>	155	155
<i>Granulométrie (μm)</i>	500	500
<i>Limite d'élasticité à la traction (MPa)</i>	105	100
<i>Déformation limite d'élasticité (%)</i>	5,5	5
<i>Déformation à la rupture (%)</i>	10	30
<i>Module élastique (MPa)</i>	3800	3700
<i>Isolant électrique (S/cm)</i>	10 ⁻¹⁴	10 ⁻¹⁴
<i>Solvant organique</i>	–	–
<i>Viscosité η₀ (Pa.s)</i>	153	273

2.1.2 Fibres de carbone (tissu sec unidirectionnel)

De manière à pouvoir réaliser le composite PEEK/fibres de carbone/nanotubes de carbone il a été décidé d'utiliser des nappes de fibres de carbone sèches. Ces nappes seront ensuite imprégnées par des films de PEEK/NTC puis consolidées afin d'obtenir le composite final. Dans un premier temps, il était prévu d'utiliser un rouleau de tissu sec de fibres HTS40, c'est-à-dire, les mêmes que celles employées dans le préimprégné. Cependant, Toho-Tenax n'ayant pas eu la capacité de nous fournir ce matériau à temps il a été décidé d'utiliser un rouleau de fibres de carbone T700GC déjà présent dans le laboratoire et fourni par la société Hexcel-Composites. Les fibres de carbone sont reliées entre elles par des fils de couture en fibres de verre, espacés tous les 60 mm environ, comme le montre la Figure 2-1 ci-dessous.

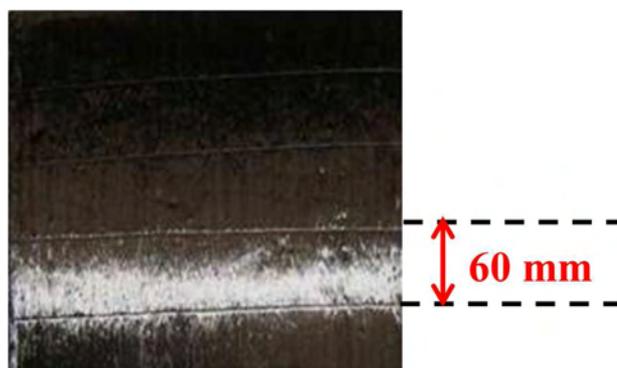


Figure 2-1: Agrandissement sur les fils de chaînes tous les 60 mm maintenant les fibres dans la nappe UD

Les caractéristiques physiques et mécaniques de ce tissu sont listées dans le Tableau 2-2 ci-dessous.

Tableau 2-2: Propriétés des fibres de carbone T700GC (// signifie suivant l'axe des fibres)

Résistance à la traction //	4,9 GPa
Module d'Young //	240 GPa
Allongement à la rupture //	2,0 %
Masse volumique	1,80 g/cm ³
Diamètre d'une fibre	7 μm
Epaisseur d'un pli	250 μm
CTE //	-0,38.10 ⁻⁶ /°C
λ_{th} //	0,75 J/g.°C

Ces fibres de carbone sont des fibres Hautes Résistance (HR) tout comme les fibres HTS40. Nous verrons dans le Tableau 2-4 qu'il existe peu de différence entre ces deux types de fibres.

2.1.3 Préimprégné PEEK/Fibres de carbone

La société Toho-Tenax (Wuppertal, Allemagne) est en charge de fournir la nappe UD de préimprégné PEEK/fibres de carbone. Cette nappe est vendue sous l'appellation TPUD PEEK-HTS40. Les caractéristiques de ce préimprégné sont présentées dans le Tableau 2-3. Celle-ci est composée de PEEK 2000P pour la matrice, et de fibres de carbone HTS40.

Tableau 2-3 : Caractéristiques du prepreg PEEK/fibres de carbone (données Toho-Tenax)

Caractéristiques	Valeurs
Poids surfacique du prepreg (g/cm ²)	220
poids surfacique des fibres (g/cm ²)	145
Fraction massique de matrice (wt%)	34
Epaisseur d'un pli (mm)	0,136
Masse volumique des fibres (g/cm ³)	1,77
Masse volumique de la matrice (g/cm ³)	1,30

Le grand avantage de ce préimprégné TP est sa facilité de stockage contrairement au préimprégné classique TD, qui doivent être stockés au congélateur à -18°C, pour éviter la

réticulation de la matrice. Pour les thermoplastiques, le rouleau peut être stocké à température ambiante étant donné qu'il n'y a pas de réticulation de la matrice à ces températures. En ce qui concerne la mise en œuvre de ce préimprégné, Toho-Tenax recommande d'utiliser une température de consolidation comprise entre 360 et 410°C, avec une pression comprise entre 10 et 40 bars, et un temps de consolidation pouvant aller de 10 à 30 minutes.

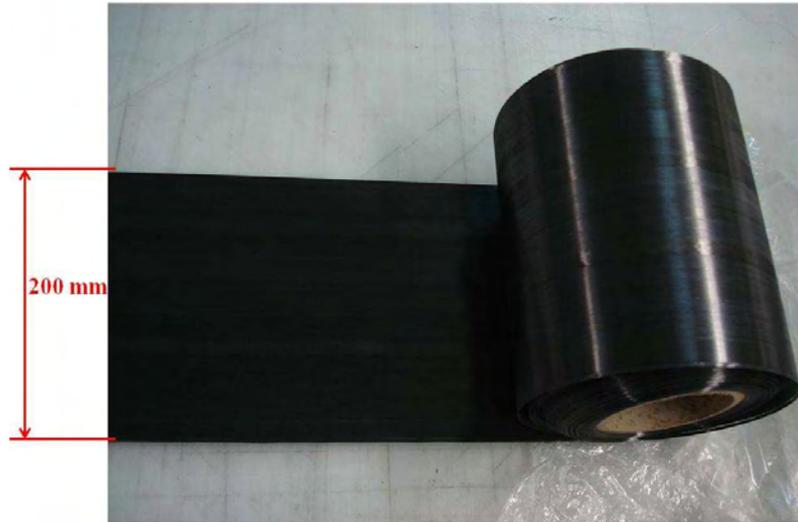


Figure 2-2: Nappe de préimprégné PEEK/fibres de carbone HTS40

Comme précisé dans la partie 2.1.2, il est important de rappeler que les fibres utilisées dans ce préimprégné ne sont pas les mêmes que celles employées dans le tissu sec. Cependant, comme en témoigne le Tableau 2-4, les caractéristiques de ces fibres sont relativement proches.

Tableau 2-4: Caractéristiques des fibres de carbone HTS40 (données Toho-Tenax)

Résistance à la traction //	4,6 GPa
Module d'Young //	240 GPa
Allongement à la rupture //	1,8 %
Masse volumique	1,77 g/cm ³
Diamètre d'une fibre	7 μm

Cette nappe de préimprégné a été employée lors de cette étude pour les essais préliminaires sur les composites « sandwiches » PEEK/fibres de carbone/NTC. Après l'arrêt de ces essais, cette nappe de PEEK/carbone a été utilisée principalement pour la fabrication de plaque composite UD PEEK/Fibres de carbone. Ces plaques seront utilisées pour tous les essais de caractérisation mécanique et électrique.

2.1.4 Nanotubes de carbone (NTC)

Les nanotubes de carbone utilisés tout au long de ce projet sont approvisionnés par Arkema et sont vendus sous la dénomination GraphiStrength C100. Ces NTC sont des multiparois c'est-à-dire qu'ils possèdent plus de 2 feuillets de graphène. Ils sont synthétisés par dépôt chimique en phase vapeur dans un réacteur de type lit fluidifié. Les NTC de l'étude sont conditionnés dans des bocaux contenant 100g d'une poudre de NTC sèche. Les caractéristiques de ces NTC multi-parois sont résumées dans le Tableau 2-5. Les NTC se présentent donc sous forme de pelotes, comme l'illustre la Figure 2-3, qui seront ensuite mélangés mécaniquement avec la poudre de PEEK avant d'être introduit dans l'extrudeuse bi-vis.

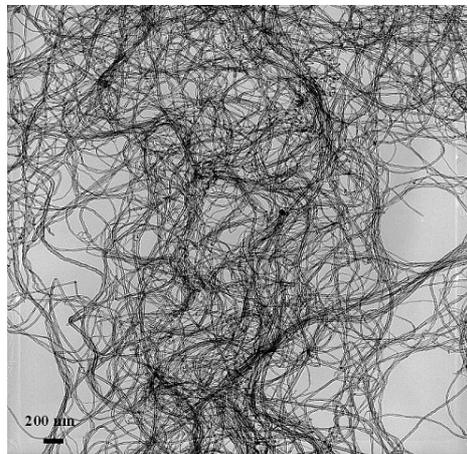


Figure 2-3: Image de microscopie électronique de MWCNT Graphistrength

Tableau 2-5: Caractéristiques des MWCNT de la gamme Graphistrength C100 (données Arkema)

<i>Caractéristiques</i>	<i>Valeur</i>
Pureté (% en poids)	> 90 ou 97
Nombre de parois moyens	5-15
Diamètre moyen (nm)	10-15
Longueur (µm)	0,1-10
Module d'Young (GPa)	1200
Résistance à la traction (GPa)	150
Masse volumique (g/cm ³)	2,6
Conductivité thermique (W/m.K)	3000
Conductivité électrique (S/m)	10 ⁵ -10 ⁷

2.2 Méthodes expérimentales

De manière à caractériser le matériau il est important de disposer de techniques d'analyse adaptées pour déterminer les différents paramètres associés à son comportement physique comme la T_g , la T_f , ainsi que les différentes caractéristiques mécaniques telles que le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (ν)...

Nous donnons ci-après les procédures expérimentales mises en œuvre dans nos travaux.

2.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle (AED)

➤ *Principe et dispositif expérimental*

L'AED ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) en anglais est une technique d'analyse thermique qui repose sur la mesure de flux de chaleurs échangés entre l'échantillon à analyser et une référence. Cet appareil a pour principe de mesurer l'énergie nécessaire qu'il faut fournir à l'échantillon pour que la différence de température avec la référence soit proche de zéro. Le plus généralement, on utilise un creuset vide en aluminium pour la référence. Il peut exister plusieurs types de DSC. Les deux plus importantes sont :

i) La DSC à flux de chaleur (celle que nous utilisons) qui est constituée d'un seul four. On place la référence et l'échantillon sur un socle métallique et des thermocouples mesurent la différence de température entre les deux creusets (voir Figure 2-4). A partir de ces mesures, la DSC arrive à remonter aux variations de capacité calorifique entre l'échantillon et la référence.

ii) La DSC à compensation de puissance, constituée de deux fours indépendants. On place respectivement l'échantillon et la référence dans les fours, et le principe repose sur la comparaison des énergies de chauffe et non de la température. En effet, on peut contrôler de manière indépendante la puissance de chauffe des deux fours.

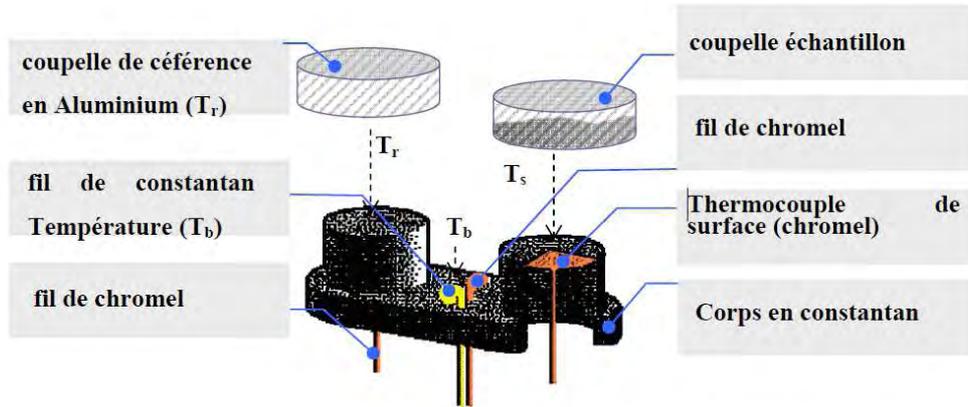


Figure 2-4 : Schéma du dispositif expérimental pour une DSC à flux de chaleur [1]

Dans les deux cas, il faut prendre en compte plusieurs paramètres lorsque l'on effectue une mesure comme, la masse de l'échantillon, les vitesses de rampes en température, les plages de température choisies, et l'atmosphère environnante.

En ce qui concerne l'échantillon, de faibles quantités (de l'ordre de quelques mg) sont placées dans des capsules en aluminium qui peuvent être hermétiques ou non.

La DSC utilisée dans cette étude est une DSC modulée Q100 de la société TA Instruments. De manière à prendre en compte les variations de mesure de cet appareil sensible, trois échantillons minimums seront passés pour les différents matériaux étudiés.

➤ Application

La calibration de l'appareil est effectuée avec des échantillons d'indium pour les mesures de flux et de températures. Les expériences ont lieu sous flux d'azote gaz (50 ml/min). Par ailleurs, la masse des échantillons est d'environ 5mg. Ceci permet d'éviter tout gradient de température (contribution de la conductivité thermique) en leur sein.

Les essais réalisés consistent en des rampes de températures de 10°C/min jusqu'à 400°C, un palier isotherme de 5 minutes et un refroidissement de 10°C/min jusqu'à la température ambiante. Ces essais permettent d'obtenir la température de transition vitreuse (T_g) des matériaux ainsi que leur enthalpie de fusion (H_f). Cette enthalpie de fusion nous sert ensuite à remonter au taux de cristallinité du matériau étudié d'après l'équation suivante :

$$X_{mc} = \frac{\Delta H}{(1 - X_{mr})H_f} \quad \text{éq(2.1)}$$

Où X_{mc} est la fraction massique de cristallinité alors que X_{mr} est la fraction massique de fibres de carbone ou de nanotubes de carbone dans le composite. H_f représente l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin avec comme valeur théorique 130 J/g [2]. ΔH est la valeur de l'enthalpie de fusion déterminé sous l'aire du pic comme le montre la Figure 2-5.

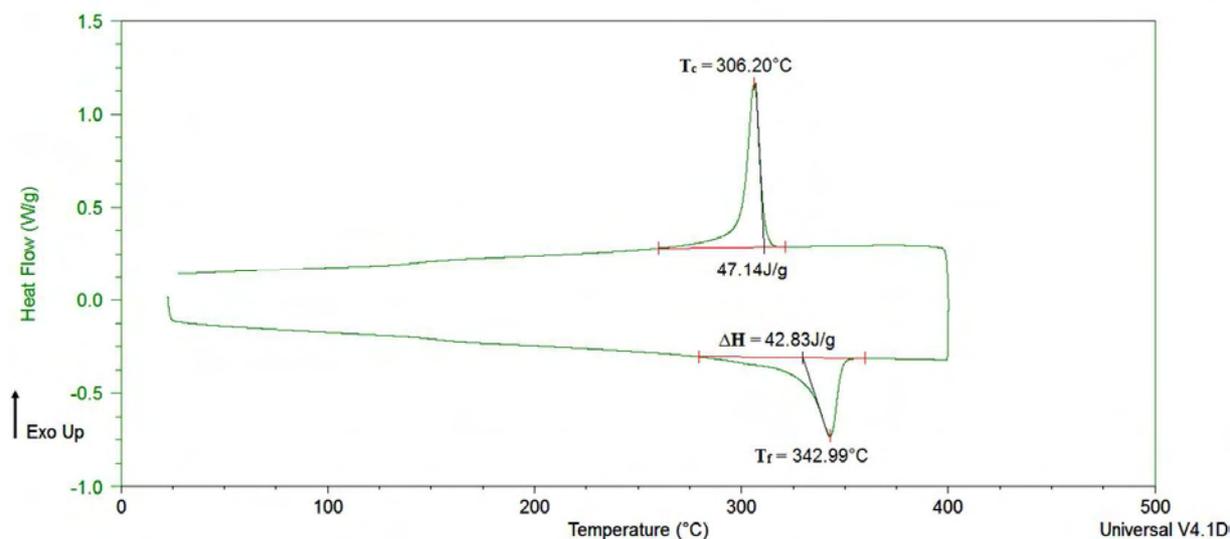


Figure 2-5 : Exemple de thermogramme obtenu en DSC avec le pic de fusion à 343°C et le pic de cristallisation à 306°C

A ce jour, la DSC reste une des techniques simple et fiable pour déterminer des taux de cristallinité. En atteste le nombre conséquent de publications [2-16] utilisant cette méthode.

Dans un premier temps, une étude sera réalisée de manière à vérifier l'influence des vitesses de chauffe et de refroidissement sur le taux de cristallinité. En effet, l'étude impliquant l'utilisation de plusieurs procédés de mise en œuvre (extrudeuse, presse à injecter, presse à plateaux chauffants, autoclave), il est donc important de vérifier l'influence de cette vitesse car d'un procédé à l'autre il pourra y avoir des différences de vitesses de refroidissement. Les résultats de cette analyse seront présentés dans le Chapitre 3. Dans un second temps, des essais non isothermes seront réalisés sur les différents matériaux de l'étude (granulés, films, éprouvettes injectées, composites). Cette étude aura pour but de déterminer s'il existe une influence des procédés sur la cristallisation du nanocomposite PEEK/NTC.

2.2.2 Analyse Mécanique Dynamique (AMD)

➤ *Principe et dispositif expérimental*

L'équipement d'AMD, ou Dynamic Mechanical Analysis (DMA) en anglais, utilisé dans cette étude est une DMA+100 de la société Métravib (aujourd'hui appelée Acoem). Cet appareil, largement employé dans la communauté scientifique [17-21], permet de déterminer les caractéristiques thermo-viscoélastiques des matériaux sollicités. Il permet ainsi, grâce à un excitateur dynamique, d'imposer à l'échantillon testé des déformations ou des contraintes en appliquant des efforts allant jusqu'à 100N. Cet appareil possède également une enceinte thermique permettant de travailler de -150 à 450°C. Les fréquences de sollicitations sont comprises entre 1 et 200 Hz. Il est possible cependant, de descendre à des fréquences beaucoup plus basses en adaptant un capteur basse fréquence pouvant aller jusqu'à 10^{-3} Hz.

Le principe de base de cet instrument est d'appliquer à un échantillon de dimensions connues, une excitation dynamique d'amplitude et de fréquence connues. La mesure des déformations et des efforts dynamiques permet d'obtenir la raideur de l'échantillon. Ensuite, à partir de la géométrie connue, on peut déduire les caractéristiques mécaniques du matériau, telles que le module d'Young ou l'angle de perte (voir éq 2.5). L'enceinte thermique permet également de réaliser ses essais sous rampes de température et ainsi obtenir des données telles que la température de transition vitreuse (T_g), au travers de sa manifestation mécanique (pic α de relaxation mécanique principale), et si l'on élève suffisamment la température de l'enceinte thermique on assistera à la chute du module liée au début de la fusion (T_f). De plus, il est possible de réaliser des isothermes à multifréquences, ce qui permet de construire des courbes maîtresses, donnant ainsi un profil des caractéristiques du matériau sur une plage fréquentielle étendue, en vérifiant le principe WLF. La Figure 2-6 présente la DMA utilisée lors de cette étude et permet de voir l'enceinte thermique.

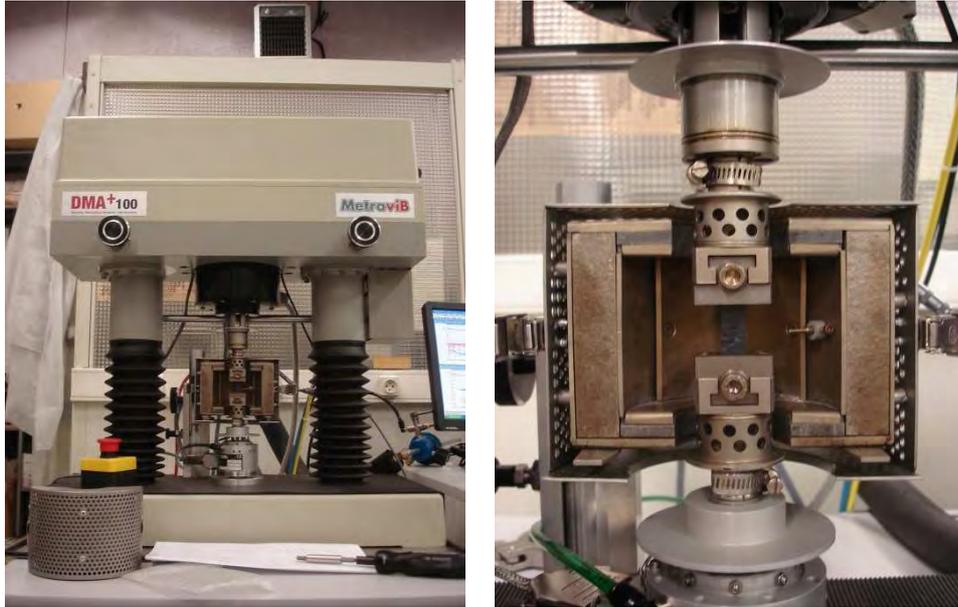


Figure 2-6: DMA+100 de Metravib et zoom sur l'enceinte thermique

➤ **Rappels sur la viscoélasticité**

Les matériaux sont classés en plusieurs catégories suivant leur réponse à un effort donné. Nous nous intéresserons dans le cas présent à l'étude du comportement élastique, visqueux et viscoélastique.

Lorsqu'un matériau est purement élastique, il ne subit que des déformations réversibles. La réponse (déformation) est donc en phase avec l'effort (contrainte) appliqué. Il suit donc la loi linéaire de Hooke décrite par l'équation 2.2. Cette élasticité peut être assimilée à un ressort (cf Figure 2-7)

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{éq(2.2)}$$

Lorsqu'un matériau est purement visqueux il existe une relation linéaire entre la charge et la vitesse de chargement (équation 2.3) qui correspond au modèle newtonien. Cette viscosité η peut être schématisée par un amortisseur.

$$\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon} \quad \text{éq(2.3)}$$

Dans le cas d'un matériau viscoélastique la déformation subie présente un déphasage compris entre 0 et $\pi/2$ noté δ et appelé l'angle de perte (voir Figure 2-7). Le modèle de Voigt

correspond à ce type de comportement et est représenté par un ressort mis en parallèle avec un amortisseur (voir Figure 2-7).

La Figure 2-7 illustre des comportements élastique et viscoélastique. Une contrainte statique σ_s est imposée à un échantillon et l'on applique ensuite, une contrainte dynamique σ_d oscillant autour de cette valeur statique. Dans le cas d'un comportement élastique, on se rend compte que la déformation est en phase avec la contrainte appliquée. Pour un comportement viscoélastique, il existe un déphasage (représenté par l'angle de perte) entre la réponse et la sollicitation.

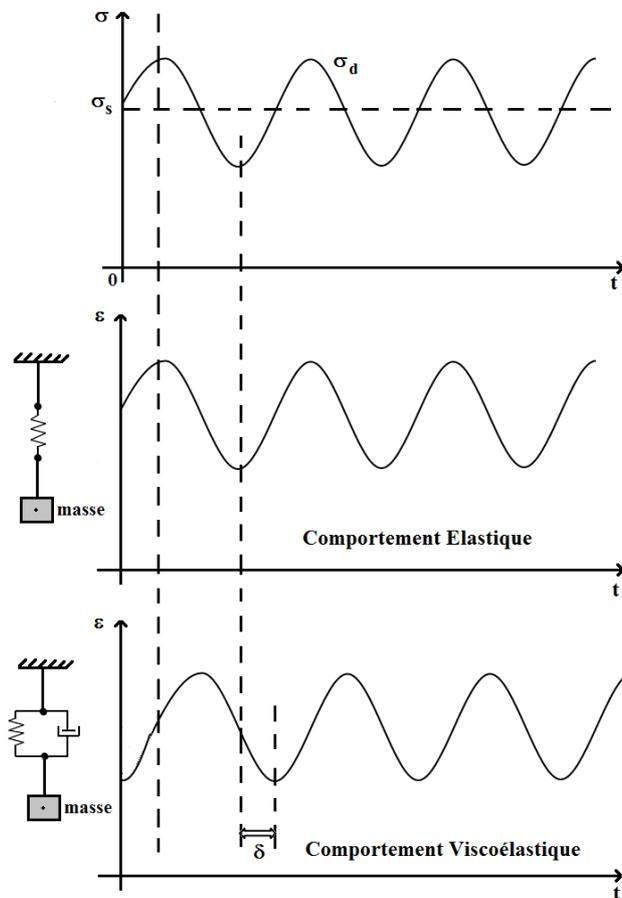


Figure 2-7: Représentation des comportements élastiques et viscoélastiques d'un matériau

Dans le cas de l'étude, le PEEK est un polymère thermoplastique qui a un comportement viscoélastique. Les mesures de DMA permettront donc d'obtenir l'angle de déphasage (δ) qui existe entre la sollicitation et la réponse.

➤ *Application*

Dans un premier temps, cet appareil va permettre de corréler les résultats de DSC sur la T_g en effectuant des rampes de températures. Ces rampes seront effectuées de -150 à 320°C de manière à pouvoir déterminer les différentes relaxations mécaniques présentées par l'échantillon. Ensuite, à partir de la raideur mesurée par l'appareil, il est possible de remonter aux différentes caractéristiques mécaniques du matériau comme les modules de conservation et de perte (E' et E'') ainsi que l'angle de perte δ . Pour cela, le logiciel DYNATEST fourni avec l'appareil se base sur des modèles numériques et mécaniques afin d'obtenir ces données. Ainsi, le module de conservation E' est obtenu en fonction de la raideur et de la géométrie de l'échantillon comme le montre l'équation 2.4.

$$E' = K \cdot F_c \cdot \frac{H}{S_e} \cdot \cos \delta \quad \text{éq(2.4)}$$

Avec E' le module de conservation en GPa et K la raideur en N/m. F_c est un facteur correctif dépendant de la géométrie de l'échantillon. Les dimensions géométriques concernent la hauteur de l'échantillon H en m et la surface excitée de l'échantillon S_e en m². Enfin, δ est l'angle de perte en degré (°).

Pour ce qui concerne la tangente de l'angle de perte, il est facile de l'obtenir à partir des modules de conservation et de perte à partir de l'équation 2.5 :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{éq(2.5)}$$

Où E'' est le module de perte en GPa ; E' est le module de conservation en GPa et δ l'angle de perte en degré (°)

Des essais en isothermes multifréquences seront également menés de manière à construire les courbes maîtresses des différents matériaux, et ainsi, pouvoir déterminer l'influence de la fraction massique des NTC sur le comportement mécanique du nanocomposite PEEK/NTC par rapport au PEEK non chargé. La construction de ces courbes se fait à l'aide de la Loi de WLF que nous décrirons par la suite dans la partie 4.1.3 du Chapitre 4.

Pour terminer sur ces essais de DMA, une étude dynamique a été réalisée couplée à des mesures de conductivité électrique de manière à déterminer l'influence de la déformation du composite sur ses propriétés électriques. Ces essais seront plus longuement détaillés dans la partie 4.3.2 du Chapitre 4.

2.2.3 Nanoindentation

➤ *Principe et dispositif expérimental*

Le nanoindenteur utilisé lors de cette étude est un Nano Hardness Tester de la société CSM Instruments. Une pointe de type Berkovich descend de manière verticale par rapport à l'échantillon et s'enfonce lentement (100 mN/min) dans la matière jusqu'à une force maximale définie préalablement. La charge est ensuite réduite jusqu'à l'obtention d'une relaxation partielle ou totale du matériau.

Ce nanoindenteur dispose d'une gamme de force allant de 0,1 à 500 mN avec une résolution de 0,04 μ N. La profondeur de pénétration maximale est de 200 μ m avec une résolution de 0,04 nm. La Figure 2-8 présente ce nanoindenteur et montre un exemple d'indent obtenu sur une éprouvette de PEEK non chargé. L'image (Figure 2-8b)) est obtenue par le microscope optique couplé au nanoindenteur (objectif X100).

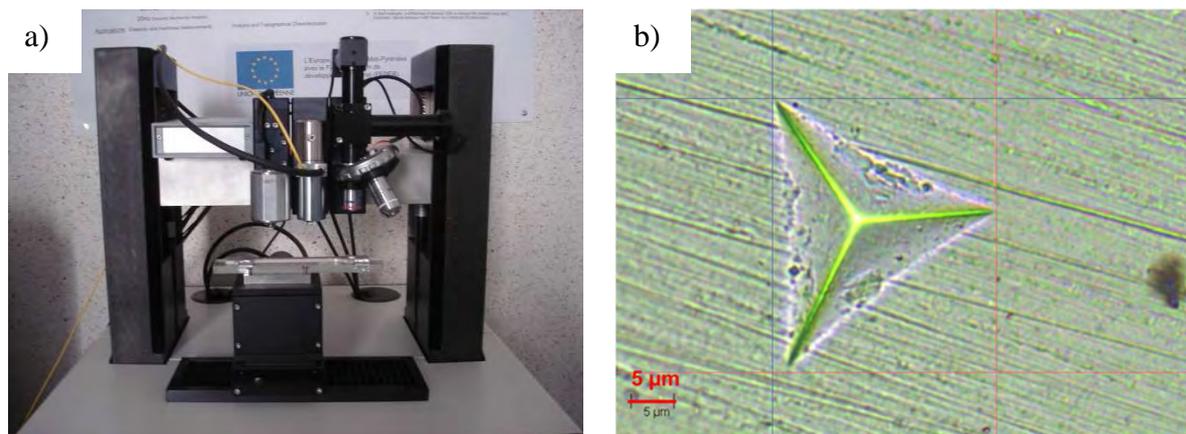


Figure 2-8: a) Nanoindenteur CSM et b) exemple d'un indent laissé dans une éprouvette

L'état de surface est un élément essentiel à prendre en compte dans les expériences de nanoindentation. Ainsi, plus l'on dispose d'un bon état de surface, meilleures seront les mesures. En effet, les propriétés mécaniques des matériaux testés sont calculées à partir d'un modèle qui suppose que la surface de l'échantillon est parfaitement plane. Si l'on vient donc indenter dans une zone où il y a un « creux », le vrai contact surfacique est sous-estimé et par conséquent la dureté calculée est surestimée. Au contraire, si l'on vient indenter dans une zone où on a un « pic », le contact non uniforme de la surface fait augmenter la contrainte locale. Cette contrainte peut ainsi déformer le matériau, et engendrer une plus grande

profondeur de pénétration pour un chargement plus faible avec donc une dureté calculée plus faible.

Nous apporterons par la suite, des preuves expérimentales que nous avons obtenues sur l'importance de l'état de surface des échantillons.

L'intérêt de la nanoindentation est la corrélation existante entre la dureté et le module élastique. La Figure 2-9 représente un cycle classique de mesures avec une force appliquée entre les points A et B, un palier de maintien de 10s (entre points B et C) et une relaxation partielle ou totale du matériau entre les points C et D. En ce qui concerne la dureté celle-ci est déterminée par l'équation (2.6) :

$$H_{IT} = \frac{F_m}{A_p} \quad \text{éq(2.6)}$$

Avec F_m la force maximale appliquée en mN et A_p la surface résiduelle de contact en μm^2 .

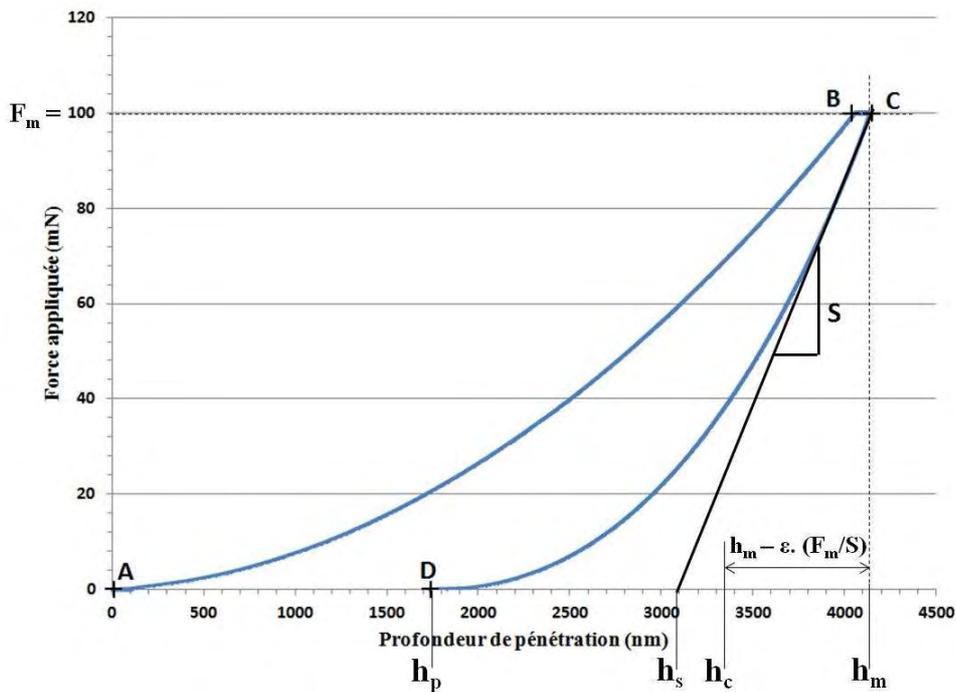


Figure 2-9 : Cycle classique de charge/décharge d'un nanoindent

Pour un indenteur parfait type Berkovitch la surface de contact réelle entre la pointe et l'échantillon est donnée en fonction de la hauteur de contact h_c par la relation :

$$A_p = 24,5 \times h_c^2 \quad \text{éq(2.7)}$$

Oliver et Pharr [22] définissent la hauteur de contact comme directement reliée à h_m et h_s par la relation :

$$h_c = h_m - h_s \quad \text{éq(2.8)}$$

Où h_m correspond à la profondeur atteinte par l'indenteur à la force maximale appliquée F_m , et h_s correspond au déplacement de la surface à la périphérie du contact. Les différentes hauteurs h_m , h_c , h_p et h_s sont représentées sur la Figure 2-10.

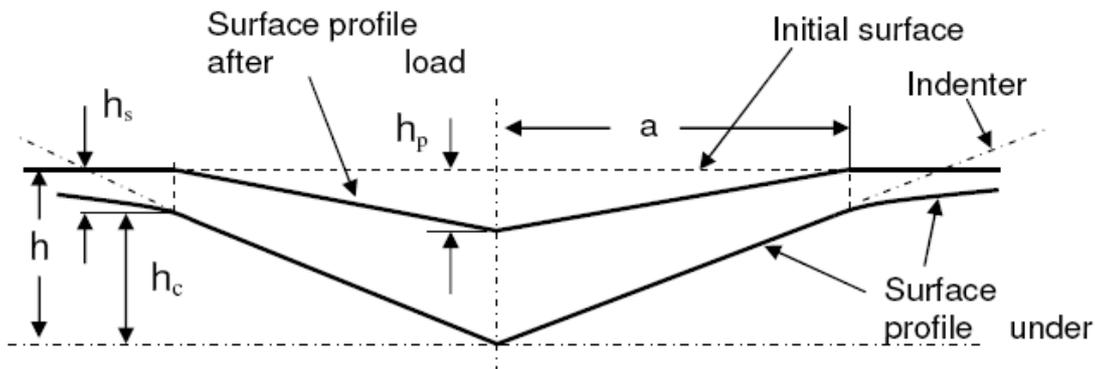


Figure 2-10 : Représentation schématique d'une empreinte d'indent pendant l'essai (données CSM)

En s'inspirant des équations de Sneddon [23], Oliver et Pharr définissent h_s par :

$$h_s = \varepsilon \cdot \frac{F_m}{S} \quad \text{éq(2.9)}$$

Où : ε est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur. $\varepsilon = 0,75$ pour un indenteur de type Berkovitch car la pointe est assimilée à un paraboloid de révolution. S correspond à la raideur de contact.

Si l'on reporte le résultat de l'équation 2.9 dans l'équation 2.8 on obtient pour la hauteur de contact h_c l'expression :

$$h_c = h_m - \varepsilon \cdot \frac{F_m}{S} \quad \text{éq(2.10)}$$

Dans leur modèle, Oliver et Pharr prennent en compte l'usure de la pointe Berkovitch en proposant d'exprimer la surface de contact réelle (A_p) en fonction de h_c par une relation polynomiale de type :

$$A_p(h_c) = 24,5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots\dots\dots + C_8h_c^{1/128} \quad \text{éq(2.11)}$$

Le premier terme décrit un indenteur parfait alors que les autres termes décrivent la déviation due à l'usure de l'indenteur. Une calibration de l'appareil est donc nécessaire afin de déterminer cette fonction d'aire $A_p = f(h_c)$.

Le module élastique quant à lui se calcule à partir de la raideur S et de la surface résiduelle de contact (A_p). La raideur S correspond à la raideur tangentielle lors de la décharge, comme le montre la Figure 2-9. Un module réduit E_{IT}^* est d'abord calculé d'après l'équation (2.12), avant d'obtenir le module élastique E_{IT} par l'équation (2.13) :

$$E_{IT}^* = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_p}} \quad \text{éq(2.12)}$$

$$\frac{1}{E_{IT}^*} = \frac{(1 - \nu^2)}{E_{IT}} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad \text{éq(2.13)}$$

L'indice i correspond aux propriétés de l'indenteur. ν représente le coefficient de Poisson et A_p la surface résiduelle de contact (en μm^2). Le fabricant donne pour l'indenteur : $\nu_i = 0,07$ et $E_i = 1141$ GPa.

➤ **Application**

A la base, cette technique d'indentation est utilisée pour la caractérisation de films minces pour lesquels la profondeur de pénétration doit être faible. Dans le cas de ces travaux de thèse, c'est justement la taille de l'indenteur qui s'avère être intéressante. En effet, de manière à essayer de déterminer l'homogénéité de la distribution spatiale des NTC dans des éprouvettes haltères normalisées en PEEK/NTC, et l'influence des NTC sur les propriétés mécaniques des nanocomposites, il apparait nécessaire de travailler à la plus petite échelle possible. Cela permet d'avoir la vision la plus proche de la réalité du matériau.

Il a donc été décidé d'effectuer plusieurs campagnes d'essais sur cet appareil. Tous les essais de nanoindentation ont été réalisés à température ambiante. La première campagne consiste à faire varier la force appliquée et à regarder son influence sur la profondeur de pénétration. Elle est réalisée sur les éprouvettes PEEK/NTC et a pour but de fixer les paramètres de mesure. La seconde campagne, la plus importante, consiste à appliquer cette méthode, avec les paramètres fixés grâce à la campagne d'essais n°1, sur les éprouvettes haltères PEEK/NTC,

de manière à déterminer la répartition des NTC le long de la surface des éprouvettes, mais également dans leur épaisseur. Ce travail a été effectué sur des éprouvettes de PEEK comportant différents taux de NTC, à savoir 0,5 ; 1 ; 2 et 3 wt%. Pour travailler dans l'épaisseur des éprouvettes, une opération de fraisage est effectuée après le premier passage sur la surface de l'échantillon. 1 mm de matière est ainsi enlevée à l'aide d'une fraise adaptée aux polymères thermoplastiques. Cette opération est réitérée jusqu'à arriver au cœur de l'éprouvette soit à 2 mm d'épaisseur.

➤ *Etude sur la rugosité*

Une fois le fraisage effectué, on réalise une étude au rugosimètre de manière à obtenir la valeur de R_a moyen en surface des éprouvettes. En théorie, il est conseillé, si l'on se réfère à la norme ISO 14577-4, qui propose une méthode d'essai pour les revêtements métalliques et non métalliques, d'avoir une valeur de R_a inférieure à 5% de la profondeur de pénétration maximale. Dans le cas de notre étude, R_a doit être inférieur à $0,2 \mu\text{m}$ puisque pour le cas du PEEK non chargé la profondeur de pénétration est de $4 \mu\text{m}$.

Le rugosimètre utilisée lors de cette étude est un SurfTest SJ-500 de la société Mitutoyo. L'échantillon est placé sur un marbre de manière à assurer la planéité des essais (voir Figure 2-11a)). La longueur totale analysée au rugosimètre est de 75 mm (voir Figure 2-11b)).

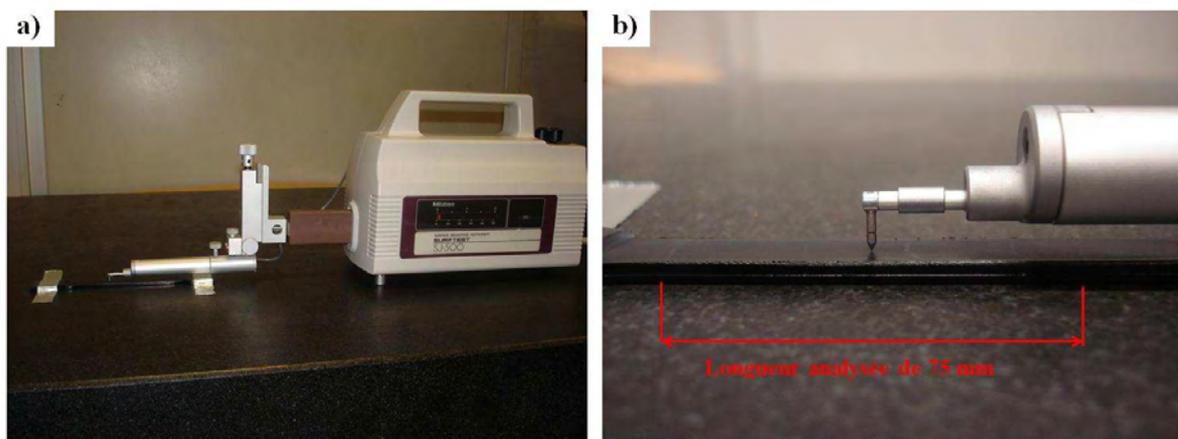


Figure 2-11 : a) Photo du montage expérimental pour l'étude de la rugosité et b) zoom sur la longueur analysée

Après le premier fraisage, la valeur de R_a est comprise entre $1,3$ et $2,1 \mu\text{m}$. Ces valeurs sont bien supérieures à la rugosité préconisée par l'ISO 14577-4. Pour démontrer la nécessité d'avoir un bon état de surface et ainsi rectifier les surfaces des éprouvettes de PEEK avec ou sans NTC juste après le fraisage de leur surface, des mesures de nanoindentation sont quand

même effectuées. Cela met en évidence la dispersion des mesures. Cette dispersion est présentée sur la Figure 2-12, pour un échantillon PEEK/3%NTC (wt %).

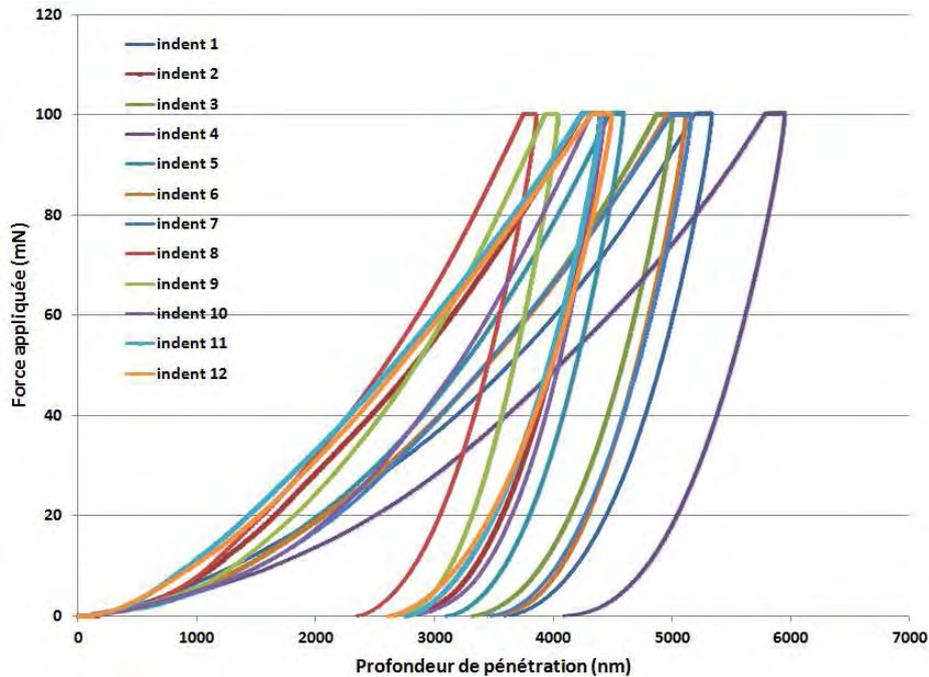


Figure 2-12 : Courbes de mesures en nanoindentation après l'opération de fraisage- PEEK/3wt% NTC

Sur cette courbe on remarque aisément la mauvaise homogénéité des résultats étant donné que la profondeur de pénétration varie entre 3800 et 5900 nm.

De manière à pouvoir réaliser des mesures correctes avec une profondeur de pénétration homogène, on effectue un polissage des surfaces qui viennent d'être fraisées, en utilisant différents grades d'abrasifs SiC (1000, 2400 et 4000) [24]. Cette opération se termine au feutre et à la poudre diamantée de granulométrie 1 μm . La surface des éprouvettes obtenue a ainsi un aspect poli miroir.

L'étude de la rugosité obtenue après ce polissage permet de constater une valeur de R_a moyenne comprise entre 0,04 et 0,2 μm ce qui rentre tout à fait dans les bornes de la norme ISO 14577-4.

Ces résultats sont corroborés par la bonne homogénéité des mesures, comme en atteste la Figure 2-13, représentant la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration sur le même échantillon après l'opération de polissage.

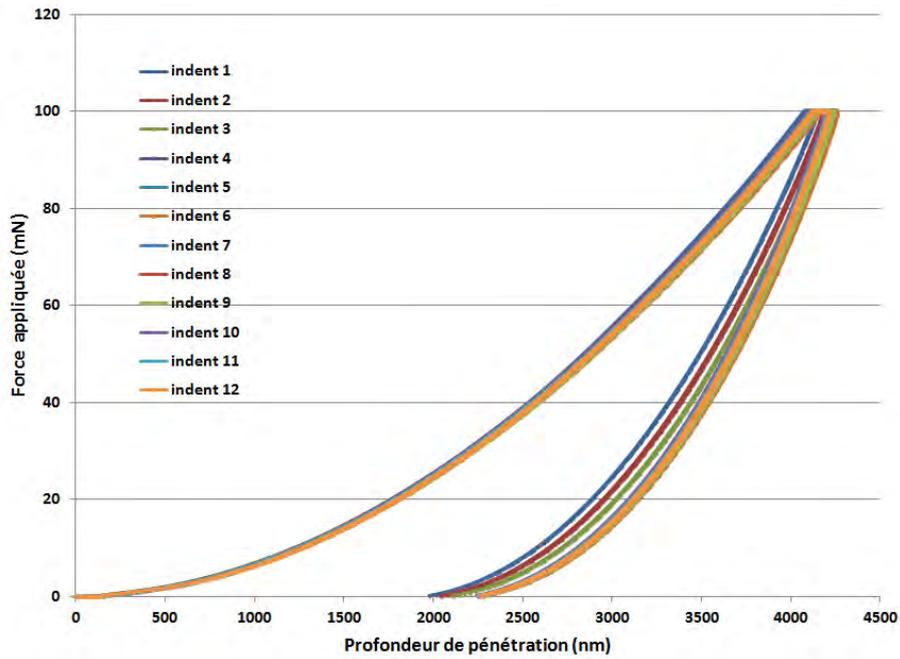


Figure 2-13: Courbes de nanoindentation après le polissage de la surface PEEK/3 wt % NTC

L'historique de la Figure 2-14 présente la rugosité en fonction des différentes étapes de préparation de l'échantillon. Ce diagramme permet de bien se rendre compte de l'importante rugosité engendrée par le fraisage de l'éprouvette, et la nécessité de polir l'échantillon pour revenir à un état de surface correct pour les mesures de nanoindentation.

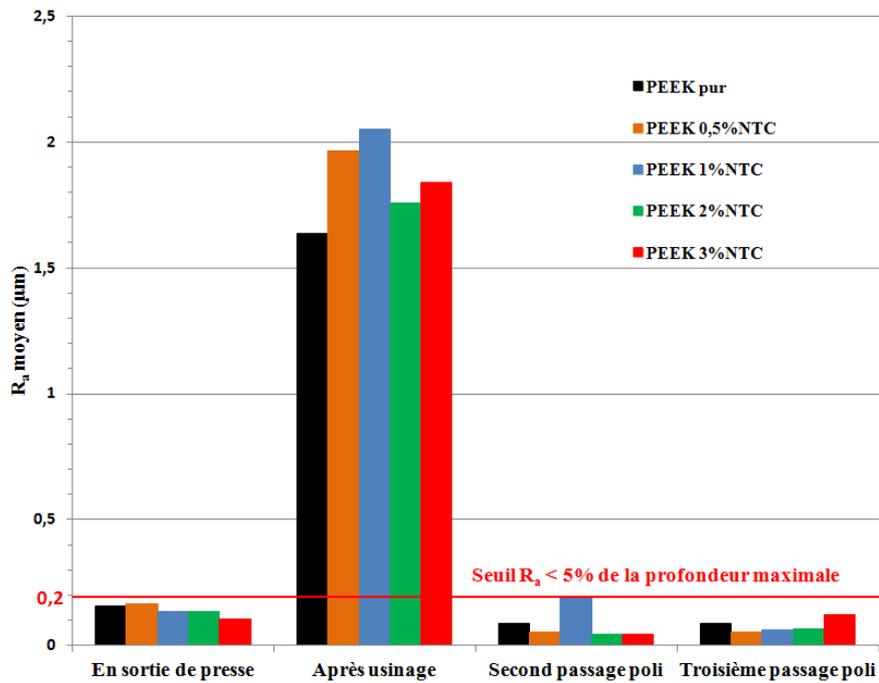


Figure 2-14: Histogramme de la rugosité en fonction des surfaces étudiées

2.2.4 Spectroscopie Raman

➤ *Principe et dispositif expérimental*

La spectroscopie Raman est une technique non destructive qui a pour but d'observer et de caractériser la composition chimique et moléculaire d'un matériau. L'échantillon est soumis à un rayonnement LASER. La majeure partie du faisceau lumineux est transmis dans le matériau et une mineure partie diffusée. Par analyse de la lumière diffusée et la détection de pics à certaines longueurs d'ondes, on peut en déduire la composition de l'échantillon. En focalisant le faisceau laser sur une petite partie du milieu, il est possible d'analyser les propriétés de ce milieu sur un volume de quelques μm^3 .

L'appareil utilisé est un Xplora de la société Horiba. Il est composé, d'un microscope optique à plusieurs grossissements (x10, x50, x100), d'un LASER et d'un spectromètre Raman (Figure 2-15).

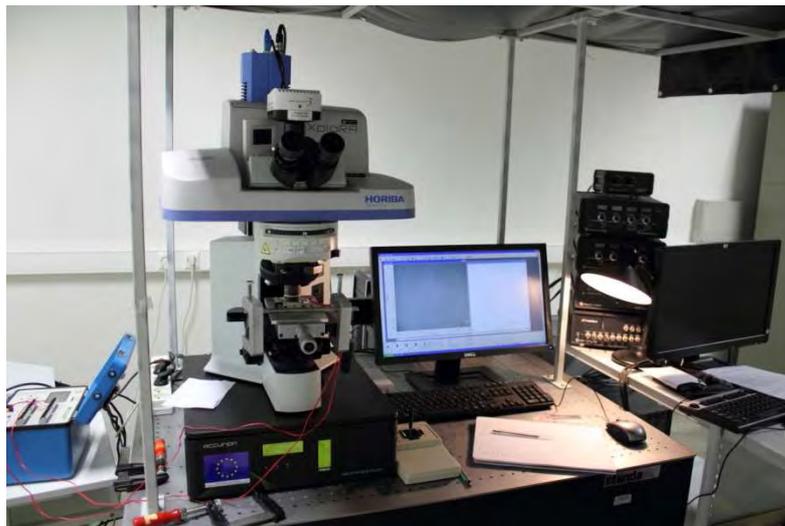


Figure 2-15: Spectromètre Raman Xplora du CEMES (CNRS)

Les nanotubes de carbone sont des structures unidimensionnelles. La quantification de l'énergie suivant le diamètre, permet d'avoir une augmentation considérable du signal Raman, quand l'énergie du LASER est proche d'une des énergies quantifiées par l'expression :

$$E(eV) = ii \times \frac{0,8}{d} \quad \text{éq(2.14)}$$

Où : i est un entier (multiple de 3 pour les nanotubes métalliques, différent d'un multiple de 3 pour les nanotubes semi-conducteurs) et d le diamètre du nanotube (en nm).

Pour les nanotubes mono ou bi-parois, le signal Raman est dominé par le signal des nanotubes en résonance, supplantant largement le signal des nanotubes hors résonance. Lorsque le diamètre est grand, cet effet de quantification n'est plus présent et l'amplification du signal devient négligeable. Pour les nanotubes multi-parois, il n'y a plus vraiment de résonance sélective et l'intensité du signal Raman est proche de celui du graphite, c'est-à-dire qu'il est assez faible. Tous les nanotubes contribuent alors au signal observé. La profondeur de pénétration de la lumière dans le visible correspond à environ 90 couches de graphène. Pour des nanotubes multi-parois, on ne sonde que la surface de l'échantillon, à savoir quelques feuillets de graphène en épaisseur. La largeur de la bande Raman est aussi un point important. Dans le cas de nanotubes multi-parois, la largeur de bande G est grande, avec en corollaire une intensité faible. C'est la raison qui fait que dans le cas de nanotubes de carbone dans le PEEK, leur signature spécifique est plus faible que le signal diffus provenant de la matrice amorphe. La Figure 2-16 présente un spectre typique obtenu par spectroscopie Raman pour un nanocomposite PEEK/NTC.

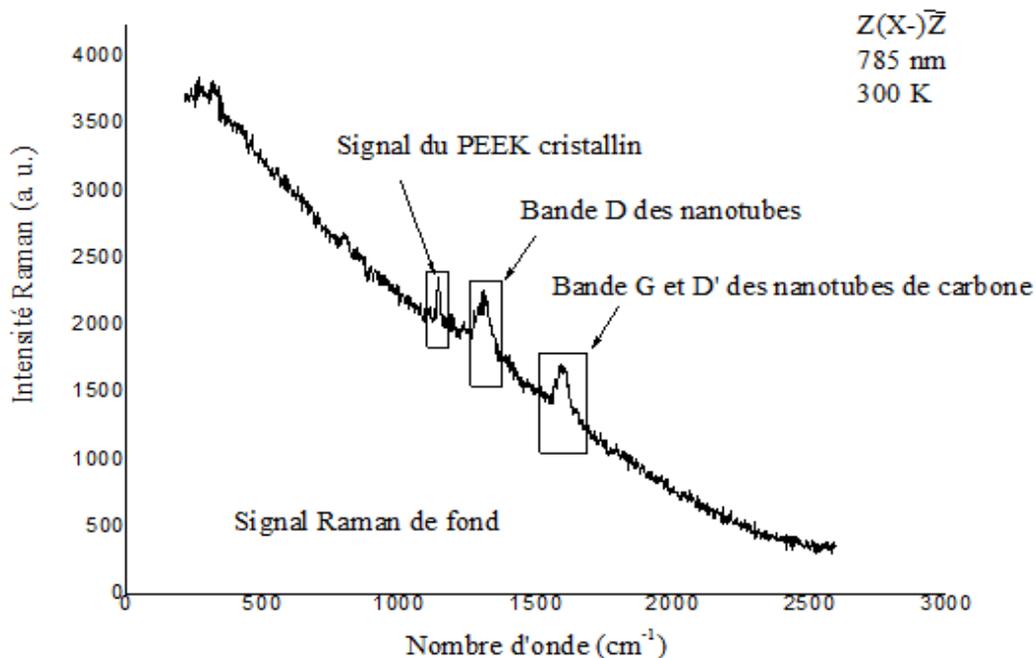


Figure 2-16 : Spectre typique obtenu par spectroscopie Raman d'un nanocomposite PEEK chargé de NTC

Le signal fin associé au PEEK cristallin est localisé à 1143 cm^{-1} .

La bande D des nanotubes de carbone correspond aux défauts. Sa position dépend de la longueur d'onde d'excitation. Avec une excitatrice à 785nm, elle est positionnée à 1307 cm^{-1} .

La bande G est la vibration en opposition de phase des atomes. Elle est localisée à 1580-1585 cm^{-1} . La bande D' est également associée aux défauts (comme la bande D). Elle est localisée à 1610 cm^{-1} .

L'intensité des bandes D et D' augmente avec la longueur d'onde. Ces bandes sont donc très intenses dans le proche infrarouge comparé à une longueur d'onde dans le visible. La bande D correspond à un processus de double résonance inter-vallées alors que la bande D' correspond à un processus de double résonance intra-vallée.

Les essais présentés dans ce mémoire sont réalisés au CEMES (UPR, CNRS) avec la collaboration du Pr. Wolfgang Bacsa, du Dr. Pascal Puech et d'Ekaterina Pavlenko doctorante impliquée dans le projet INMAT. Des précédents travaux réalisés au CEMES [25] ont déjà montré qu'il était possible avec la spectroscopie Raman d'analyser la dispersion des NTC dans un polymère en réalisant une cartographie du volume étudié. En effet, un code de couleur est défini pour chaque bande (D, D', G et PEEK) du spectre obtenu. Cette partie sera plus longuement expliquée lors de l'analyse des essais dans la partie 3.4.2 du Chapitre 3.

➤ *Applications*

Les essais vont donc porter sur les éprouvettes injectées des nanocomposites PEEK/NTC (chargés à 0,5 ; 1 ; 2 et 3wt%) et PEEK non chargé. Ces essais consisteront à déterminer la distribution spatiale des NTC à la surface et au cœur des échantillons. Cette analyse fine permettra de corroborer les résultats de la dispersion des NTC obtenus en nanoindentation.

2.2.5 Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD)

➤ *Principe et dispositif expérimental*

La Spectroscopie Diélectrique Dynamique est une technique de mesure des propriétés diélectriques et de conduction électrique des matériaux. Elle permet de travailler sur une large gamme de températures (-150 à +300°C) et de fréquences (10^{-2} à 1.10^6 Hz) pour des matériaux présentant des impédances comprises entre 10 et $10^{14} \Omega$.

L'appareil utilisé est un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS4000 équipé d'un analyseur de fréquences gain/phase Solartron 1260, couplé à une interface active basse et haute fréquences (Broadband Dielectric Converter) (Figure 2-17).

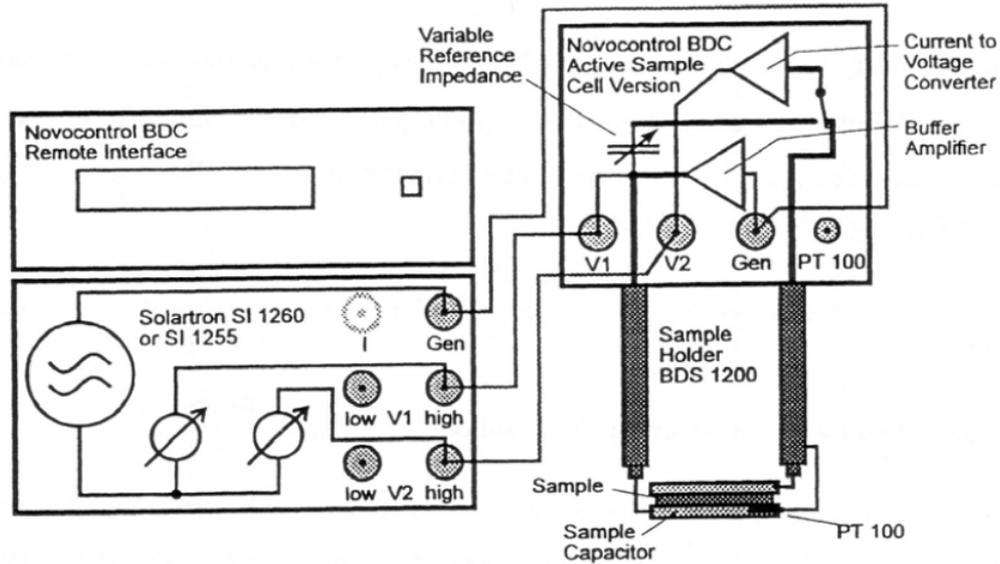


Figure 2-17: Dispositif expérimental de SDD du CIRIMAT (UPS-CNRS-INPT)

La mesure en SDD permet d'appliquer une tension sinusoïdale $U(t)$ à l'échantillon. $U(t)$ peut s'exprimer sous la forme :

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) \quad \text{éq(2.15)}$$

Cette tension $U(t)$, à une fréquence donnée, induit dans le matériau un courant alternatif $I^*(\omega)$ (éq 2.16) de même fréquence mais déphasé d'un angle φ .

$$I^*(\omega) = I_0 \exp(j\omega t + \varphi) \quad \text{éq(2.16)}$$

L'impédance du matériau peut ainsi être mesurée. Sa forme complexe Z^* s'exprime à l'aide de l'équation 2.17

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} \quad \text{éq(2.17)}$$

Cette grandeur contient la réponse diélectrique du matériau et ne dépend que de la géométrie de l'échantillon (distance entre électrodes (d) et section (S)) et des propriétés diélectriques intrinsèques du matériau.

La réponse du matériau à la sollicitation électrique sinusoïdale peut être assimilée à la réponse d'un circuit en parallèle (RC). Il est alors possible de calculer l'admittance Y^* du matériau qui est l'inverse de l'impédance. Cette admittance est reliée à la conductivité par l'équation 2.18.

$$Y^* = \sigma^* \cdot \frac{d}{S} \quad \text{éq(2.18)}$$

Avec

$$\sigma^* = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) \quad \text{éq(2.19)}$$

Lors de notre étude, seule la partie réelle de la conductivité complexe $\sigma'(\omega)$ sera prise en compte dans l'analyse des spectres de conductivité. Cette conductivité σ' correspond à la conduction des charges électriques dont la direction est en phase avec le champ électrique appliqué. La partie imaginaire σ'' correspond à l'énergie emmagasinée sous forme de champ électrique.

➤ *Applications*

Les essais de SDD ont été réalisés au sein du laboratoire CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier. Ces essais ont été encadrés par le Pr. Philippe Demont et réalisés par Mlle. Pauline Van Durmen doctorante impliquée dans le projet INMAT. Une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le seuil de percolation électrique. Comme nous le verrons dans le Chapitre 4, ce seuil est atteint pour une fraction massique de NTC située entre 2 et 2,5 %.

Par la suite, les mesures concerneront les échantillons de PEEK/NTC chargés à 0,5 ; 1 ; 2 et 3% en masse de NTC. Dans un premier temps, des essais en fréquence (de 10^{-2} à 10^6 Hz) seront conduits à température ambiante sur deux formes différentes (films et éprouvettes) des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. Dans un second temps, des essais en fréquence (de 10^{-1} à 10^6 Hz) sur des isothermes, compris entre -150 et 230°C, seront réalisés, de manière à obtenir des informations sur la durabilité de la conductivité électrique, lorsque celle-ci est soumise à des contraintes thermiques.

2.2.6 Source de courant continu (DC)

➤ *Principe de mesures*

De manière à compléter l'analyse des nanocomposites PEEK/NTC réalisée en SDD, des mesures de conductivité en courant continu sont effectuées. La source de courant utilisée dans le cadre de cette thèse est une Yokogawa GS610. Cet appareil permet de travailler soit en courant, soit en tension. Ainsi, il est capable d'enregistrer directement lors de l'injection du courant la tension de réponse. Il permet également de travailler, soit en deux fils, soit en quatre fils. Le maximum toléré pour ce générateur est de 110 V et 3,2 A. Il est possible de générer des courants de l'ordre du μA . Cette source de courant est donc adaptée pour des matériaux semi-conducteurs.

Ce type de mesure permet de remonter à la conductivité électrique de l'échantillon par la relation qui lie la résistance électrique à la conductivité. En effet, comme on l'a dit précédemment cet appareil enregistre la tension (U) associée au courant injecté (I). Il est donc possible d'obtenir la résistance électrique (R) de l'échantillon par :

$$U = RI \quad \text{éq(2.20)}$$

Connaissant la résistance on peut remonter à la résistivité (ρ) du matériau par :

$$\rho = \frac{RS}{L} \quad \text{éq(2.21)}$$

Où : S est la section (en m^2) et L est la longueur utile (en m).

Or, La résistivité est la grandeur inverse de la conductivité donc :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{éq(2.22)}$$

➤ *Applications*

Ces mesures en courant continu vont concerner les nanocomposites PEEK/NTC sous forme d'éprouvettes injectées. Un balayage de 20 à 50 μA est réalisé sur ces échantillons avec une résolution de 100 pA. Deux configurations de montage vont être utilisées. Pour les essais à température ambiante et sans aucune contraintes (thermiques, mécaniques) les mesures sont

effectuées à l'aide de deux étaux spécialement conçus pour ce type de mesures (voir Figure 2-18). Les surfaces des échantillons sont métallisées à l'aide d'une laque d'argent.



Figure 2-18 : Photo du montage expérimental pour les mesures de conductivité à l'ambiante

Comme en SDD, une étude sur la durabilité de la conductivité est réalisée en courant continu (DC). Les échantillons vont donc être soumis à des contraintes thermiques et mécaniques. Pour ce type d'essais, il n'est plus possible d'utiliser les étaux décrits précédemment. En effet, pour les essais en DMA, il faut trouver un moyen de fixer les électrodes aux éprouvettes. Après plusieurs tentatives infructueuses, il est décidé de venir insérer les électrodes au cœur des éprouvettes. Pour cela deux trous de 2 mm de diamètre sont percés dans l'épaisseur. L'intérieur de ces trous est ensuite métallisé et les électrodes insérées. La Figure 2-19 illustre ce montage.

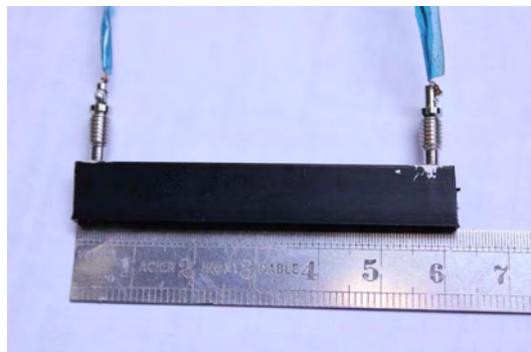


Figure 2-19 : Photo du montage expérimental pour les mesures de conductivité sous contrainte (mécaniques, thermiques)

2.2.7 Emission acoustique (EA)

L'émission acoustique (EA) est généralement utilisée dans le domaine des composites pour le contrôle non destructif de pièces (CND). Elle est également largement employée pour le suivi d'essais mécaniques sur des matériaux composites (CRFP ou autres) [26-30]. En effet, l'endommagement ou la rupture de ce type de matériau génèrent des ondes acoustiques. L'avantage de cette technique est qu'elle procure des informations en temps réel sans perturber l'exploitation des résultats.

➤ *Principe et dispositif expérimental*

Le principe d'émission acoustique correspond à un phénomène de libération d'énergie élastique sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau ayant des processus dynamiques de déformation. En effet, lorsqu'ils sont soumis à des contraintes externes, les matériaux composites subissent différents types de dégradations résultant de l'endommagement local au niveau de la matrice, de la rupture des fibres et de la détérioration de l'interface fibre-matrice. Suite à un endommagement, une partie de l'énergie emmagasinée est dissipée en créant des micro-déplacements de matière dont une fraction se retrouve sous la forme d'ondes élastiques. Lorsque ces ondes élastiques atteignent la surface, on peut les détecter grâce à un (ou des) capteur(s), comme l'illustre la Figure 2-20. L'information ne peut cependant être perçue qu'au moment de l'évènement, ce qui représente la limitation principale de cette technique d'analyse.

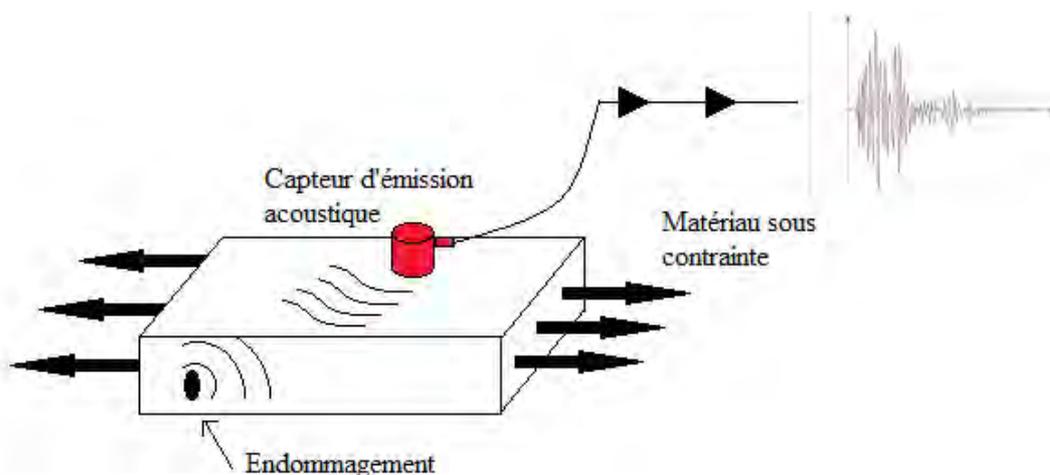


Figure 2-20: Principe de l'émission acoustique

On peut distinguer deux types d'émission acoustique : l'émission continue et l'émission transitoire. Comme le montre la Figure 2-21a), l'émission transitoire se présente sous forme d'ondes sinusoïdales amorties, désignées par le terme de salves ou d'évènements. Ce type d'émission a pour origine des mécanismes très énergétiques, comme les phénomènes de propagation de fissure conduisant à la rupture, ou des ruptures de fibres dans les composites. L'émission continue (Figure 2-21b)) est un ensemble d'émissions discrètes dont les salves sont très rapprochées et ne peuvent être séparées les unes des autres. Le signal d'émission acoustique se traduit par une augmentation apparente du bruit de fond. Cette émission est principalement liée à des phénomènes de déformations plastiques. Dans le cas des matériaux composites, on n'observe généralement pas d'émission acoustique continue.

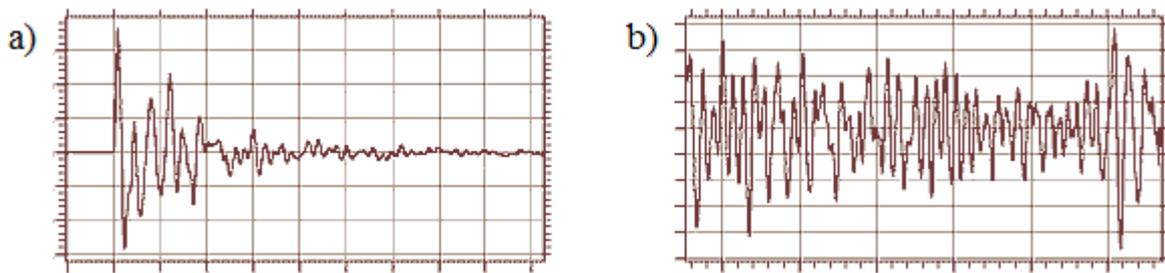


Figure 2-21: Emission acoustique de type a) transitoire et b) continue

Chaque salve contient des informations relatives à la nature des sources de l'émission. En analysant ces paramètres, il est possible de déterminer la nature des endommagements [27].

Les principales caractéristiques exploitables sont représentées sur la Figure 2-22. Ces paramètres sont définis par un seuil d'acquisition, fixé à une valeur légèrement supérieure au bruit de fond.

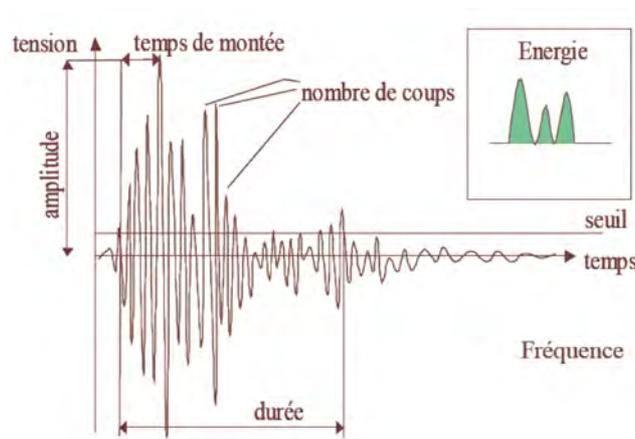


Figure 2-22: Paramètres mesurés sur une salve d'émission acoustique

Les paramètres enregistrés en temps réel sont les suivants :

- L'amplitude (en dB)
- La durée de la salve (en μs) représente le temps qui sépare le premier et le dernier dépassement du seuil
- Le nombre de coups représente le nombre de fois où le signal dépasse le seuil sur toute sa durée
- Le temps de montée (en μs) représente le temps entre le premier dépassement de seuil et le pic d'amplitude maximale
- La fréquence moyenne (en kHz) représente le nombre de coups d'une salve divisé par la durée de la salve
- L'énergie absolue du signal (en attoJoule) définie par :

$$E = \int_t^{t+T} s(t)^2 dt \quad \text{éq(2.23)}$$

Le système d'acquisition d'émission acoustique utilisé au sein de l'ICA est composé de deux capteurs résonnants, de deux préamplificateurs d'un gain de 40 dB et d'une carte d'acquisition permettant l'enregistrement des données. L'enregistrement et le traitement des données sont effectués à l'aide du logiciel MISTRAS 2001 de la société Physical Acoustics Corporation. Les capteurs utilisés proviennent de la même société et sont commercialisés sous l'appellation Nano30. Il est important de calibrer correctement ces capteurs, car plusieurs paramètres dépendant de leurs caractéristiques, sont utilisés dans le logiciel MISTRAS. Ces paramètres d'ordre temporels sont appelés PDT, HDT et HLT. Le PDT ou (Peak Definition Time en anglais) a pour objectif de détecter l'amplitude maximum et être sûr de bien visualiser un évènement. Le PDT se définit par :

$$PDT = \frac{\text{Distance entre deux capteurs}}{\text{célérité la plus rapide dans le matériau}} \quad \text{éq(2.24)}$$

La célérité correspond à la vitesse du son qui se propage dans le matériau selon l'équation :

$$V_{son} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \times \frac{(1 - \nu)}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)}} \quad \text{éq(2.25)}$$

Où : E est le module d'Young du PEEK (en Pa), ρ est la masse volumique du PEEK (en kg/m^3) et ν le coefficient de Poisson du matériau.

Le HDT (ou Hit Definition Time en anglais) permet de sélectionner le signal qui nous intéresse. Pour ne visualiser que l'écho principal, il est recommandé de calculer le HDT selon :

$$HDT = \frac{20}{\text{fréquence capteur}} \quad \text{éq(2.26)}$$

Enfin, le HLT (ou Hit Lockout Time en anglais) permet d'inhiber le HDT afin qu'il ne se ré-enclenche pas de façon à ne visualiser que l'écho principal. Dans ce cas HLT est défini par :

$$HLT \geq \frac{\text{Longueur structure}}{\text{vitesse de propagation}} \quad \text{éq(2.27)}$$

Afin de ne pas enregistrer des éventuels évènements sonores parasites, un seuil d'amplitude minimal est fixé. Les valeurs de ces différents paramètres sont présentées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Paramètres utilisés pour l'acquisition des résultats dans MISTRAS 2001

<i>Paramètres</i>	<i>Valeurs</i>
<i>PDT</i>	<i>43 μs</i>
<i>HDT</i>	<i>64 μs</i>
<i>HLT</i>	<i>73 μs</i>
<i>Seuil d'amplitude</i>	<i>30 dB</i>

➤ *Applications*

Comme il a été dit précédemment, cette méthode a été largement employée pour l'étude de l'endommagement de composites renforcés par des fibres de carbone ou de verre [26-30]. Cette technique est très efficace de par la présence des fibres qui rigidifient la structure du matériau. Ainsi, lorsqu'une rupture de fibres s'effectue l'amplitude du signal est très importante [26]. Lors de notre étude, nous proposons d'employer cette méthode pour étudier l'endommagement du composite PEEK/NTC. Il est à préciser qu'à ce jour, il n'y a pas à notre connaissance d'études de suivi d'endommagement en E.A., réalisées sur du polymère renforcé uniquement par des nanocharges. En effet, il n'est pas certain que l'amplitude du signal créée par la rupture des NTC ou de la matrice soit suffisamment importante pour être détectée. Il a donc été décidé de coupler cette méthode avec un suivi de la résistance électrique du matériau durant les essais mécaniques. Ces résultats seront présentés dans la partie 4.4. du Chapitre 4.

2.2.8 Dissolution chimique

La dissolution chimique est utilisée de manière à pouvoir déterminer le taux volumique de porosité ($V_p\%$) ainsi que le taux massique et volumique de fibres ($V_f\%$) au sein des composites. Ces essais ont été réalisés en suivant la norme NF EN 2564. Comme il a été expliqué précédemment dans la partie 2.1.1, il n'existe aucun solvant pour le PEEK à température ambiante ou du moins la littérature publique ne fait état d'aucun solvant connu pour le PEEK. Pour arriver à dissoudre la matrice PEEK il est donc nécessaire d'utiliser de l'acide sulfurique concentré à 95% et de le chauffer à 160°C. Une fois le polymère dissout, on rajoute du peroxyde d'hydrogène concentré à 30% de manière à rendre le pH neutre, avant de rincer les fibres de carbone avec de l'eau distillée dans un creuset filtrant. Les creusets utilisés ont un volume de 30 mL et un diamètre de 30 mm et proviennent de la société VWR. Les creusets ont un disque filtrant intégré (verre fritté) de porosité 2 (soit une taille des pores de 40 à 100 μm). Ces creusets sont dans un premier temps pesés à vide à l'aide d'une balance de précision (1/10 mg) PRECISA 40SM-200A.



Figure 2-23 : Montage expérimental du poste de dissolution chimique et ballon avec polymère dissout et fibres de carbone- ICA Toulouse

La Figure 2-23 présente le montage expérimental utilisé pour la dissolution chimique. Les fibres sont ensuite séchées et pesées dans leurs creusets. A partir des différentes masses pesées et des masses volumiques connues de chaque constituant (matrice, fibres) il est possible de remonter aux taux volumiques de porosité V_p (%) et de fibres V_f (%). Une fois la pesée réalisée, une observation au MEB est effectuée afin de s'assurer que les fibres de carbone ne

comportent pas de résidus de matrice thermoplastique. La Figure 2-24 présente un des clichés MEB réalisés. La surface des fibres de carbone observée est bien lisse et aucun résidu de matrice PEEK n'apparaît. La dissolution chimique de la matrice PEEK est totale. Cette méthode est donc efficace pour obtenir le taux de porosité V_p (%) et le taux volumique de fibres V_f (%).

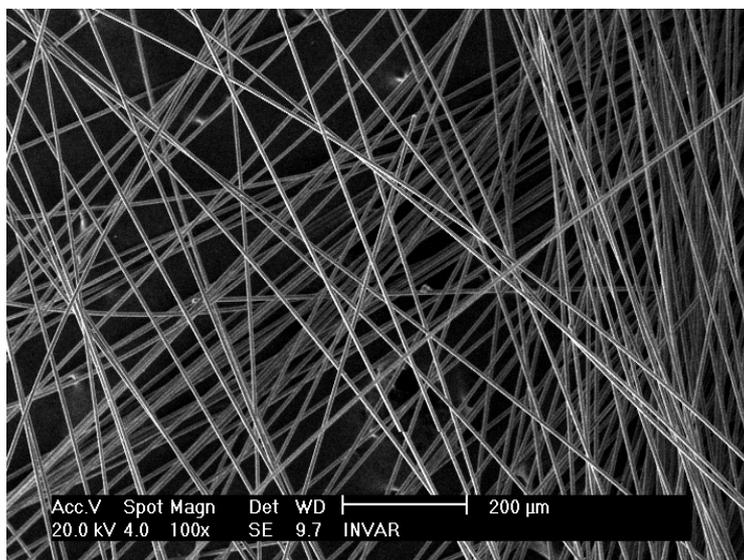


Figure 2-24 : Cliché MEB des fibres de carbone après dissolution chimique de la matrice PEEK

2.2.9 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un microscope électronique à balayage avec canon à effet de champ JEOL JSM 6700F est utilisé pour observer les différents nanocomposites PEEK/NTC. Ces observations sont effectuées au sein du service microscopie de l'université Paul Sabatier TEMSCAN avec l'aide de Mr. Stéphane Le Blond du Plouy.

Les NTC étant complètement noyés dans la matrice PEEK ces observations sont réalisées sur des éprouvettes haltères. Ce sont donc les faciès de rupture de ces éprouvettes après traction qui vont permettre de pouvoir observer les NTC.

Une métallisation est effectuée sur chaque échantillon de manière à améliorer le signal en particulier pour le PEEK pur et les composites faiblement chargés en NTC.

D'autres imageries sont également réalisées sur les composites « sandwiches » PEEK/fibres de carbone/Nanotubes de carbone.

Références Bibliographiques

1. El Sawi, I., *Dispersion de nanotubes de carbone et l'intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. 2010, Université Paul Sabatier Toulouse, N° national de thèse 2010TOU30038.
2. Ming, C. and C. Chia-Ting, *Crystallinity of isothermally and nonisothermally crystallized poly(ether ether ketone) composites*. *Polymer Composites*, 1998. **19**(6): p. 689-697.
3. Chris, N.V. and C.S. James, *Crystallization kinetics of polyetheretherketone (peek) matrices*. *Polymer Engineering & Science*, 1986. **26**(22): p. 1574-1581.
4. Bas, C., et al., *Crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone): Time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation diagrams*. *European Polymer Journal*, 1995. **31**(10): p. 911-921.
5. Di Lorenzo, M.L. and C. Silvestre, *Non-isothermal crystallization of polymers*. *Progress in Polymer Science*, 1999. **24**(6): p. 917-950.
6. Gao, S.-L. and J.-K. Kim, *Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part I. Crystallinity and interface adhesion*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2000. **31**(6): p. 517-530.
7. Ijaz, M., M. Robinson, and A.G. Gibson, *Cooling and crystallisation behaviour during vacuum-consolidation of commingled thermoplastic composites*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007. **38**(3): p. 828-842.
8. Sajkiewicz, P., L. Carpaneto, and A. Wasiak, *Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer*, 2001. **42**(12): p. 5365-5370.
9. Supaphol, P., *Application of the Avrami, Tobin, Malkin, and Urbanovici-Segal macrokinetic models to isothermal crystallization of syndiotactic polypropylene*. *Thermochimica Acta*, 2001. **370**(1-2): p. 37-48.
10. Tan, S., et al., *Crystallization kinetics of poly(ether ether ketone) (PEEK) from its metastable melt*. *Polymer*, 1999. **40**(5): p. 1223-1231.
11. Tierney, J.J. and J.W. Gillespie Jr, *Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004. **35**(5): p. 547-558.
12. Jang-Yang, C., C. Ming, and C. Shiou-Chang, *Thermal stability and crystallization kinetics of poly(ether ether ketone)*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1998. **199**(8): p. 1623-1629.
13. Malkin, A.Y., et al., *General treatment of polymer crystallization kinetics - Part I. A new macrokinetic equation and its experimental verification*. *Polymer Engineering & Science*, 1984. **24**(18): p. 1396-1401.
14. Ming, C. and C. Jang-Yang, *Analysis of crystallization kinetics of poly(ether ether ketone)*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998. **36**(8): p. 1335-1348.
15. Ming, C. and C. Shiou-Chang, *Thermal stability and nonisothermal crystallization of short fiber-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1998. **36**(12): p. 2225-2235.
16. Jenkins, M.J., *Crystallisation in miscible blends of PEEK and PEI*. *Polymer*, 2001. **42**(5): p. 1981-1986.

17. Cassignol, C., *Mélanges conducteurs Epoxyde/polypyrrole: Elaboration et caractérisation*. 1998, Université Paul Sabatier: Toulouse, N° National de thèse 1998TOU30216.
18. Díez-Pascual, A.M., et al., *Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites*. Carbon, 2009. **47**(13): p. 3079-3090.
19. Díez-Pascual, A.M., et al., *High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties*. Carbon, 2010. **48**(12): p. 3500-3511.
20. Ganesh Chandra Nayak, R.R., Saswata Bose, and Chapal Kumar Das, *Effect of MWNTs and SiC-Coated MWNTs on Properties of PEEK/LCP Blend*. Journal of Nanotechnology, 2009.
21. Sandler, J., et al., *Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002. **33**(8): p. 1033-1039.
22. Oliver, W.C. and G.M. Pharr, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(06): p. 1564-1583.
23. Sneddon, I.N., *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. International Journal of Engineering Science, 1965. **3**(1): p. 47-57.
24. Pilato, A., *Caractérisation des structures composites bobinées épaisses, application à l'étude du comportement de réservoirs de stockage d'hydrogène*. 2011, Université de Bordeaux I: Bordeaux. p. N° national de thèse 2011BOR14397.
25. Tishkova, V., et al., *Electrical conductivity and Raman imaging of double wall carbon nanotubes in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(10): p. 1326-1330.
26. Godin, N., S. Huguet, and R. Gaertner, *Influence of hydrolytic ageing on the acoustic emission signatures of damage mechanisms occurring during tensile tests on a polyester composite: Application of a Kohonen's map*. Composite Structures, 2006. **72**(1): p. 79-85.
27. Huguet, S., et al., *Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester*. Composites Science and Technology, 2002. **62**: p. 1433-1444.
28. Kurdi, K.E.T., *Contraintes résiduelles de cuisson dans les stratifiés composites à finalité aéronautique: intégration du procédé de mise en oeuvre et étude de leur influence sur les caractéristiques mécaniques*. 2003, Université Paul Sabatier: Toulouse, N° national de thèse 2003TOU30061.
29. Marguerès, P., *Développement de techniques d'investigation et de suivi du comportement des matériaux composites soumis à un endommagement évolutif*. 2000, Université de Technologie de Compiègne: Compiègne, N° national de thèse 2000COMP1306.
30. Nechad, H., *Evaluation de l'endommagement et de la rupture de matériaux hétérogènes par ultrasons et émission acoustique: estimation de la durée de vie restante*. 2004, INSA Lyon, N° national de thèse 2004ISAL0040.

Chapitre 3 Influence des différents procédés de mise en œuvre sur les propriétés physiques des nanocomposites PEEK/ NTC

3.1 Moyens de mise en œuvre	108
3.1.1 Extrudeuse	108
➤ <i>Caractéristiques de l'extrudeuse.....</i>	<i>109</i>
➤ <i>Pré-mélange Poudre PEEK/NTC.....</i>	<i>111</i>
➤ <i>Conditions d'extrusion</i>	<i>111</i>
➤ <i>Profil de température</i>	<i>112</i>
3.1.2 Presse à plateaux chauffants.....	112
➤ <i>Cycle de cuisson.....</i>	<i>113</i>
➤ <i>Configuration dans la presse</i>	<i>114</i>
3.1.3 Presse à injecter.....	116
➤ <i>Caractéristiques techniques</i>	<i>116</i>
➤ <i>Conditions d'injection.....</i>	<i>117</i>
3.2 Influence du grade du PEEK sur les propriétés physiques des nanocomposite PEEK/NTC	118
3.2.1 Propriétés rhéologiques	118
3.2.2 Propriétés électriques	119
3.2.3 Propriétés mécaniques.....	120
3.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallinité.....	122
3.2.5 Influence des différents procédés sur la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC	124
➤ <i>Extrusion (granulés PEEK/NTC).....</i>	<i>124</i>
➤ <i>Presse à plateaux chauffants (films PEEK/NTC).....</i>	<i>128</i>
➤ <i>Injection (éprouvettes haltères PEEK/NTC).....</i>	<i>129</i>
➤ <i>Bilan sur les différents procédés</i>	<i>130</i>
3.3 Influence de la mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PEEK/NTC	131
3.3.1 Essais en DMA.....	131
3.3.2 Essais de traction en statique.....	133
➤ <i>Bilan de l'influence du lieu d'injection sur les éprouvettes PEEK/NTC</i>	<i>136</i>
3.4 Etude de la distribution des NTC dans les éprouvettes haltères des nanocomposites PEEK/NTC	137
3.4.1 Nanoindentation	138
➤ <i>Détermination des paramètres d'essai.....</i>	<i>138</i>
➤ <i>Etude de la dispersion spatiale des NTC dans les éprouvettes injectées PEEK/NTC</i>	<i>141</i>
3.4.2 Spectroscopie Raman	144
3.5 Conclusion du chapitre 3	149
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	150

Dans ce chapitre, nous abordons les différents moyens de mise en œuvre utilisés dans le cadre de cette thèse. En effet, afin d'obtenir le composite final souhaité dans le cadre du projet INMAT, le mélange de PEEK chargé de NTC va connaître plusieurs transformations successives. Dans un premier temps, ce mélange est introduit dans une extrudeuse bi-vis (IPREM) qui permet d'obtenir des nanocomposites PEEK/NTC sous forme de granulés. L'IPREM, et en particulier Matthieu Guehenec, dans le cadre de sa thèse, s'est intéressé aux propriétés rhéologiques de tels nanocomposites. Pour ce faire, l'IPREM a décidé de travailler avec deux grades de PEEK (1000P et 2000P) qui diffèrent principalement par leur viscosité afin de pouvoir comparer les propriétés rhéologiques et déterminer l'influence des NTC sur de tels nanocomposites. Dans ce chapitre, nous abordons donc les différences que peut engendrer l'utilisation de deux grades de PEEK différents sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et électriques des nanocomposites PEEK/NTC. Ces granulés, en sortie d'extrudeuse, servent à la fois pour la production d'éprouvettes injectées mais aussi pour la production de films de PEEK/NTC à la presse chauffante. Les films de PEEK/NTC sont produits dans le but de pouvoir réaliser les deux solutions de replis mises en place, après le retrait des deux industriels allemands chargés de la production de la nappe de préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC. Ces deux solutions alternatives sont d'une part, la production d'un composite « sandwich » alternant un pli de prepreg PEEK/fibres de carbone et un film de PEEK/NTC, et d'autre part, l'imprégnation d'un tissu UD sec de fibres de carbone par un film de PEEK/NTC. Les éprouvettes haltères injectées seront utilisées pour la caractérisation complète (mécanique, électrique, thermique) du nanocomposite PEEK/NTC (voir Chapitre 4). Pour l'injection des éprouvettes haltères, nous avons à disposition deux presses à injecter, l'une au sein même de l'ICA (site école des Mines d'Albi) et l'autre mise à disposition au sein de l'IPREM. L'utilisation de plusieurs procédés (extrudeuse, presse à plateaux chauffants et deux presses à injecter), aux capacités de chauffe et de refroidissement différentes, peut entraîner des variations de cristallinité mais aussi des variations de propriétés mécaniques et physiques sur les nanocomposites PEEK/NTC. Ce chapitre propose d'étudier l'influence que peuvent avoir ces différents procédés et le grade de PEEK utilisé sur les futures propriétés physiques des nanocomposites PEEK/NTC. La Figure 3-1 permet d'illustrer l'ensemble des procédés utilisés, la forme des nanocomposites PEEK/NTC réalisés ainsi que les caractérisations associées.

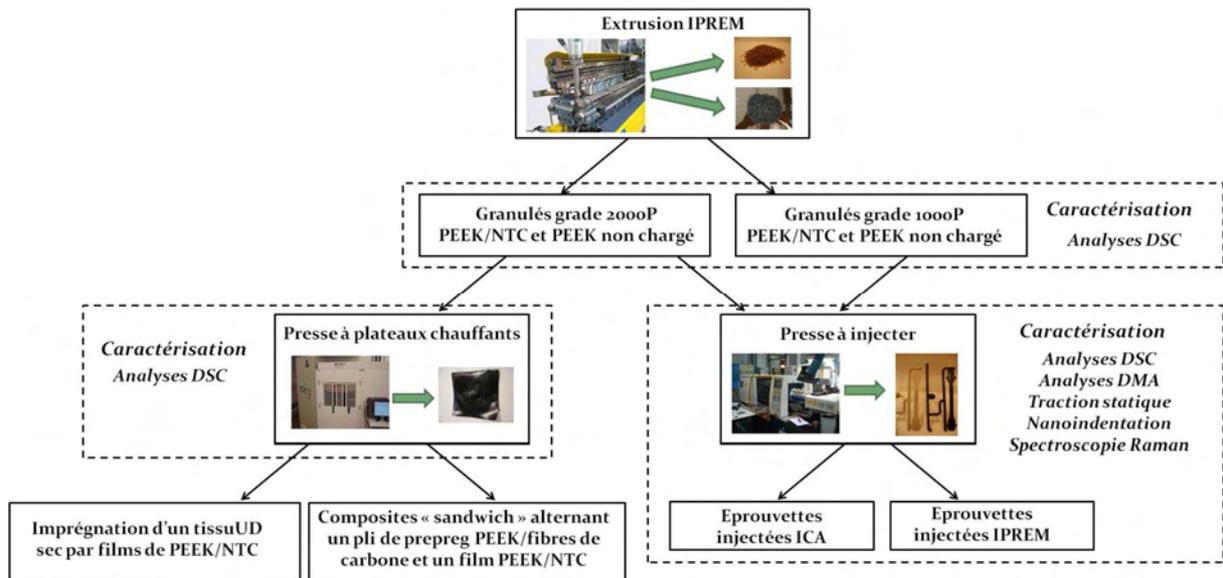


Figure 3-1 : Schéma explicatif des différents procédés et matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse

3.1 Moyens de mise en œuvre

3.1.1 Extrudeuse

Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre 1, le procédé d'extrusion reste à ce jour l'un des moyens de mise en œuvre le plus utilisé pour disperser des NTC dans une matrice thermoplastique [1-4]. L'extrudeuse utilisée dans cette étude est une extrudeuse bi-vis corotative de la société Labtech Engineering (Figure 3-2 a)). Elle se trouve au sein de l'Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux (IPREM). L'extrusion du mélange PEEK/NTC a été assurée tout au long de l'étude au sein de l'IPREM.

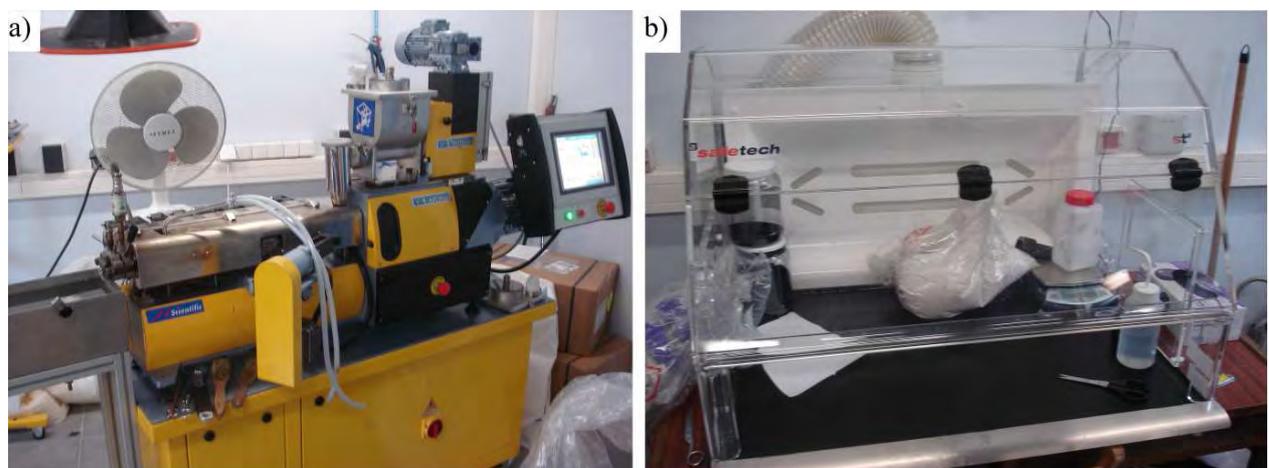


Figure 3-2: a) Extrudeuse bi-vis et b) Poste sécurisé pour mélange PEEK/NTC

➤ *Caractéristiques de l'extrudeuse*

Les caractéristiques de cette extrudeuse sont présentées dans le Tableau 3-1. Elle a une configuration de vis modulable, avec des constituants indépendants que l'on assemble le long de la vis, selon le matériau à extruder. Le choix du profil de vis adapté à notre étude a été fixé par l'IPREM. Ce profil de vis est resté le même tout au long de l'étude. Comme le montre la Figure 3-4, la vis est constituée de plusieurs éléments différents avec des zones de malaxage, mais aussi une zone de mise sous pression. Il faut préciser que l'écoulement de matière le long des deux vis se divise en trois zones comme le décrit la Figure 3-3.

Tableau 3-1: Caractéristiques de l'extrudeuse bi-vis Labtech Engineering

Diamètre fourreau	16mm
Longueur vis	64cm
Vitesse de rotation max	800 tr/min
Débit maximum	6 Kg/h
Couple max	2*18 N.m
Pression filière max	100 bar

La première zone ((1) sur la Figure 3-3) est appelée zone de convoyage à l'état solide. La matière sous forme solide passe du doseur volumétrique au chenal d'interpénétration des vis, par l'intermédiaire de la trémie. Les deux vis interpénétrées poussent alors la matière encore solide dans le sens axial des vis.

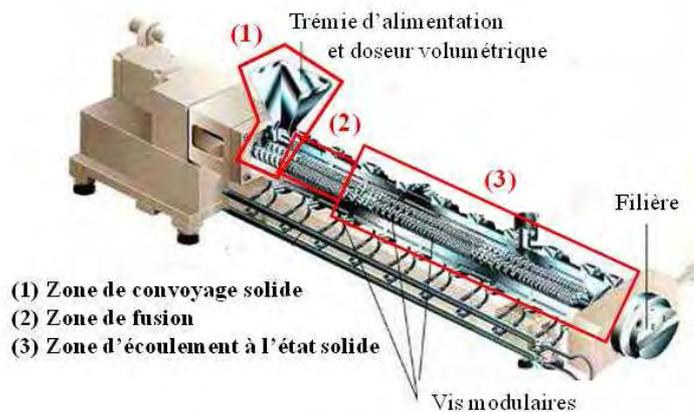


Figure 3-3 : Schéma de l'extrudeuse et des différentes zones d'écoulement

La seconde zone ((2) sur la Figure 3-3) est la zone de fusion. Dans cette zone, la matière atteint sa température de fusion. La fusion débute au contact du fourreau avant de se diffuser à travers les granulés jusqu'à les déformer et les fondre. Outre la température, la vitesse d'apparition de la fusion va aussi dépendre du débit, de la vitesse de vis et des éléments constituant la vis.

Enfin, la troisième zone ((3) sur la Figure 3-3) est la zone d'écoulement à l'état fondu. C'est cette zone, représentée sur la Figure 3-4, qui nous intéresse pour notre étude. En effet, cette zone est composée de trois éléments malaxeurs, qui vont permettre de désenchevêtrer les pelotes de NTC et ainsi disperser les NTC dans le polymère. Les quatre zones de malaxage présentes tout au long de la vis ont des éléments malaxeurs ayant des angles de décalage progressifs, avec l'avancée de la matière dans le fourreau. Il est important de signaler que la première zone de malaxage se trouve dans la zone de fusion. La matière arrive donc tout juste à l'état fondu. La Figure 3-5 présente le profil complet de vis ainsi que l'orientation des différents éléments de malaxage. Ces angles passent de 30° à 60° pour finir à 90°. Enfin, une zone de mise sous pression est installée juste avant le passage de la matière dans la filière. Cette zone permet de faciliter le passage de la matière dans la filière.

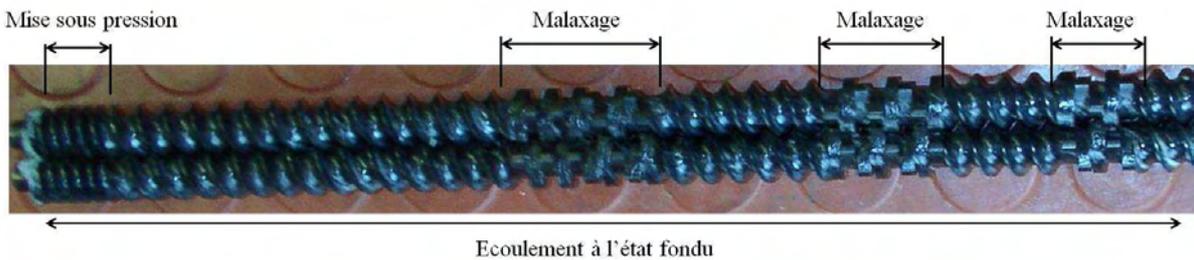


Figure 3-4: Profil de vis et des différents éléments constituant de la zone d'écoulement à l'état fondu

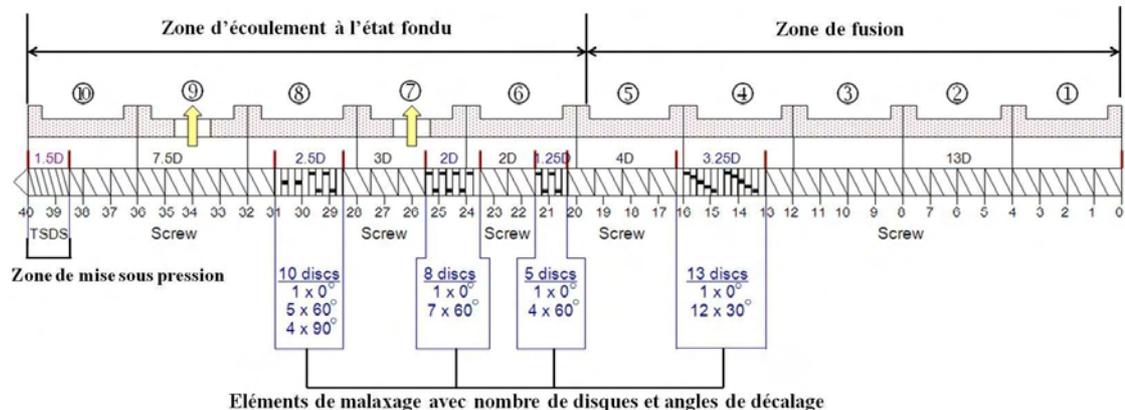


Figure 3-5: Profil complet et description des différentes zones de vis utilisées

➤ **Pré-mélange Poudre PEEK/NTC**

Comme nous l’avons dit dans le Chapitre 2 section 2.1.4, un premier mélange PEEK/NTC se fait à sec entre de la poudre PEEK et des NTC multi-parois secs. Ce mélange mécanique se fait de manière manuelle. Pour effectuer le mélange, il est donc nécessaire de prendre des mesures de sécurité. Ces consignes suivent les préconisations du CNRS et les recommandations de l’Institut National de Recherche Scientifique (INRS) (BS 7258 et EN 14175). Pour cela, L’IPREM s’est équipé d’un poste de mélange sécurisé A1, composé d’une hotte à flux laminaire de la société Safetech (Figure 3-2b). Afin d’éviter tout danger lié à l’utilisation de NTC en voie aérosol, les doseurs volumétriques ont été conçus pour se fixer à la trémie de l’extrudeuse bi-vis de manière hermétique, et possèdent des couvercles étanches.

➤ **Conditions d’extrusion**

Les conditions d’extrusion initiales sont résumées dans le Tableau 3-2. Il est à signaler que les travaux de thèse de Matthieu Guehenec [5] et de l’IPREM, conduits dans le cadre du projet INMAT, ont mis en évidence le fait qu’une vitesse d’extrusion différente selon le taux de charges permettait d’optimiser la dispersion des NTC dans le PEEK. Dans notre étude, tous les résultats sur les différents matériaux (granulés, éprouvettes, films) ont été réalisés avec les mélanges optimisés. Ces différentes vitesses d’extrusion sont également répertoriées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2: Conditions d’extrusion des différents mélanges PEEK/NTC

	Données initiales	Données optimisées				
		<i>PEEK pur</i>	<i>PEEK chargé 0,5%NTC</i>	<i>PEEK chargé 1%NTC</i>	<i>PEEK chargé 2%NTC</i>	<i>PEEK chargé 3%NTC</i>
Vitesse de rotation (tr.min ⁻¹)	400	400	400	400	250	200
Débit d’alimentation (Kg.h ⁻¹)	1	1	1	1	1	1

Pour chaque mélange PEEK/NTC, 5kg de matière ont été extrudés. Cette quantité de granulés mise à notre disposition sera employée à différentes fins :

- i) Caractérisation du matériau à l'état de granulés
- ii) Production et caractérisation des films
- iii) Injection et caractérisation des éprouvettes haltères.

➤ **Profil de température**

Le profil de température fixé le long des vis (par l'IPREM) reste le même quel que soit le mélange PEEK/NTC extrudé. Il faut une température assez élevée pour abaisser la viscosité des mélanges tout en faisant attention à ne pas atteindre la température de dégradation du matériau. Les consignes de température les plus élevées correspondent aux zones de vis les plus cisailantes, c'est-à-dire, aux zones 6 à 8 (Figure 3-5). L'ensemble des températures en fonction de la zone de vis est donné dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3: Profil de température (°C) pour chaque zone de la vis

Zone	Trémie	2	3	4	5	6	7	8	9	Filière
Température (°C)	360	370	380	385	390	390	390	385	380	370

Le jonc extrudé est ensuite trempé dans un bain d'eau (non régulé en température) pour le refroidir, avant d'être étiré et placé dans un granulateur.

3.1.2 Presse à plateaux chauffants

La presse à plateaux chauffants utilisée pour cette étude est mise à disposition par Airbus. Cette presse, fabriquée par la société PEI (Pinette Emidecau Industries), permet d'appliquer des efforts allant de 7,5 à 75T. Elle fonctionne jusqu'à des températures de 450°C. Elle est donc adaptée à la mise en œuvre de thermoplastiques thermostables. Les caractéristiques générales de cette presse sont présentées dans le Tableau 3-4. Dans le projet, cette presse a permis deux types de fabrications : d'une part, la production de films PEEK/NTC à partir des granulés et d'autre part, l'obtention de plaques composites PEEK/Fibres de carbone et PEEK/Fibres de carbone/NTC. La production de films PEEK/NTC par presse chauffante a déjà fait l'objet d'études dans la littérature [6]. Cependant, ces travaux s'assimilent plus à une production de nanocomposite « sandwich » puisque Song intercale un papier de NTC, obtenu

en CVD, entre deux films de PEEK de 50 μ m d'épaisseur. Cette technique rejoint une des solutions alternatives choisies pour la production du composite PEEK/fibres de carbone/NTC.

En effet, nous avons produit des films minces de nanocomposites PEEK/NTC dans l'objectif de produire ensuite grâce à ces films des composites à fibres de carbone longues et matrice PEEK chargée de NTC. Du fait du retrait des deux partenaires industriels allemands du projet INMAT, deux solutions palliatives de repli d'urgence ont été mises en place :

- i) Structure « sandwich » alternant 1 couche PEEK/fibres de carbone et un film PEEK/NTC
- ii) Essais d'imprégnation d'un tissu UD sec de fibres de carbone par des films de PEEK/NTC

Ces solutions seront abordées plus précisément dans le Chapitre 5.

Tableau 3-4: Caractéristiques générales de la presse

Force de fermeture réglable	75 à 750 kN
Dimensions plateaux chauffants	700 x 700 mm ²
Température maxi	450°C
Vitesse de chauffe et de refroidissement	1 à 10°C/min
Puissance de chauffe	65 kW

➤ *Cycle de cuisson*

Le cycle de cuisson est présenté sur la Figure 3-6. Il démarre par une montée à 10°C/min (le maximum de la presse). Ensuite, on impose un palier de 2 min à 380°C avant d'effectuer un refroidissement à 4°C/min (maximum) jusqu'à 180°C. L'ouverture des plateaux se fait à ce moment là et le film de PEEK/NTC refroidit pendant 3 min entre les plaques métalliques. Enfin, les films sont démoulés. Il faut prendre certaines précautions lors du démoulage car ces films sont assez cristallins et sont, par conséquent plutôt fragiles.

En ce qui concerne la pression appliquée, une pression de contact est juste exercée lors de la chauffe, puis est élevée à 6 bars lors du palier et du refroidissement.

La quantité de granulés mise en œuvre dans la fabrication des films dépend du pourcentage massique de NTC introduits dans le mélange PEEK/NTC car plus le taux de NTC augmente

plus la viscosité augmente. Cependant, dans le cadre de cette étude et sachant que le taux de NTC varie entre 0,5 et 3 wt%, la quantité de granulés à mettre en œuvre est comprise entre 25 et 30 g. Ces quantités permettent d'obtenir des disques de diamètres moyens 36 cm et d'une épaisseur moyenne de 200 μm (Figure 3-8 b)).

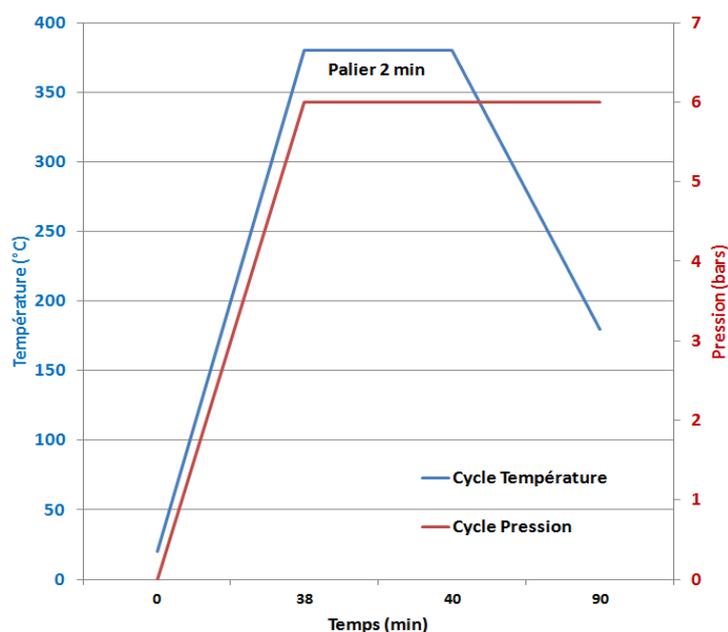


Figure 3-6: Cycle de cuisson pour films PEEK/NTC

➤ Configuration dans la presse

La Figure 3-7 présente la configuration choisie pour réaliser les films PEEK/NTC. Celle-ci est constituée de deux plaques métalliques qui servent surtout à protéger les plateaux chauffants de la presse au cas où il y aurait un débordement de matière hors des films de démoulant. Pour le démoulant, l'UPILEX est à ce jour le meilleur démoulant dont nous disposons. Il se présente sous forme de film. L'Upilex fait partie des films polyimides comme le Kapton qui ont la particularité de résister à hautes températures (400°C).

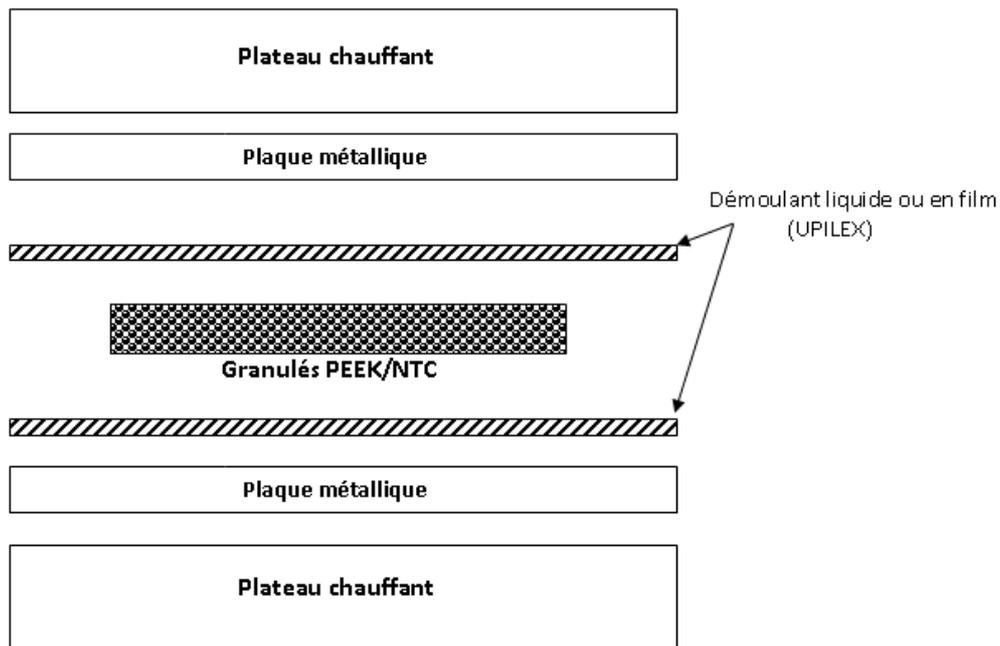


Figure 3-7: Schéma de la configuration de production et cuisson des films PEEK/NTC à partir des granulés

Les Figure 3-8 a) et b) présentent la disposition des granulés PEEK/NTC avant et après la cuisson. Le disque obtenu après la cuisson est très régulier comme le montre la Figure 3-8 b).

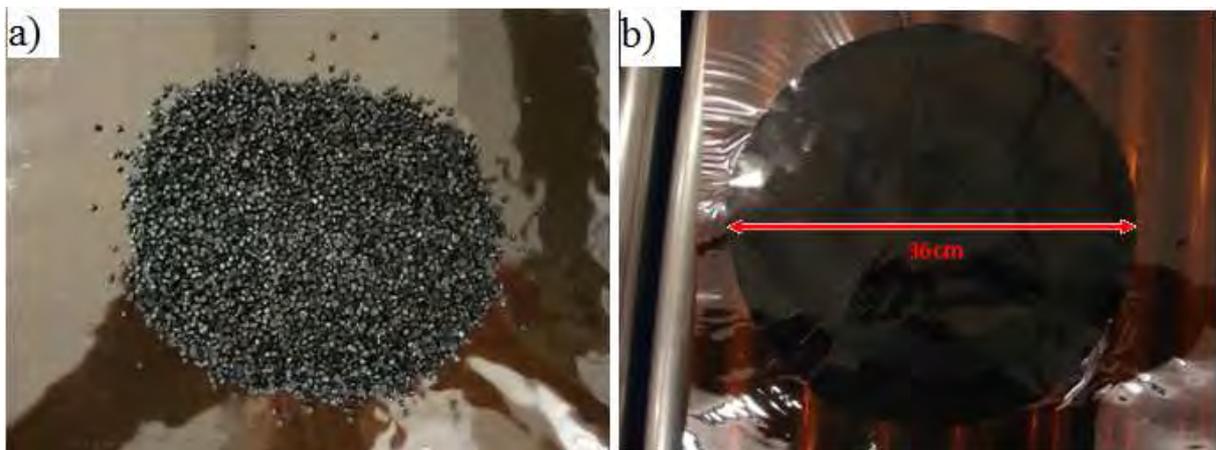


Figure 3-8: Photos de la production des films PEEK/NTC a) avant la cuisson et b) après la cuisson

Cette production de films a cependant un inconvénient important : la durée du cycle. En effet, il faut environ 90 minutes pour réaliser la cuisson, comme illustré sur la Figure 3-6. Ce temps est dû à la sécurité de la presse qui n'autorise l'ouverture des plateaux chauffants qu'en dessous de 200°C. Cela signifie aussi que le matériau est produit avec un refroidissement à vitesse contrôlée entre 380 et 180°C.

3.1.3 Presse à injecter

➤ *Caractéristiques techniques*

Dans le cadre du projet INMAT, deux presses à injecter ont été utilisées. L'une est située sur le site de l'IPREM (à Pau) et l'autre est située au sein de l'ICA (site de l'école des Mines d'Albi). Ces deux presses proviennent de la même société DK Le Guen Hemidy, mais sont de modèles différents. La presse à injecter utilisée sur le site de l'ICA fait partie de la série OPSYS 65/160 (Figure 3-9a)) alors que celle du site de l'IPREM appartient à la série OPSYS 65/320.

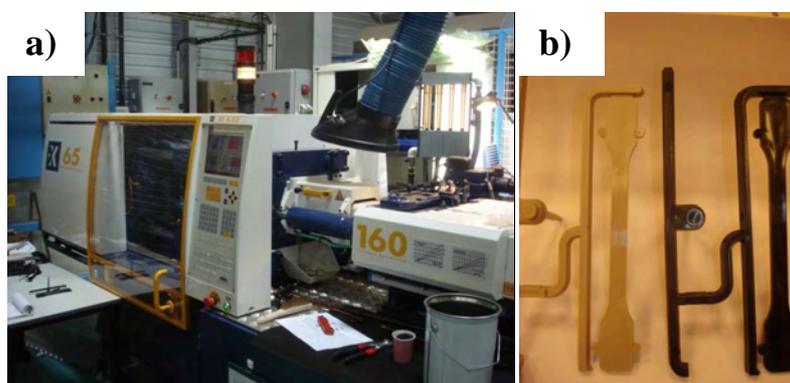


Figure 3-9 : Photos a) de la presse à injecter située au sein de l'ICA et b) exemple d'éprouvettes injectées

Cependant, ces deux presses possèdent les mêmes caractéristiques sur l'unité d'injection et l'unité de fermeture. Les caractéristiques de ces différentes unités sont présentées dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Caractéristiques techniques communes au deux presses à injecter utilisées dans le cadre de cette thèse

<i>Caractéristiques</i>		<i>Presse OPSYS</i>
<i>Unité d'injection</i>	<i>Diamètre de vis (mm)</i>	28
	<i>Volume théorique injectable (cm³)</i>	78
	<i>Pression sur la matière (Bar)</i>	2050
<i>Unité de fermeture</i>	<i>Force de fermeture (kN)</i>	650
	<i>Passage entre colonnes (mm)</i>	350 x 350
	<i>Epaisseur du moule maxi-mini</i>	195-430
	<i>Course d'ouverture (mm)</i>	0-350

Les éprouvettes issues de ces presses, illustrées Figure 3-9b), sont aux dimensions requises par les standards d'Airbus qui entrent dans les spécifications de la norme ISO-527. Ce type d'éprouvettes injectées a déjà été utilisé dans la littérature pour la caractérisation mécanique des nanocomposites PEEK/NTC [7, 8]. Dans ces deux études, l'augmentation du taux de NTC en masse dans la matrice PEEK augmente le module élastique et la contrainte à la rupture, et diminue la déformation à la rupture. Ogasawara [8] observe, sur les faciès de rupture des éprouvettes, que la majorité des NTC sont alignés dans le sens d'injection, qui correspond au sens de sollicitation en traction. Le comportement en rupture (fragile ou ductile) n'est cependant pas précisé dans aucune de ces études.

➤ **Conditions d'injection**

Bien que ces presses possèdent les mêmes caractéristiques techniques, les conditions d'injections diffèrent selon le lieu d'injection. Les conditions d'injection des deux différentes presses sont présentées dans le Tableau 3-6. La principale différence entre ces deux presses se situe au niveau de la température du moule lors de l'injection. En effet, le moule de la presse située à l'IPREM ne permet pas de monter à des températures supérieures à 100°C. Cette faible température de moule pourrait entraîner une couche de PEEK amorphe à la surface des éprouvettes. Cette hypothèse n'a malheureusement pas pu être vérifiée. Les éprouvettes subissent cependant un recuit à 200°C pendant 2h afin de s'affranchir de cette hypothèse. Au contraire, le moule de la presse à injecter de l'ICA peut monter à des hautes températures (200°C), il n'est donc pas nécessaire d'effectuer un recuit sur ces éprouvettes.

Tableau 3-6 Conditions d'injections entre les deux différentes presses à injecter

	Presse IPREM	Presse ICA
Vitesse d'injection (mm/s)	65	60-70
Températures (°C)	400/400/390/380	420/415/410/405
Fourreau 1/ 2/ 3 et buse		
Pression de maintien (bars)	30	80
Temps de refroidissement (s)	15	15
Température du moule (°C)	85	200
Contre-pression (bars)	5	5
Vitesse de vis (tr/min)	250	200
Course de dosage (mm)	63	73
Post décompression (mm)	4	5,5

Comme le montre les données du Tableau 3-6, les éprouvettes injectées à l'ICA ont été mises en œuvre à des températures plus élevées que celles produites sur la presse de l'IPREM. Cette différence vient du fait que les mélanges PEEK/NTC ont été difficiles à extruder de par leur forte viscosité, et l'opérateur a jugé plus efficace de monter à des températures plus élevées afin de faciliter la mise en œuvre. L'influence des paramètres d'injection utilisés sur les propriétés mécaniques des éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé, sera analysée dans la section 3.3.

3.2 Influence du grade du PEEK sur les propriétés physiques des nanocomposites PEEK/NTC

3.2.1 Propriétés rhéologiques

Dans le cadre de cette thèse, outre les différents moyens de mise en œuvre utilisés, deux grades de PEEK ont été mis à disposition puis approvisionnés par nos laboratoires (voir Chapitre 2 section 2.1.1). Les deux grades de PEEK se présentent sous forme de poudre de même granulométrie (500 μ m) mais diffèrent principalement par leur viscosité à l'état fondu. La Figure 3-10 est issue des travaux de M. Guehenec réalisés au sein de l'IPREM [5]. Elle synthétise des mesures rhéologiques faites sur le PEEK et les mélanges PEEK/NTC à l'état fondu ($T = 380^{\circ}\text{C}$). D'après ces résultats, le PEEK pur présente un comportement newtonien sur toute la plage de fréquences utilisée (quel que soit le grade). Ce comportement newtonien est également observé pour les nanocomposites PEEK/NTC chargés à des faibles taux massiques (0,5 wt% de NTC) avec une légère augmentation de la viscosité vers les basses fréquences. Par contre, lorsque le taux de NTC est supérieur à 1 wt%, la viscosité augmente très fortement vers les basses fréquences jusqu'à 3 décades pour le nanocomposite PEEK/NTC chargé à 3 wt%. Ces résultats sont similaires quel que soit le grade de PEEK employé et rejoignent les résultats de Bangarasumpath exposés dans le Chapitre 1 section 1.3.1 [2].

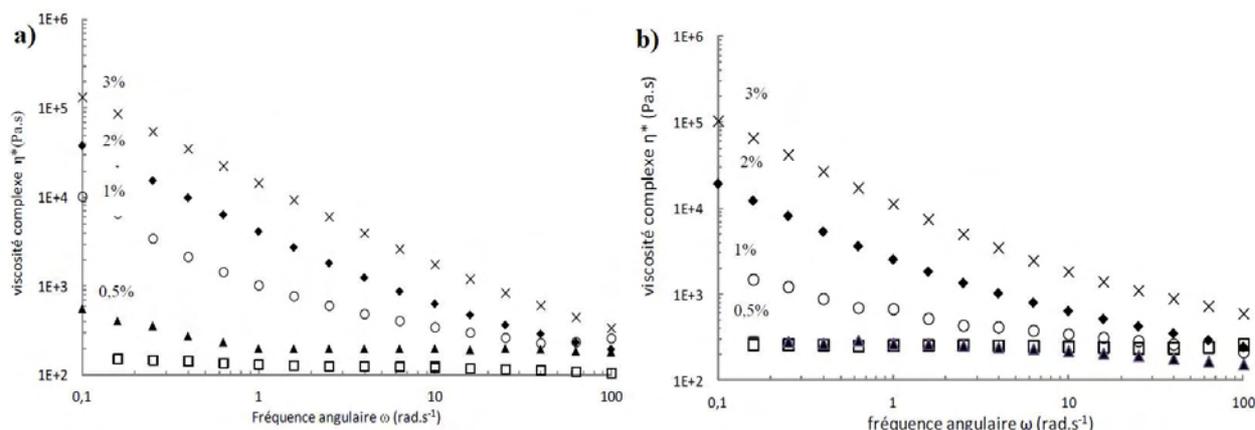


Figure 3-10 : Evolution de la viscosité η^* en fonction de la fréquence (ω) pour a) le grade 1000P et b) le grade 2000P avec \square PEEK pur ; \blacktriangle PEEK 0,5%NTC ; \circ PEEK 1%NTC ; \blacklozenge PEEK 2%NTC et \times PEEK 3%NTC [5]

Ils mettent en lumière la difficulté de mise en œuvre de ce genre de nanocomposites PEEK/NTC dès que la fraction massique de NTC dépasse 1 wt%. Effectivement, par exemple à 0,1 rad/s, la viscosité du PEEK passe de $2 \cdot 10^2$ Pa.s à $1 \cdot 10^5$ Pa.s quand il est chargé de 3% de NTC en masse, soit une augmentation de trois décades. Cette augmentation de viscosité est bien entendu à l'origine des difficultés d'injection des éprouvettes haltères que nous avons évoquées.

3.2.2 Propriétés électriques

La Figure 3-11, également issue des travaux de l'IPREM, illustre l'évolution de la conductivité électrique en fonction du taux massique de NTC pour les deux grades de PEEK. Ces mesures sont réalisées sur des films d'épaisseur moyenne de 200 μm . Dès l'ajout de 0,5 wt% de NTC dans le PEEK, la conductivité électrique augmente de plus de huit décades. Cette conductivité tend à se stabiliser après 2 wt% de NTC. Cependant, d'après la Figure 3-11, les valeurs de conductivités électriques sont assez similaires entre les deux grades de PEEK, malgré une meilleure conductivité pour le grade 1000P.

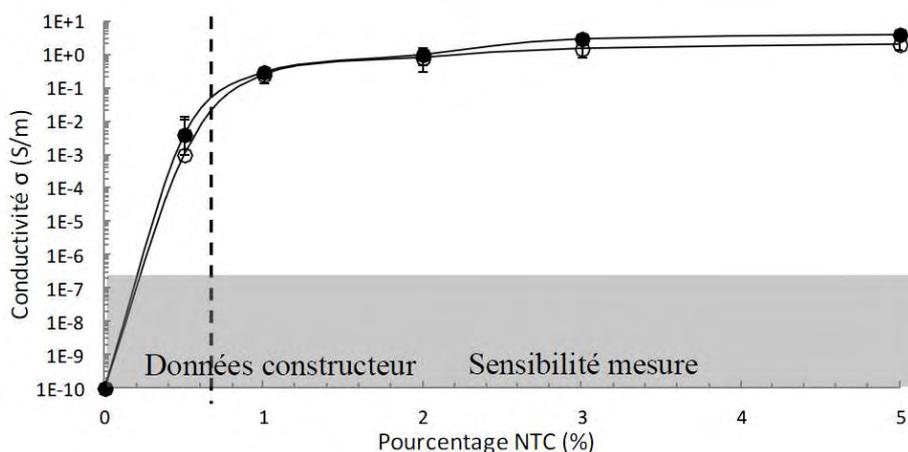


Figure 3-11 : Evolution de la conductivité électrique en fonction du taux massique de NTC pour le PEEK 1000P (●) et 2000P (○)

3.2.3 Propriétés mécaniques

Des balayages en températures entre -150 et 300°C ont été réalisés en DMA, à une fréquence de 10 Hz et un déplacement dynamique imposé de $5 \mu\text{m}$ (soit $\varepsilon = 0.01\%$), sur des échantillons de $50 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$, des nanocomposites PEEK/NTC issus, soit du grade 1000P, soit du grade 2000P. Ces mesures ont pour but de montrer les éventuelles différences de comportement liées aux propriétés mécaniques de ces deux grades. En effet, d'après les caractéristiques données par le fournisseur (voir Tableau 2—1 du Chapitre 2), le grade 1000P est légèrement supérieur en termes de propriétés mécaniques. Ces données sont confirmées par les différentes courbes de DMA illustrées par la Figure 3-12. La première observation porte sur le module de conservation E' . Quel que soit le nanocomposite PEEK/NTC ou PEEK non chargé analysé, il apparaît que le module de conservation E' du grade 1000P est supérieur à celui du grade 2000P sur le plateau vitreux. Cependant, au-delà de la manifestation mécanique de la transition vitreuse, les modules E' caoutchoutiques des deux grades deviennent identiques. Les courbes de $\text{Tan}\delta$ montrent au contraire une plus grande intensité du pic α de relaxation mécanique principale pour le grade 2000P et ce, quel que soit le nanocomposite PEEK/NTC testé. La manifestation mécanique n'est cependant pas affectée en termes de température par le grade de PEEK et reste centrée sur $T_{\alpha} = 168^{\circ}\text{C}$ (pour tous les nanocomposites PEEK/NTC). Bien qu'au vu de ces différents résultats il apparaît que le grade 1000P soit légèrement plus performant en termes de propriétés mécanique, électriques, mais aussi de facilité de mise en œuvre (viscosité plus faible), le reste de l'étude portera sur les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé réalisés à base de grade 2000P. Ce choix correspond au même grade de

PEEK utilisé par le fournisseur Toho-Tenax pour la production de la nappe UD de préimprégné PEEK/fibres de carbone.

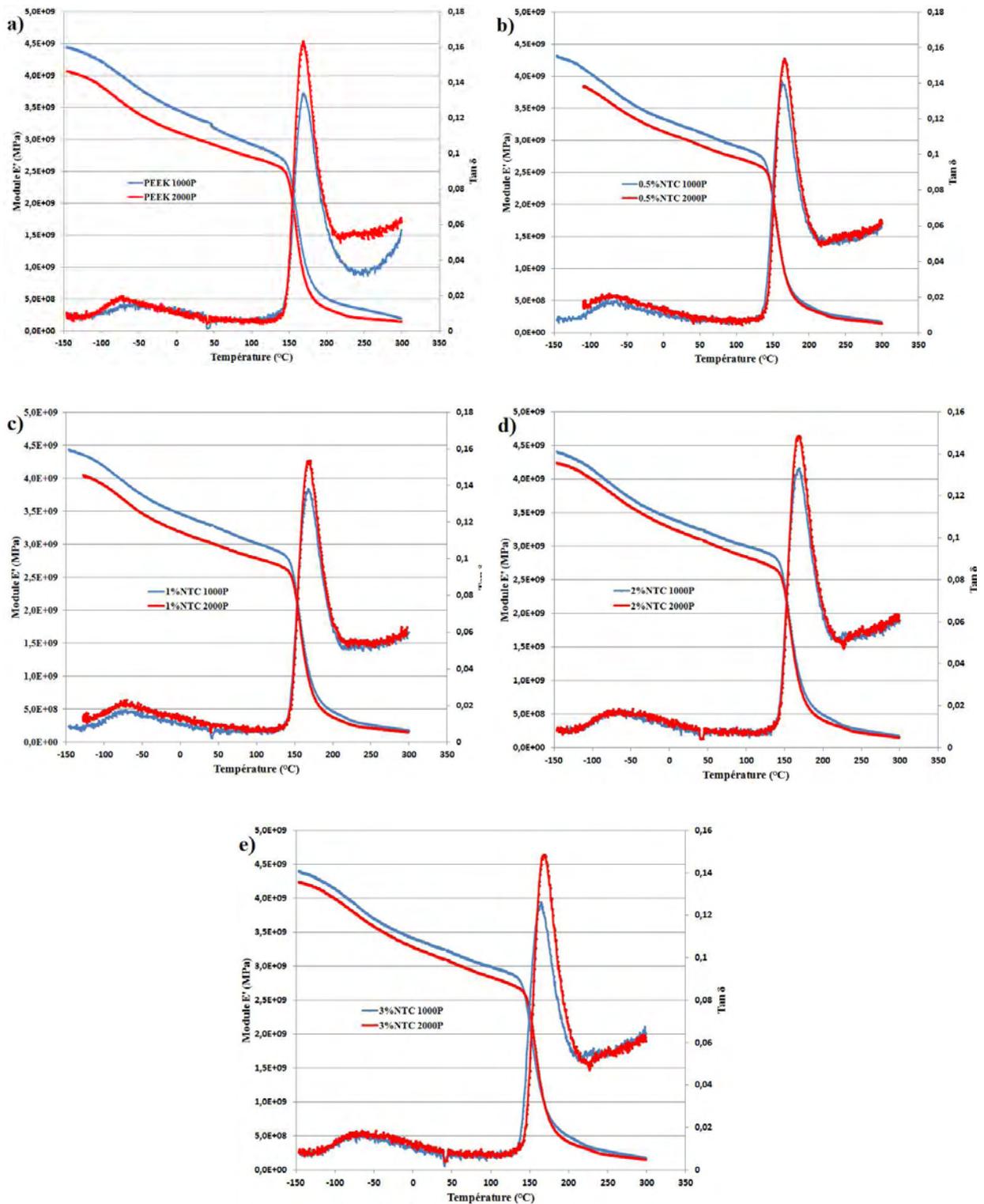


Figure 3-12 : Courbes de DMA représentant l'évolution du module de conservation E' et la tangente de l'angle de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température et du grade de PEEK utilisé, pour les différents nanocomposites de PEEK/NTC (a) PEEK pur; b) PEEK 0,5%NTC ; c) PEEK 1%NTC ; d) PEEK 2%NTC et e) PEEK 3%NTC

3.2.4 Influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallinité

Comme nous l'avons dit à plusieurs reprises, nous avons utilisé différents moyens de production d'échantillons et d'éprouvettes PEEK et PEEK/NTC. Dans les analyses à venir, nous souhaitons pouvoir faire la part des choses, et savoir si une éventuelle modification de telle ou telle propriété, peut être attribuée à une variation du taux de cristallinité, elle-même due à des différences dans les paramètres de procédé.

Dans le but d'estimer les plages de variation potentielles des taux de cristallinité, nous avons (en tenant compte des capacités des outils de production utilisés) réalisé une campagne d'essais en DSC. Cette campagne consiste à soumettre des échantillons de PEEK et PEEK/fibres de carbone à des conditions de refroidissement représentant les limites de vitesse des équipements de production.

Dans un second temps, les échantillons ainsi « traités » thermiquement sont soumis à un balayage en température permettant d'accéder au taux de cristallinité (voir Chapitre 2 section 2.2.1). Les vitesses de refroidissement employées en DSC sont de 2, 5 et 10°C/min (maximum réalisable par la presse à plateaux chauffants).

Tous les essais menés à l'ICA sont faits sur trois échantillons différents. De fait, les points expérimentaux que nous avons placés sur la Figure 3-13 sont la moyenne de trois résultats. Les résultats de ces essais sont présentés sur la Figure 3-13 qui comprend également les résultats issus de la littérature [9].

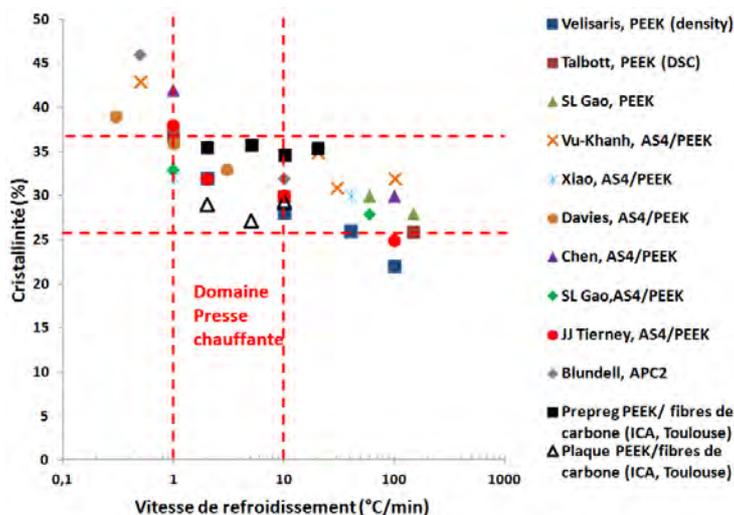


Figure 3-13 : Influence de la cristallinité en fonction des vitesses de refroidissement. Travaux publiés dans la littérature [9] et nos propres résultats

La tendance générale qui se dégage des résultats de la Figure 3-13 est que la cristallinité diminue avec l'accroissement de la vitesse de refroidissement, comme évidemment attendu. Cependant, sur le domaine de vitesses qui nous intéresse dans le cadre de notre étude, on peut nuancer cette tendance. En effet, on observe que sur nos deux différents types d'échantillons la cristallinité ne varie que très peu entre des vitesses de refroidissement comprises entre 1 et 10°C/min. En effet, la cristallinité pour le prepreg PEEK/fibres de carbone est centrée autour de 35%, alors que pour la plaque stratifiée PEEK/fibres de carbone, la cristallinité est proche de 30%. Cette plaque stratifiée à [0]₁₆ a été consolidée sous la presse à plateaux chauffants à 380°C et une pression de 6 bars dans la configuration optimisée (voir Chapitre 5 section 5.2). De manière à mieux illustrer nos propos, le Tableau 3-7 présente les valeurs de cristallinité obtenues pour les différentes vitesses de refroidissement sur les deux types de matériaux.

Tableau 3-7: Valeurs de cristallinité obtenues à différentes vitesses de refroidissement

		<i>Vitesses de refroidissement</i>		
		<i>2°C/min</i>	<i>5°C/min</i>	<i>10°C/min</i>
<i>Prepreg PEEK/fibres de carbone</i>	Cristallinité (%)	35,6	35,8	34,7
	Ecart-Type	± 4,7	± 6,2	± 3,8
<i>Plaque stratifiée PEEK/fibres de carbone [0]₁₆</i>	Cristallinité (%)	29,5	27,3	29,4
	Ecart-Type	± 1,5	± 1,9	± 1,6

Ces résultats montrent qu'entre des vitesses de refroidissement comprises entre 2 et 10°C/min la cristallinité n'évolue pratiquement pas. Dans un souci de gain de temps, il est prévu pour la suite de nos travaux, de travailler à des vitesses de chauffe et de refroidissement de l'ordre de 10°C/min, puisque cela influence peu la cristallinité du polymère, dans le cas des plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone. Ces résultats ne concernent pas les éprouvettes injectées car la vitesse de refroidissement n'est pas contrôlée lors du démoulage des éprouvettes de la presse à injecter.

Les différents procédés présentent cependant des paramètres propres, qui ne peuvent être changés. Il est donc normal d'essayer d'observer les éventuelles différences que l'on peut obtenir sur la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC et du polymère PEEK non chargé, en fonction du moyen de mise en œuvre utilisé.

3.2.5 Influence des différents procédés sur la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC

Pour étudier l'influence sur la cristallinité des différents moyens de mise en œuvre, trois types d'échantillons ont été analysés. Le premier type d'échantillon : les granulés de PEEK non chargé et chargé de NTC (avec 0,5 ; 1 ; 2 et 3wt% de NTC), issus du procédé d'extrusion (au sein de l'IPREM). Les films de PEEK/NTC et PEEK non chargé, issus de la presse à plateaux chauffants (au sein d'AIRBUS), représentent le second type d'échantillon. Enfin, le troisième type d'échantillon sont les éprouvettes haltères de PEEK/NTC et PEEK non chargé issues du procédé d'injection (sur les presses IPREM et ICA). Les résultats présentés dans cette section sont tous une moyenne issue d'au moins trois mesures. Tous les balayages en DSC ont été réalisés en suivant les conditions de la section 3.2.4 précédente, c'est-à-dire, à des vitesses de montée en température et de refroidissement de 10°C/min. Le PEEK utilisé lors de cette analyse est le PEEK 2000P.

➤ *Extrusion (granulés PEEK/NTC)*

Comme il a déjà été expliqué dans la section 3.1.1, les granulés subissent une trempe dans un bain d'eau en sortie d'extrusion. Le polymère n'a donc pas beaucoup de temps pour cristalliser correctement. La Figure 3-14 représente le thermogramme résultant de la première montée en température à 10°C/min, pour les différents granulés PEEK/NTC. Lors de cette première montée en température, un pic exothermique apparaît pour tous les granulés PEEK/NTC et PEEK non chargé. Ce pic correspond à de la cristallisation froide, c'est-à-dire, la cristallisation qui apparaît depuis l'état solide. Ce phénomène a déjà été étudié pour le PEEK par plusieurs auteurs comme Woo et al. [10, 11], mais aussi sur d'autres polymères thermoplastiques comme le PTT [12]. Pour tous les granulés de PEEK/NTC ce pic apparaît juste après la transition vitreuse vers 168°C, alors que pour les granulés de PEEK pur, ce pic se situe à 172°C, soit un décalage de +4°C vers les hautes températures. De plus, l'amplitude du pic exothermique correspondant à la cristallisation est beaucoup plus importante pour les granulés de PEEK non chargé que pour les différents granulés PEEK/NTC. Cette différence d'amplitude se traduit par des valeurs de cristallinité passant du simple au double avec $X_{mc} = 10\%$ pour le PEEK non chargé et $X_{mc} = 20\%$ (déterminées avec l'éq 3.1) pour les nanocomposites PEEK/NTC.

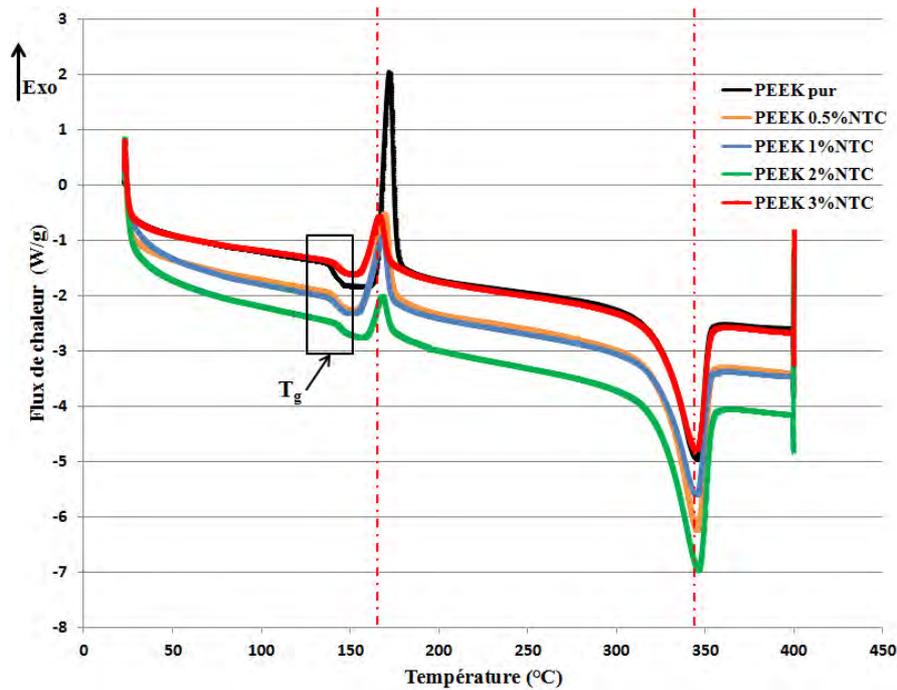


Figure 3-14 : Thermogramme obtenu par DSC représentant la première montée en température des différents granulés PEEK/NTC

La cristallinité (X_{mc}) réelle du polymère a été calculée en soustrayant à l'enthalpie de fusion (H_f), l'enthalpie due à la cristallisation froide (H_{cf}) comme le décrit l'équation 3.1.

$$X_{mc} = \frac{\Delta H - \Delta H_{cf}}{(1 - X_{mr})H_f} \quad \text{éq(3.1)}$$

Où : X_{mc} représente la fraction massique de cristallinité et X_{mr} est la fraction massique de charges dans le polymère. H_f est l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin théorique égale à 130J/g. ΔH correspond à la valeur de l'enthalpie de fusion, déterminée avec l'aire du pic et ΔH_{cf} , la valeur de l'enthalpie de cristallisation froide déterminée également avec l'aire du pic.

Le second pic de type endothermique, apparaissant aux hautes températures sur le thermogramme de la Figure 3-14, correspond à la fusion du polymère. Cette fusion apparaît à 345°C quel que soit le nanocomposite, PEEK/NTC ou PEEK non chargé, testé.

L'ajout de NTC dans le polymère PEEK n'a donc aucune influence sur la température de fusion (T_f) du polymère.

Enfin, le thermogramme de la Figure 3-14 permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des différents nanocomposites PEEK/NTC. Celle-ci se situe aux alentours de 143°C.

La Figure 3-15 présente le thermogramme des différents nanocomposites, PEEK/NTC et PEEK non chargé, lors d'un second balayage en température après un refroidissement à 10°C/min pratiqué entre 400°C et la température ambiante. La première observation est que le pic de cristallisation froide a disparu, étant donné que le polymère a eu le temps de cristalliser correctement lors du refroidissement à 10°C/min.

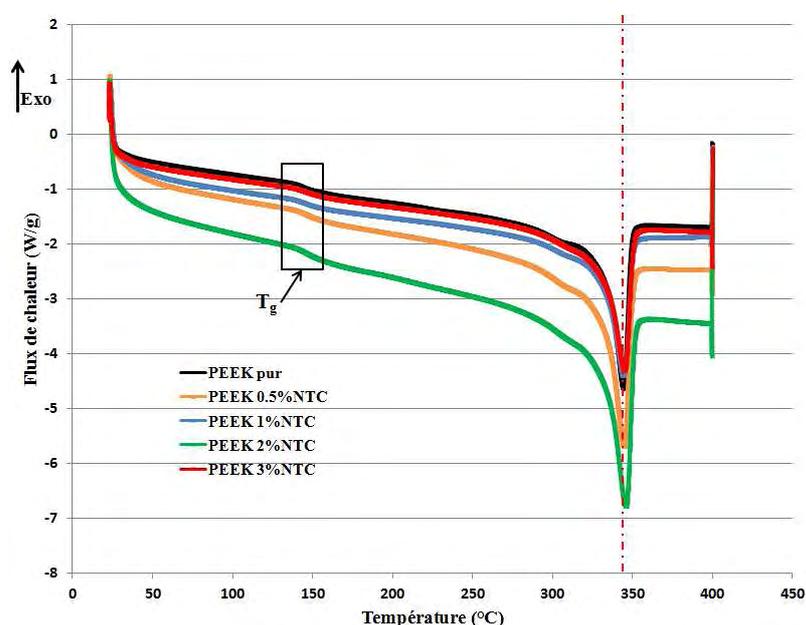


Figure 3-15 : Thermogramme obtenu par DSC représentant la seconde montée en température des différents granulés PEEK/NTC

A part la disparition de la cristallisation froide, les valeurs de T_g et de T_f restent identiques entre les deux balayages.

Nous avons enregistré le comportement des échantillons également pendant le refroidissement entre le premier et le second balayage en températures. Le thermogramme de la Figure 3-16 permet d'identifier un pic exothermique correspondant à la cristallisation du polymère. Cette température de cristallisation (T_c) est égale à 305°C pour les nanocomposites PEEK/NTC, mais subit un décalage de 3°C vers les basses températures (soit 302°C), pour les granulés de PEEK non chargé.

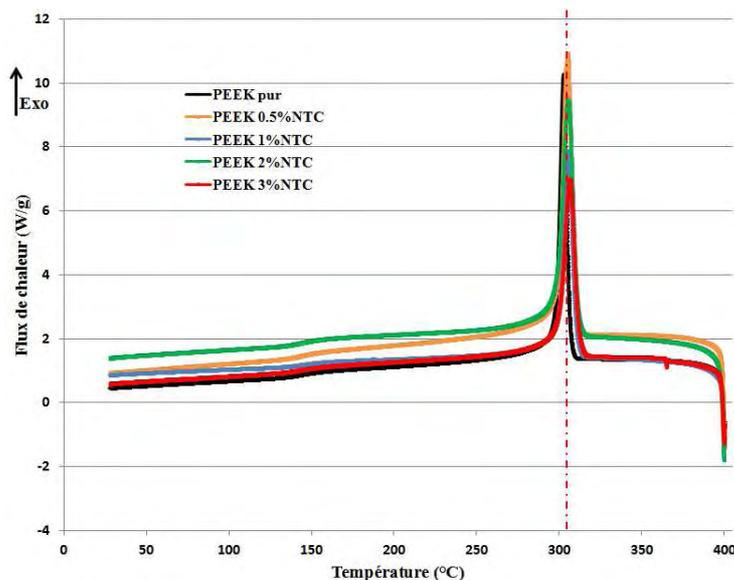


Figure 3-16 : Thermogramme obtenu par DSC représentant le refroidissement des différents granulés de PEEK/NTC

Le Tableau 3-8 propose une vue d'ensemble des différentes valeurs de cristallinité et de températures de transition des granulés PEEK/NTC et PEEK non chargé obtenues pendant cette campagne d'essais de DSC.

Tableau 3-8 : Bilan des différentes valeurs de cristallinité et de températures déterminées par DSC pour les différents granulés PEEK/NTC et PEEK non chargé lors des deux balayages en températures

		$T_{cfroid} (^{\circ}C)$	$T_g (^{\circ}C)$	$T_f (^{\circ}C)$	$T_c (^{\circ}C)$	$X_{mc} (%)$
PEEK pur	1 ^o chauffe	$171,3 \pm 0,3$	$141,1 \pm 3,5$	$345,0 \pm 0,3$	$302,6 \pm 0,1$	$11,2 \pm 1,4$
	2 ^o chauffe	—	$145,1 \pm 0,5$	$344,4 \pm 0,4$	$302,3 \pm 0,1$	$29,2 \pm 2,0$
PEEK 0,5%NTC	1 ^o chauffe	$169,0 \pm 0,1$	$140,8 \pm 0,4$	$345,2 \pm 0,4$	$304,7 \pm 0,2$	$20,6 \pm 0,3$
	2 ^o chauffe	—	$145,8 \pm 0,2$	$344,8 \pm 0,6$	$304,2 \pm 0,2$	$30,5 \pm 1,6$
PEEK 1%NTC	1 ^o chauffe	$168,1 \pm 0,2$	$142,3 \pm 1,0$	$344,8 \pm 0,3$	$305,5 \pm 0,2$	$19,3 \pm 0,5$
	2 ^o chauffe	—	$144,8 \pm 0,6$	$344,6 \pm 0,3$	$304,9 \pm 0,2$	$29,8 \pm 2,1$
PEEK 2%NTC	1 ^o chauffe	$168,2 \pm 0,2$	$144,6 \pm 0,4$	$345,4 \pm 0,2$	$305,5 \pm 0,2$	$24,8 \pm 1,7$
	2 ^o chauffe	—	$145,5 \pm 1,0$	$345,8 \pm 0,4$	$305,1 \pm 0,3$	$30,1 \pm 0,5$
PEEK 3%NTC	1 ^o chauffe	$166,5 \pm 0,5$	$143,3 \pm 0,8$	$344,8 \pm 0,2$	$306,4 \pm 0,2$	$22,8 \pm 0,8$
	2 ^o chauffe	—	$144,5 \pm 0,4$	$344,9 \pm 0,3$	$306,1 \pm 0,1$	$31,3 \pm 0,8$

➤ *Presse à plateaux chauffants (films PEEK/NTC)*

De manière à pouvoir déterminer l'influence des moyens de mise en œuvre sur la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC, les mêmes essais ont été conduits sur des échantillons issus des films de PEEK/NTC, obtenus après compression des granulés dans la presse à plateaux chauffants. D'après les résultats obtenus lors de balayages en températures en DSC et reportés sur la Figure 3-17a), il apparaît que la cristallisation froide visible sur les thermogrammes des granulés à l'état sortie d'extrudeuse (Figure 3-14) a complètement disparu. Le fait de refondre les granulés dans la presse chauffante efface leur histoire thermique. De plus, le refroidissement que nous avons appliqué sur la presse est de 4°C/min ce qui laisse le temps nécessaire au polymère pour cristalliser correctement. Ainsi, dès la première rampe en température sur les essais de DSC, la cristallinité calculée avec l'éq. 3.1 est supérieure à 30% pour tous les films PEEK/NTC et PEEK non chargé.

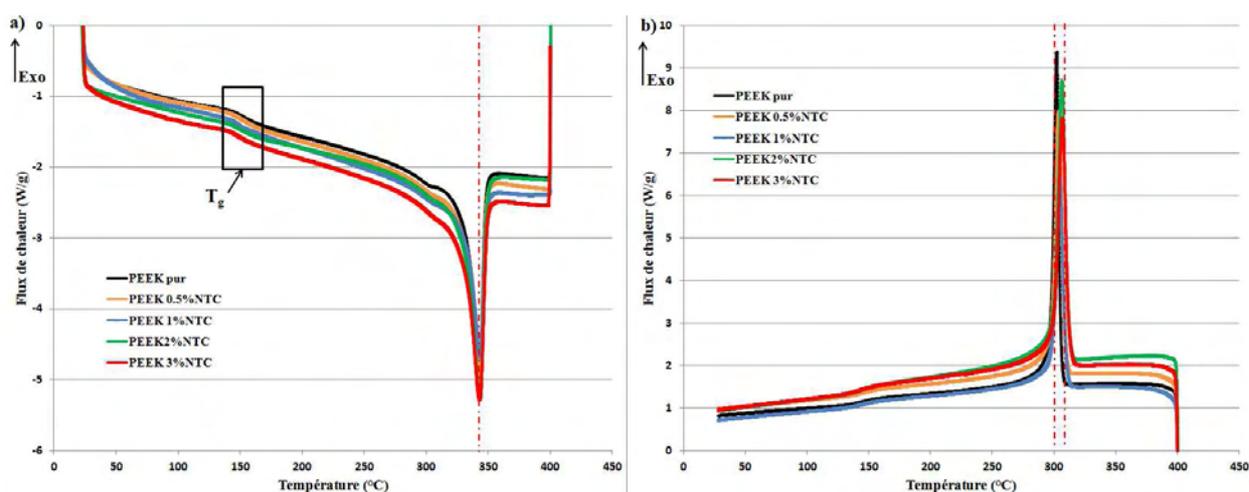


Figure 3-17 : Thermogrammes obtenus par DSC représentant a) la montée en température et b) le refroidissement des différents films de PEEK/NTC

Le thermogramme de la Figure 3-17b) permet de constater à nouveau la présence d'un décalage vers les plus hautes températures pour la température de cristallisation des films PEEK/NTC, par rapport aux films de PEEK pur (+4°C).

Le Tableau 3-9 propose une vue d'ensemble des différentes valeurs de cristallinité et de températures de transition des films PEEK/NTC et PEEK non chargé obtenus avec la presse à plateaux chauffants.

Tableau 3-9 : Récapitulatif des différentes valeurs de températures et cristallinité obtenues par DSC sur les différents films de PEEK/NTC et PEEK non chargé

	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	X_{mc} (%)
PEEK pur	$151,6 \pm 1,1$	$342,7 \pm 0,1$	$301,9 \pm 0,1$	$42,2 \pm 1,9$	$48,6 \pm 0,8$	$32,5 \pm 1,5$
PEEK 0,5%NTC	$150,9 \pm 0,5$	$343,0 \pm 0,2$	$303,4 \pm 0,1$	$40,3 \pm 3,2$	$48,4 \pm 1,3$	$31,1 \pm 2,5$
PEEK 1%NTC	$148,1 \pm 0,4$	$343,5 \pm 0,3$	$304,3 \pm 0,2$	$42,3 \pm 1,8$	$49,9 \pm 1,9$	$32,9 \pm 1,4$
PEEK 2%NTC	$149,5 \pm 0,9$	$343 \pm 0,1$	$306,2 \pm 0,1$	$43,5 \pm 1,1$	$46,6 \pm 0,3$	$34,2 \pm 0,9$
PEEK 3%NTC	$147,2 \pm 1,3$	$343,2 \pm 0,1$	$306,6 \pm 0,2$	$43,3 \pm 0,4$	$49,6 \pm 1,7$	$34,3 \pm 0,3$

Au vu des résultats du Tableau 3-9, on se rend compte que les valeurs de températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) ainsi que les différentes valeurs d'enthalpies restent quasi-identiques aux valeurs observées dans le Tableau 3-8 pour les granulés en sortie d'extrudeuse. Cependant, une légère augmentation de température apparaît sur la T_g des différents mélanges PEEK/NTC ($\approx +5^\circ\text{C}$), ainsi que sur la cristallinité qui gagne environ 3% pour chaque mélange comparée à celle des granulés lors de la seconde chauffe.

➤ **Injection (éprouvettes haltères PEEK/NTC)**

Il ne reste plus qu'à aborder les essais réalisés sur les éprouvettes injectées de PEEK/NTC et PEEK non chargé. Ces éprouvettes sont réalisées à partir des granulés extrudés. Comme pour la presse chauffante, ils sont donc refondus à 380°C et injectés dans un moule. D'après les résultats du premier balayage en températures reportés sur la Figure 3-18a) le pic exothermique lié à la cristallisation froide n'apparaît plus.

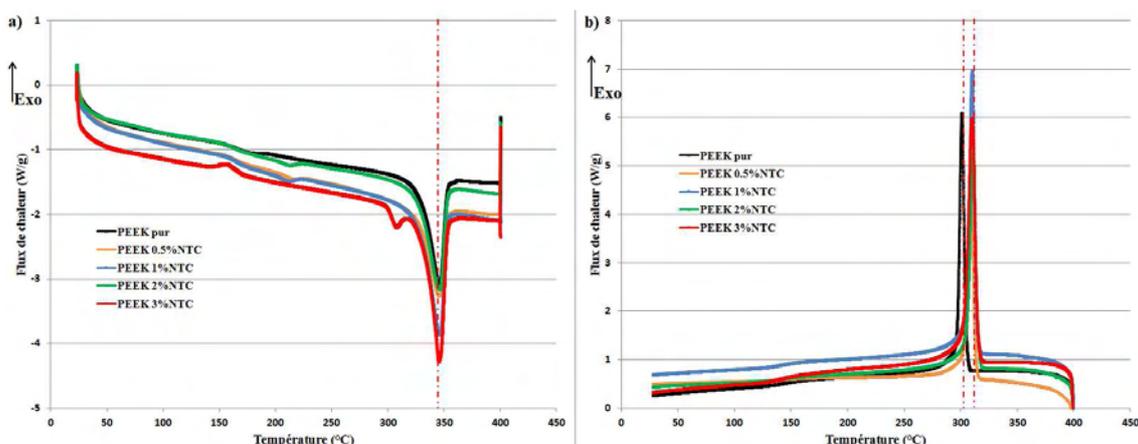


Figure 3-18 : Thermogrammes obtenus par DSC avec a) la montée en température et b) le refroidissement des différentes éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé

Les résultats de cette campagne d'essais sur les échantillons extraits des éprouvettes injectées sont très similaires à ceux obtenus précédemment sur les films de PEEK/NTC. La Figure 3-18b) révèle cependant un décalage plus prononcé vers les hautes températures (+8°C) pour la température de cristallisation des éprouvettes PEEK/NTC comparées aux éprouvettes de PEEK non chargé et ce, dès la première fraction massique de NTC (0,5 wt%).

➤ **Bilan sur les différents procédés**

Le Tableau 3-10 nous aide à dresser un bilan des résultats de cristallinité et des différentes températures de transition en fonction du moyen de mise en œuvre utilisé. Ce tableau ne fait pas apparaître les résultats obtenus lors du premier balayage en température sur les granulés avec la présence de la cristallisation froide, ce phénomène n'apparaissant plus pour les autres procédés. Les valeurs associées aux granulés correspondent donc à celles relevées lors du second balayage en températures après refroidissement.

Tableau 3-10 : Récapitulatif des différentes valeurs de températures et de cristallinités des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé en fonction du moyen de mise en œuvre utilisé

		T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	X_{mc} (%)
PEEK pur	<i>Granulés</i>	145,1 ± 0,5	344,4 ± 0,4	302,3 ± 0,1	29,2 ± 2,0
	<i>Films</i>	151,6 ± 1,1	342,7 ± 0,1	301,9 ± 0,1	32,5 ± 1,5
	<i>Eprouvettes</i>	164,1 ± 0,3	345,7 ± 0,6	301,0 ± 0,5	31,7 ± 0,5
PEEK 0,5%NTC	<i>Granulés</i>	145,8 ± 0,2	344,8 ± 0,6	304,2 ± 0,2	30,5 ± 1,6
	<i>Films</i>	150,9 ± 0,5	343,0 ± 0,2	303,4 ± 0,1	31,1 ± 2,5
	<i>Eprouvettes</i>	164,7 ± 0,7	345,6 ± 0,1	309,3 ± 0,1	32,9 ± 0,1
PEEK 1%NTC	<i>Granulés</i>	144,8 ± 0,6	344,6 ± 0,3	304,9 ± 0,2	29,8 ± 2,1
	<i>Films</i>	148,1 ± 0,4	343,5 ± 0,3	304,3 ± 0,2	32,9 ± 1,4
	<i>Eprouvettes</i>	164,7 ± 1,0	345,8 ± 0,2	309,9 ± 0,3	31,4 ± 0,6
PEEK 2%NTC	<i>Granulés</i>	145,5 ± 1,0	345,8 ± 0,4	305,1 ± 0,3	30,1 ± 0,5
	<i>Films</i>	149,5 ± 0,9	343 ± 0,1	306,2 ± 0,1	34,2 ± 0,9
	<i>Eprouvettes</i>	163,2 ± 0,1	345,9 ± 0,4	310,8 ± 0,2	30,9 ± 1,2
PEEK 3%NTC	<i>Granulés</i>	144,5 ± 0,4	344,9 ± 0,3	306,1 ± 0,1	31,3 ± 0,8
	<i>Films</i>	147,2 ± 1,3	343,2 ± 0,1	306,6 ± 0,2	34,3 ± 0,3
	<i>Eprouvettes</i>	163,5 ± 0,1	345,4 ± 0,9	310,0 ± 0,4	33,5 ± 6,1

Ainsi, d'après les résultats du Tableau 3-10, plusieurs observations peuvent être faites. La première est que, quel que soit le moyen de mise en œuvre utilisé, les températures de fusion (T_f) et de cristallinité (T_c) des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé ne varient pas. Ce n'est pas le cas de la température de transition vitreuse (T_g) qui subit une variation de près de 20°C entre les différents procédés utilisés, avec des T_g comprises entre 145 et 164°C. La seconde observation est que la cristallinité des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé reste globalement aux alentours de 32% et ce, quel que soit le moyen de mise en œuvre utilisé. La plus forte cristallinité est quand même observée sur les échantillons issus des films, ce qui apparaît logique compte tenu des vitesses de refroidissement employées avec ce procédé (4°C/min).

3.3 Influence de la mise en œuvre sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PEEK/NTC

Comme il en a été question dans la section 3.1.3, l'utilisation de deux presses à injecter différentes peut amener des soucis de reproductibilité des résultats (différentes productions) et des différences des propriétés des nanocomposites PEEK/NTC. Pour déterminer l'influence de cette mise en œuvre, deux campagnes d'essais mécaniques ont été réalisées. La première concerne des essais de traction/compression dynamique réalisés en DMA, et la seconde des essais de traction en statique sur les éprouvettes haltères injectées soit à l'IPREM, soit à l'ICA.

3.3.1 Essais en DMA

Les essais de DMA sont réalisés sur des échantillons parallélépipédiques de dimensions 50 x 10 x 4 mm³ (L x l x e). Ils ont été sollicités en traction/compression ($\epsilon_x = 0,3\%$) avec une fréquence de 10 Hz entre -150 et 300°C (vitesse de rampe à 5°C/min). Toute cette campagne d'essais concerne les éprouvettes de PEEK et PEEK/NTC grade 2000P. La Figure 3-19 donne les évolutions du module de conservation (E'), et de la tangente à l'angle de perte ($\tan \delta$), en fonction du lieu d'injection pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. La première constatation est que le module E' n'est pas affecté par le lieu d'injection des éprouvettes des différents nanocomposites PEEK/NTC. En effet, que ce soit sur le plateau vitreux ou caoutchoutique, le module de conservation E' évolue peu entre les deux lieux d'injection. Rappelons que lieu d'injection est synonyme de températures de moules différentes.

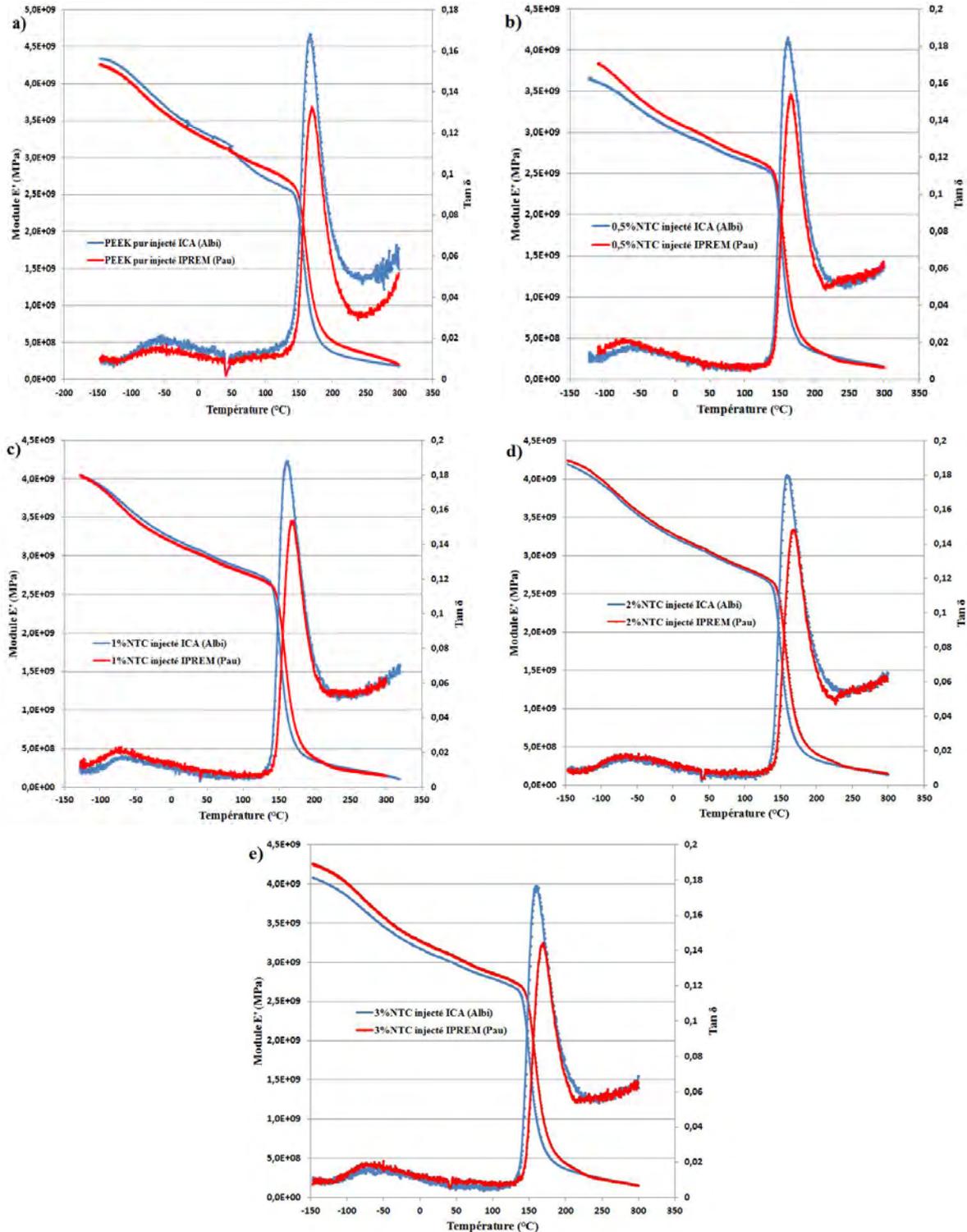


Figure 3-19 : Thermogrammes obtenus par DMA représentant l'évolution du module de conservation E' et la tangente de l'angle de perte ($\tan\delta$) en fonction de la température et du lieu d'injection, pour les différents nanocomposites de PEEK/NTC (a) PEEK pur; b) PEEK 0,5%NTC; c) PEEK 1%NTC; d) PEEK 2%NTC; e) PEEK 3%NTC

Les courbes de $\tan\delta$ montrent par contre que la manifestation mécanique de la transition vitreuse est légèrement affectée en terme de température, selon le lieu d'injection. En effet, un décalage de T_g de plus de 8°C est observé pour les éprouvettes injectées à l'IPREM (Pau). Ce

décalage est d'autant plus important que le taux de NTC augmente dans les éprouvettes PEEK/NTC, comme en témoigne les valeurs de T_g du Tableau 3-11.

Tableau 3-11 : Valeurs de T_g déterminées par DMA au maximum du pic de $Tan\delta$

		T_g (°C)	ΔT (°C)	Intensité du pic α
PEEK pur	<i>IPREM</i>	169,3	2	0,163
	<i>ICA</i>	167,3		0,168
PEEK 0,5%NTC	<i>IPREM</i>	166,0	3,9	0,154
	<i>ICA</i>	162,1		0,185
PEEK 1%NTC	<i>IPREM</i>	169,9	8,6	0,154
	<i>ICA</i>	161,3		0,188
PEEK 2%NTC	<i>IPREM</i>	168,4	9,1	0,148
	<i>ICA</i>	159,3		0,180
PEEK 3%NTC	<i>IPREM</i>	169,3	9,9	0,144
	<i>ICA</i>	159,4		0,177

Les courbes de $Tan\delta$ révèlent également une nette diminution de l'amplitude du pic α pour les éprouvettes injectées à l'IPREM. Les valeurs d'intensité du pic α sont également reportées dans le Tableau 3-11. Cela révèle un amortissement plus faible de ces éprouvettes comparées à celles injectées au sein de l'ICA. Ces résultats seront également observés sur les essais de traction en statique développés par la suite. En revanche, les pics α ne subissent strictement aucun élargissement au niveau de leur mi-hauteur quel que soit le lieu d'injection.

3.3.2 Essais de traction en statique

Afin de compléter l'analyse en dynamique, des essais de traction en statique sont réalisés sur les deux types d'éprouvettes (injection IPREM ou ICA) à l'aide d'une machine INSTRON 8501. Ils ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de dimensions données par les standards d'AIRBUS. Les essais suivent la norme EN2561 qui impose une vitesse de traction de 2 mm/min et un minimum de cinq échantillons à tester par taux massique de NTC et par lieu d'injection. Cependant, ne disposant pas d'une grande quantité d'éprouvettes injectées à l'IPREM, les courbes présentées en Figure 3-20 sont réalisées sur une moyenne de trois échantillons (contre cinq pour les éprouvettes issues des injections faites à l'ICA). Les

éprouvettes ont été équipées de jauges d'extensométrie (KYOWA réf : KFG-5-120-C1-11L3M2R et KFEM-2-120C1 pour les grandes déformations) ou d'un extensomètre.

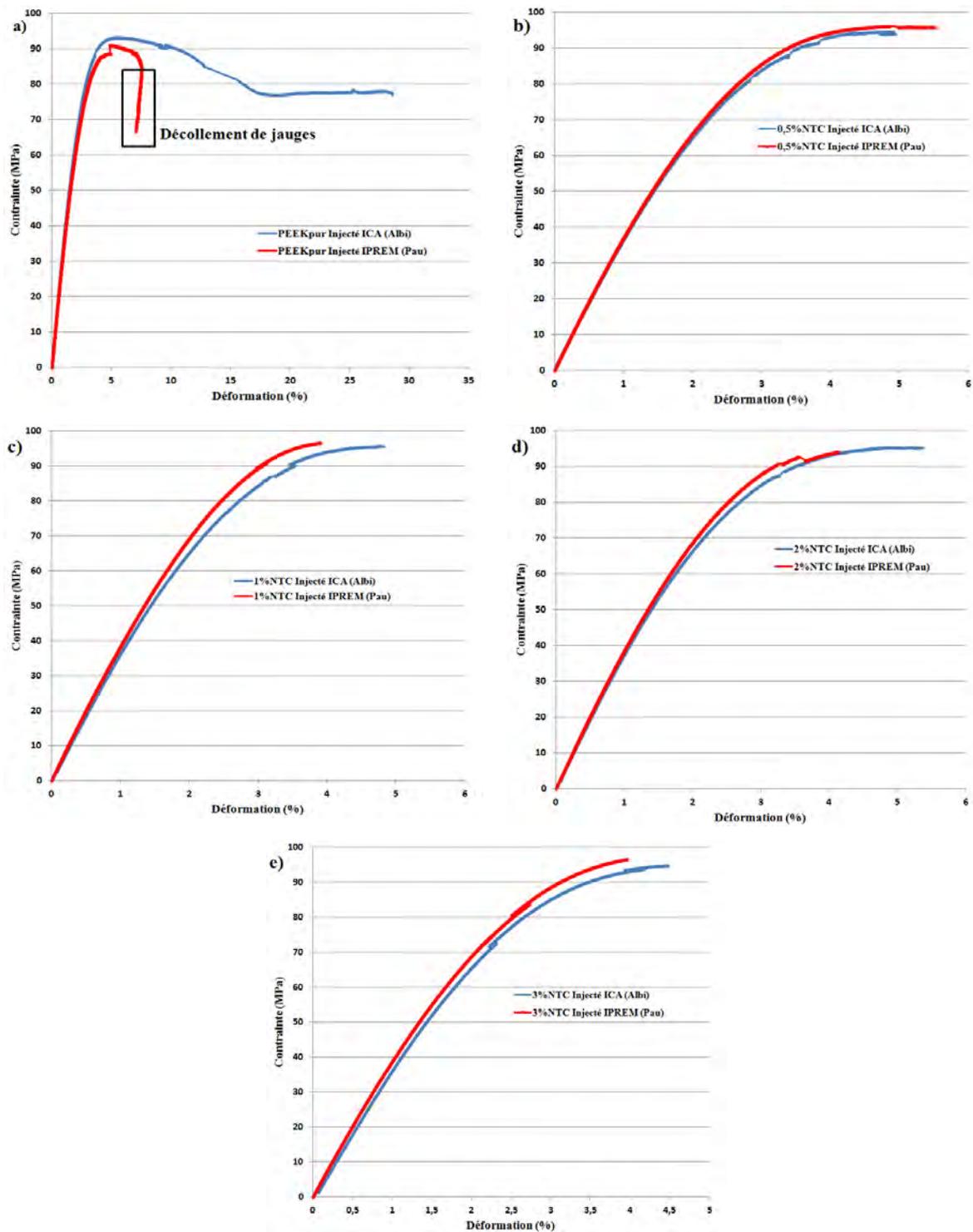


Figure 3-20 ; Courbes de Contrainte/Déformation en fonction du lieu d'injection pour les différents nanocomposites de PEEK/NTC a) PEEK pur ; b) PEEK 0,5%NTC ;c) PEEK 1%NTC ; d) PEEK 2%NTC et e) PEEK 3%NTC

La Figure 3-20 présente les courbes de contrainte/déformation des différentes éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé. Il apparaît que pour chacun des taux de NTC les courbes de contrainte/déformation sont assez semblables même si les éprouvettes injectées à l'IPREM affichent une raideur légèrement supérieure (+ 200 MPa) à celle des éprouvettes injectées à l'ICA. Les courbes de la Figure 3-21 mettent en lumière l'évolution du module de Young et de la contrainte maximale à la rupture (σ_{max}), en fonction du taux de NTC et du lieu d'injection. La première constatation est que le module de Young augmente légèrement avec le taux de NTC (Figure 3-21a)). De plus, les éprouvettes injectées à l'IPREM, dès qu'elles sont chargées en NTC, présentent un module de Young supérieur à celui des éprouvettes injectées à l'ICA. Cela corrobore la tendance observée à partir des essais de DMA. Les courbes présentées sur la Figure 3-21b) permettent de se rendre compte que la contrainte maximale à la rupture n'est pas affectée par le lieu d'injection. De plus, cette contrainte maximale n'évolue pas avec le taux de NTC introduits dans les éprouvettes.

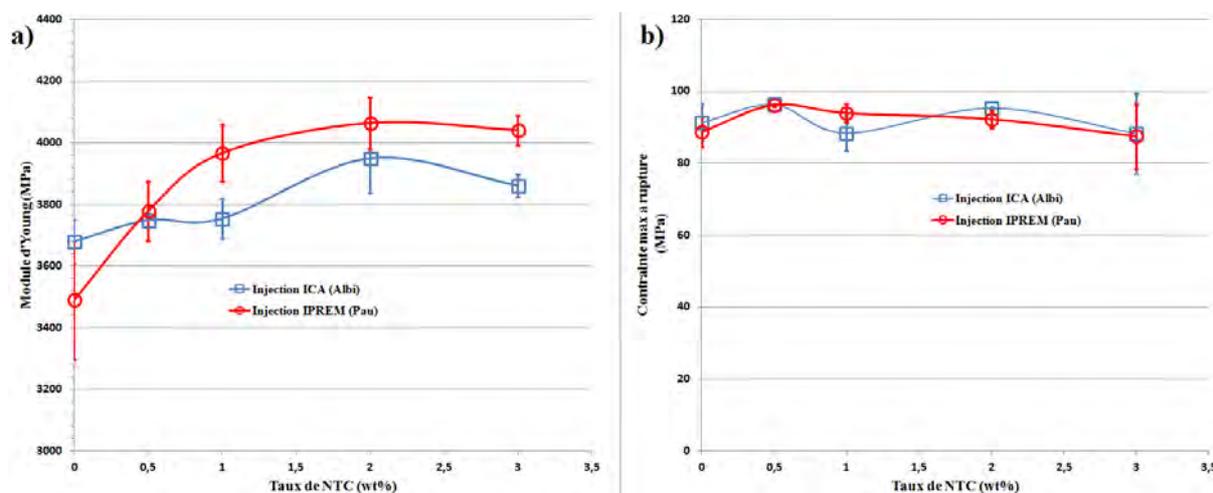


Figure 3-21 Evolution a) du module de Young et b) de la contrainte maximale à la rupture en fonction du taux de NTC et du lieu d'injection

Les valeurs des propriétés mécaniques des différentes éprouvettes PEEK/NTC injectées à l'IPREM et à l'ICA sont présentées dans le Tableau 3-12. Il est à préciser, que la déformation maximale à la rupture pour le PEEK non chargé n'est pas affichée car il a été très compliqué d'enregistrer les valeurs, du fait des très grandes déformations ($\approx 30\%$) que le PEEK est capable de supporter avant sa rupture. En effet, malgré l'utilisation de jauges d'extensométrie de grandes déformations, la difficulté de la mesure est due à la forte striction locale qui a

tendance à décoller les jauges de l'éprouvette. Une seule éprouvette injectée à l'ICA a ainsi permis de mesurer cette déformation. Enfin, il faut constater (comme on pouvait s'y attendre) que la présence des NTC réduit la valeur du coefficient de Poisson ν du PEEK qui passe de 0,41 quand il est non chargé à $0,38 \pm 0,1$ dès que l'on introduit des NTC.

Tableau 3-12: Propriétés mécaniques des différentes éprouvettes PEEK/NTC injectées à l'IPREM et à l'ICA

	<i>Lieu d'injection</i>	<i>Module de Young (MPa)</i>	σ_{max} à rupture (MPa)	ϵ_{max} à rupture (%)	F_{max} (N)	$\sigma_{e0,2\%}$ (MPa)	ν
PEEK pur	IPREM	3489 ± 192	89 ± 4	—	3548 ± 164	61 ± 1	0,41
	ICA	3679 ± 71	91 ± 5	28,6	3751 ± 178	62 ± 2	—
PEEK 0,5%NTC	IPREM	3778 ± 97	$96 \pm 0,4$	$5,1 \pm 0,6$	3838 ± 10	67 ± 1	0,37
	ICA	3748 ± 23	$96 \pm 0,2$	$5 \pm 0,1$	3841 ± 14	66 ± 1	—
PEEK 1%NTC	IPREM	3966 ± 92	94 ± 3	$3,5 \pm 0,4$	3708 ± 108	69 ± 8	0,39
	ICA	3753 ± 64	88 ± 5	$3,8 \pm 0,9$	3608 ± 222	66 ± 2	—
PEEK 2%NTC	IPREM	4063 ± 84	92 ± 2	$3,3 \pm 0,2$	3652 ± 65	68 ± 1	0,39
	ICA	3949 ± 113	$95 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,2$	3815 ± 14	67 ± 1	—
PEEK 3%NTC	IPREM	4040 ± 49	88 ± 9	$3,1 \pm 0,8$	3472 ± 348	69 ± 2	0,37
	ICA	3860 ± 38	88 ± 11	$3,9 \pm 1,3$	3528 ± 446	64 ± 2	—

➤ **Bilan de l'influence du lieu d'injection sur les éprouvettes PEEK/NTC**

Si l'on dresse un bilan des résultats obtenus pour les nanocomposites PEEK/NTC injectés à deux endroits différents, la première constatation est que malgré l'utilisation de deux presses à injecter différentes et des paramètres d'injection différents, les propriétés mécaniques sont assez peu affectées. En effet, même si à première vue les éprouvettes injectées à l'IPREM semblent montrer des propriétés mécaniques meilleures (voir Figure 3-20 et Figure 3-21), lorsque l'on regarde les valeurs du Tableau 3-12, on voit que la différence est minime.

Afin de pouvoir arriver à distinguer la réelle influence du lieu d'injection, nous comparons pour tous les nanocomposites, l'écart relatif (exprimée en %) des modules obtenus pour les deux lieux d'injection avec l'incertitude de mesure pour un même lieu (IPREM). Prenons l'exemple du PEEK chargé à 1 wt% de NTC. L'écart extrême des valeurs de modules entre les deux lieux d'injection est égal à 369 MPa soit un écart de 9,3% sur la valeur de module.

Maintenant, si l'on compare les valeurs extrêmes de module pour un même lieu d'injection (IPREM), cet écart est égal à 184 MPa, soit une incertitude de 4,6% sur la valeur de module. L'écart entre les deux lieux d'injection (9,3%) est donc légèrement supérieur à l'incertitude de mesure pour un même lieu d'injection (4,6%). Dans ce cas, le lieu d'injection a une influence modérée mais non nulle sur le module du nanocomposite PEEK chargé à 1 wt% de NTC. Cette analyse est réalisée sur chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé. L'écart sur les valeurs de module entre les deux lieux d'injection est égal à 12,8% ; 4% ; 9,3% ; 7,7% et 6,6 % respectivement pour, le PEEK non chargé et chargé à 0,5 ; 1 ; 2 et 3 % en masse de NTC. Or, l'écart sur les valeurs de module, pour un même lieu d'injection, est égal à 11% ; 5,1% ; 4,6% ; 4,1% et 2,4% respectivement pour, le PEEK non chargé et chargé à 0,5 ; 1 ; 2 et 3 wt% de NTC. On s'aperçoit donc que pour le PEEK non chargé et faiblement chargé (0,5 wt%), l'influence du lieu d'injection est « noyée » dans l'incertitude de mesure pour un même lieu. Pour les autres nanocomposites PEEK/NTC, l'écart observé entre les deux lieux d'injection est supérieur à l'incertitude de mesure pour un même lieu ($E_{IPREM} > E_{ICA}$). Si l'on réalise la même étude sur les valeurs de contraintes à rupture (σ_{max}) ou sur la limite conventionnelle d'élasticité ($\sigma_{e0,2\%}$), les résultats montrent cette fois-ci, que l'influence du lieu d'injection est « noyée » dans la variabilité du process pour un même lieu et ce, quel que soit le nanocomposite PEEK/NTC ou PEEK non chargé. Le lieu d'injection a donc une influence modérée mais non nulle sur les propriétés mécaniques des différents nanocomposites PEEK/NTC.

3.4 Etude de la distribution des NTC dans les éprouvettes haltères des nanocomposites PEEK/NTC

Cette partie s'intéresse à la distribution spatiale des NTC dans les éprouvettes injectées de PEEK/NTC. Pour simplifier l'analyse de ces résultats, cette étude porte sur les éprouvettes injectées à l'IPREM et composées de PEEK grade 2000P. Afin d'évaluer cette distribution spatiale, deux techniques expérimentales sont couplées : la nanoindentation et la spectroscopie Raman (décrites dans le Chapitre 2 sections 2.2.3 et 2.2.4). La première technique permet d'obtenir les propriétés mécaniques des éprouvettes analysées (module élastique) alors que la seconde permet, grâce aux compétences du CEMES partenaire du projet INMAT 1 dans ce domaine, d'obtenir une image de la densité des NTC dans des éprouvettes sous forme de cartographie [13].

3.4.1 Nanoindentation

Comme nous l'avons déjà décrit dans le Chapitre 2, la nanoindentation est une technique très sensible à l'état de surface de l'échantillon. Toutes les mesures réalisées dans cette section ont donc été effectuées sur des surfaces type « poli miroir » ($R_a = 0,2 \mu\text{m}$). Tous les essais sont conduits à température ambiante.

➤ Détermination des paramètres d'essai

Avant de lancer la campagne d'essai principale, il est important de disposer d'une procédure de tests fiable et reproductible, tant sur le plan de la force appliquée, que sur le temps du cycle de charge/décharge. En effet, le nanoindenteur CSM utilisé au sein de l'ICA, permet d'appliquer une force allant jusqu'à 500 mN. Or, comme l'illustre bien la Figure 3-22, la profondeur de pénétration augmente avec la force appliquée, ce qui est tout à fait logique. Par conséquent, il faut décider quelle force appliquer sur l'échantillon. On remarque tout de même que cette évolution de profondeur est homogène quel que soit le nanocomposite PEEK/NTC analysé.

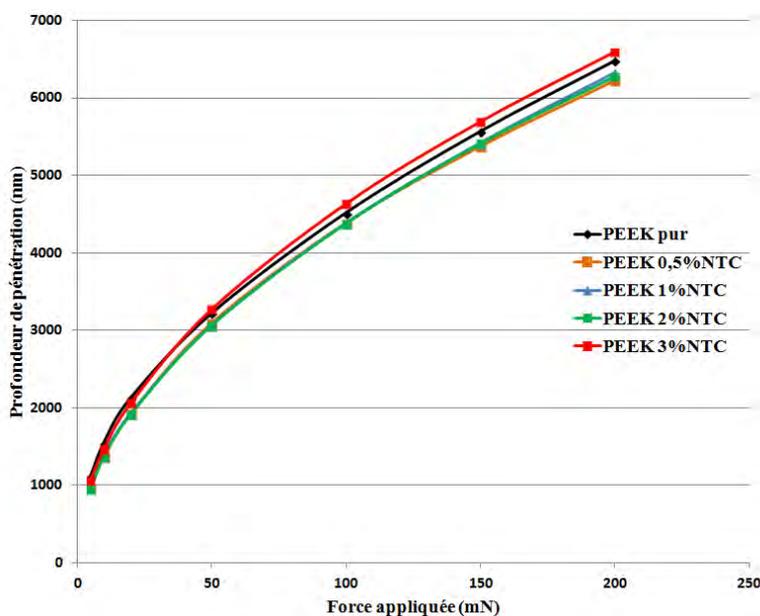


Figure 3-22 : Evolution de la profondeur de pénétration en fonction de la force appliquée pour les différents nanocomposites PEEK/NTC

Ainsi, la première campagne d'essai consiste à faire varier la force appliquée sur les différents échantillons de PEEK/NTC et PEEK non chargé, et à observer les effets de cette force sur le module élastique et la dureté H_{IT} des échantillons. D'après les résultats présentés sur la Figure

3-23, le module élastique diminue avec l'augmentation de la force appliquée (ou de la profondeur de pénétration), jusqu'à atteindre une asymptote (autour de 3,5 GPa). Il y a donc un phénomène de durcissement à la surface de l'échantillon. Ce phénomène a déjà été abordé par de nombreux auteurs [14-17]. Il peut s'expliquer par une modification des propriétés de surface liée au polissage des échantillons. Han [15] attribue également ce phénomène à une possible influence de la structure moléculaire. D'après les résultats de la Figure 3-23, il apparaît que les valeurs de module les plus en adéquation avec les données précédentes des différents nanocomposites (≈ 4000 MPa, voir Tableau 3-12) sont obtenues pour une force appliquée de 100 mN.

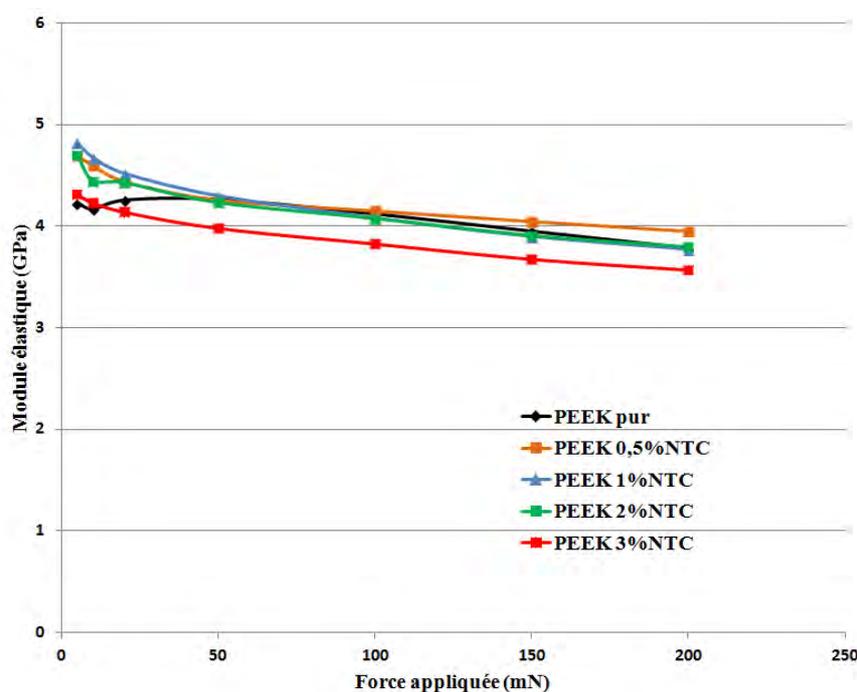


Figure 3-23 : Evolution du module élastique en fonction de la force appliquée sur les différents nanocomposites PEEK/NTC

Afin de s'assurer de la valeur de cette force, nous avons examiné la dureté HIT en fonction de la force (Figure 3-24). Cette dureté, de l'ordre de 300 MPa, devient constante à partir d'un effort de pénétration de 100 mN. Nous retiendrons donc une force de pénétration de 100 mN pour la suite des essais.

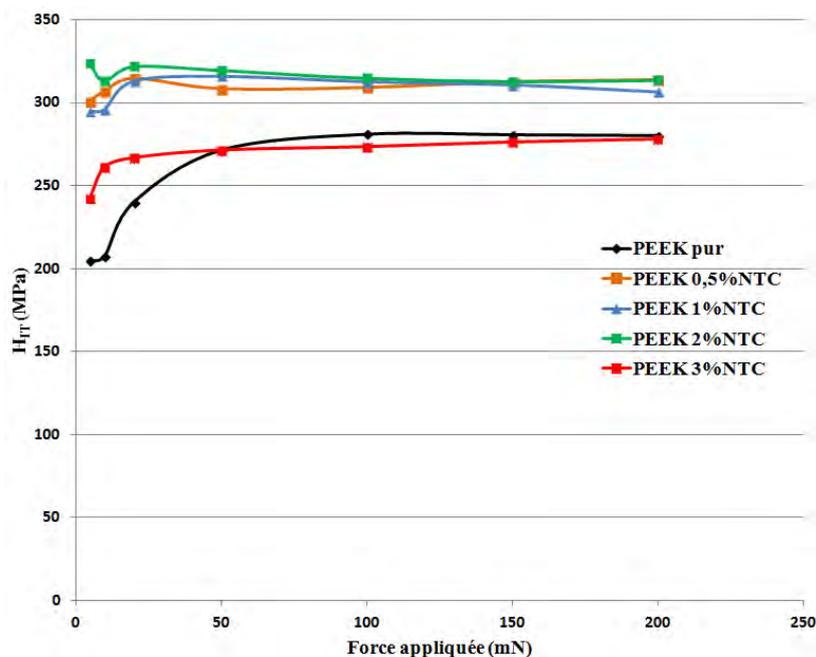


Figure 3-24 : Evolution de la dureté H_{IT} en fonction de la force appliquée sur les différents nanocomposites PEEK/NTC

Il reste à définir les cycles de charges/décharge qui seront effectués lors des mesures. Plusieurs auteurs, dont Tang et al. [18, 19] ont montré, dans le cas de matériaux viscoélastiques, l'apparition d'un « nez » en début de décharge pour des mesures réalisées sans palier de maintien. Ce « nez » peut induire des erreurs de calcul sur le module élastique et la raideur H_{IT} en surestimant les valeurs réelles. Ce phénomène, dans le cadre de notre étude, est illustré à l'aide de la Figure 3-25. Ainsi, dans le cas des éprouvettes PEEK/NTC, un palier de maintien de 10 secondes à la charge maximale suffit à supprimer ce phénomène.

Par la suite, tous les essais réalisés suivront donc le cycle présenté en Figure 3-25, c'est-à-dire, une montée en chargement de 100 mN/min jusqu'à 100 mN (soit 60s) puis un palier de maintien à la charge maximale de 10s et enfin une décharge à 100 mN/min également.

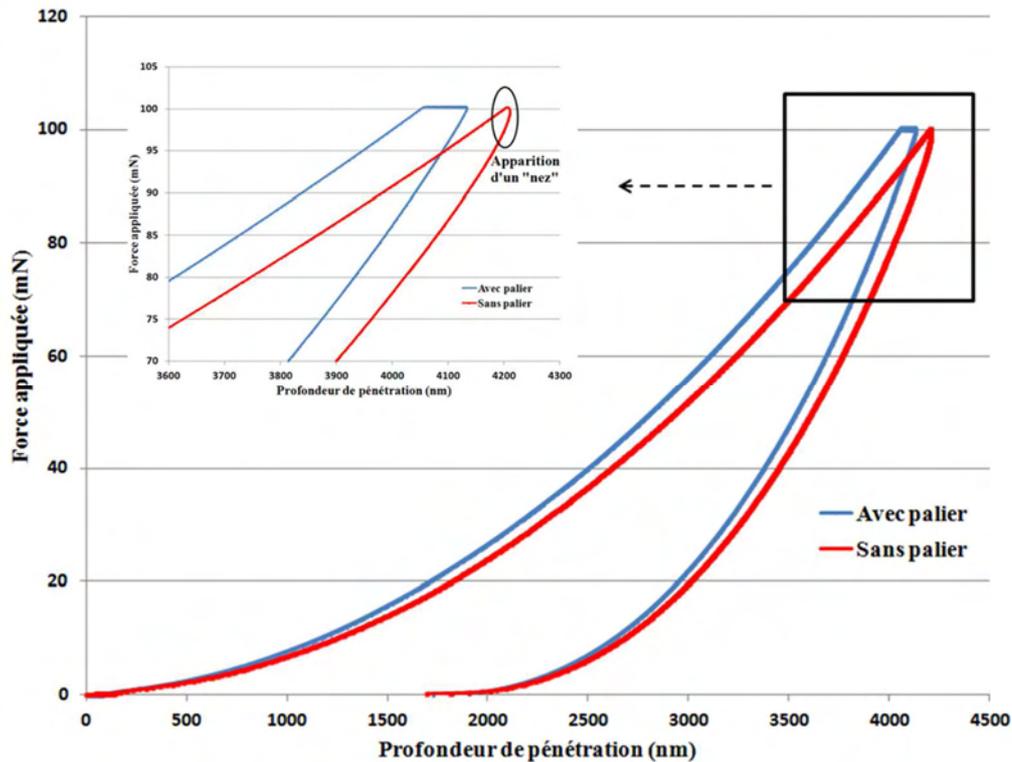


Figure 3-25 : Exemple de cycles de charge et décharge avec et sans palier de maintien sur une éprouvette de PEEK/NTC chargé à 1wt%.

➤ *Etude de la dispersion spatiale des NTC dans les éprouvettes injectées PEEK/NTC*

Ne disposant pas de techniques spéciales et connues pour analyser la dispersion des NTC dans les éprouvettes injectées PEEK/NTC, la nanoindentation est apparue comme une technique originale et inédite pour cette étude (à notre connaissance aucune référence bibliographique sur ce thème). En effet, avec les différentes mesures effectuées sur les éprouvettes de PEEK/NTC, nous proposons d'évaluer la dispersion spatiale des NTC à travers les valeurs de module élastique mesurées dans l'épaisseur de l'éprouvette. La Figure 3-26 représente les différentes mesures de nanoindentation réalisées dans le volume des éprouvettes. En effet, afin d'évaluer la répartition spatiale des NTC, il est nécessaire de travailler dans le volume de l'éprouvette. Ainsi, 12 indents sont réalisés à la surface polie de chacune des éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé testées. Passée cette étape, une opération de fraisage est réalisée afin d'enlever 1 mm de matière. Après polissage de la surface, 12 indents sont à nouveau réalisés tout au long de l'éprouvette. Pour terminer, un autre millimètre est enlevé, soit 2 mm au total. Cela permet de se retrouver au final à pratiquer des indentations au cœur

des éprouvettes, c'est-à-dire, sur leur plan moyen à la cote $z = -2$ mm, leur épaisseur totale étant de 4 mm.

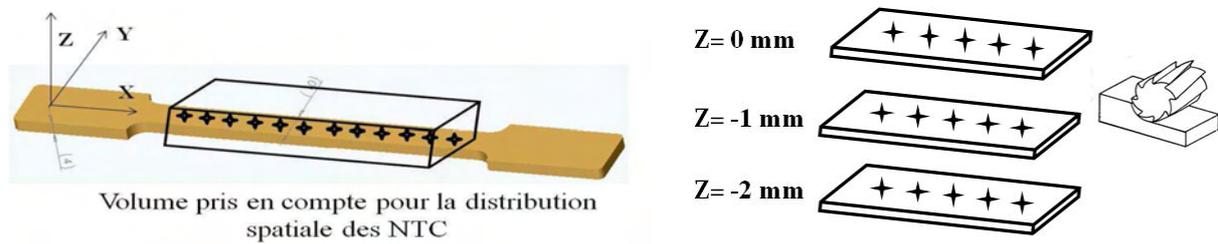


Figure 3-26 : Schéma représentant les différentes mesures de nanoindentation réalisées dans le volume des éprouvettes PEEK/NTC

Les résultats issus de cette campagne d'essais sont représentés sur la Figure 3-27. Au vu des courbes de la Figure 3-27, il apparaît que tous les modules élastiques des nanocomposites PEEK/NTC augmentent dans l'épaisseur de l'éprouvette. Concernant le PEEK non chargé, on peut considérer que le module reste constant dans l'épaisseur. En effet, la légère augmentation constatée sur les mesures, faites sur le plan de cote $z = -1$ mm, peut être assimilée aux incertitudes de mesures (cf. écart-type sur courbe). L'augmentation de module pour les nanocomposites PEEK/NTC est beaucoup plus importante que ces incertitudes de mesure. En effet, pour tous les nanocomposites PEEK/NTC, une hausse d'environ 15% est observée sur le module élastique entre les valeurs mesurées sur le plan de cote $z = 0$ mm et celui de cote $z = -2$ mm au cœur des éprouvettes.

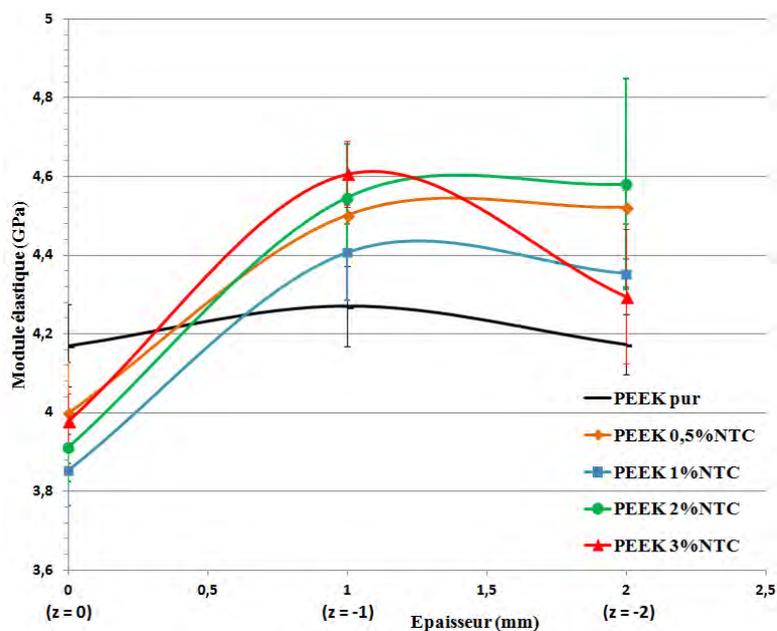


Figure 3-27 : Evolution du module élastique en fonction de la position dans l'épaisseur des éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé

Une explication à cette hausse de module serait que les NTC sont plus présents au cœur des éprouvettes qu'à leurs surfaces. Une autre hypothèse consisterait à dire que c'est une différence de cristallinité possible entre le cœur et la surface des éprouvettes, qui pourrait engendrer une plus grande rigidité à cœur qu'en surface. Afin de vérifier cette dernière possibilité, des essais de DSC ont été réalisés sur les différents nanocomposites PEEK/NTC. Quelques mg de matière sont prélevés sur les échantillons à cœur et en surface. Les conditions d'essai sont les mêmes que celles exposées dans la section 3.2.5. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-13. Au vu de ces résultats, il semble que la cristallinité joue un rôle très mineur sur l'évolution du module élastique dans l'épaisseur. En effet, mis à part pour le nanocomposite PEEK chargé à 2 wt% pour lequel on constate une légère augmentation, tous les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé présentent des valeurs de cristallinité équivalentes à cœur et en surface.

Tableau 3-13 : Valeurs de cristallinité obtenues par DSC en fonction de l'épaisseur des éprouvettes PEEK/NTC et PEEK non chargé

		X_{mc} (%)
PEEK pur	<i>Cœur</i>	31,5 ± 1,4
	<i>Surface</i>	31,6 ± 0,5
PEEK 0,5%NTC	<i>Cœur</i>	33,1 ± 1,8
	<i>Surface</i>	32,9 ± 1,9
PEEK 1%NTC	<i>Cœur</i>	31,6 ± 2,0
	<i>Surface</i>	31,4 ± 0,6
PEEK 2%NTC	<i>Cœur</i>	33,7 ± 1,1
	<i>Surface</i>	31,0 ± 1,2
PEEK 3%NTC	<i>Cœur</i>	—
	<i>Surface</i>	33,5 ± 6,1

L'augmentation de module élastique dans l'épaisseur semble donc bien liée à la présence plus importante de NTC dans le cœur de l'éprouvette qu'à la surface. Dans un souci de rigueur scientifique nous avons voulu utiliser une technique totalement différente pour voir si oui ou non la densité de NTC était plus forte à cœur qu'en surface dans les éprouvettes haltères. Nous avons donc demandé au CEMES de pratiquer des analyses en spectroscopie Raman sur les plans de cote $z = 0$; et $z = -2$ mm.

3.4.2 Spectroscopie Raman

Les mesures réalisées au sein du CEMES concernent les mêmes éprouvettes de PEEK/NTC et PEEK non chargé que celles utilisées pour la nanoindentation. Ces essais ont été réalisés avec la collaboration du Pr. W. Bacsá, P. Puech et E. Pavlenko. Ainsi, une analyse en spectroscopie Raman est conduite à la surface des éprouvettes mais également à cœur, comme l'illustre la Figure 3-28.

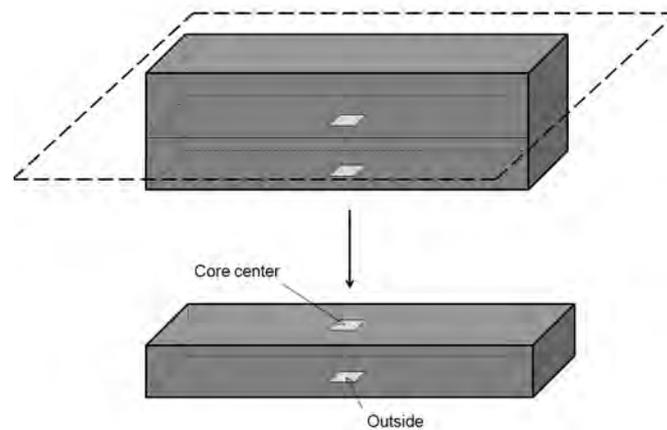


Figure 3-28 : Schéma des zones analysées par spectroscopie Raman sur les éprouvettes de PEEK/NTC et PEEK non chargé

La surface analysée représente un carré de 400 μm par 400 μm avec un pas de mesure de 4,6 μm . La puissance du LASER a été fixée à 1% de la puissance maximale, soit environ 0,15 μW . Le spot de focalisation est typiquement de 1 μm tout comme la zone sondée. Nous avons vérifié qu'après les mesures, la surface analysée ne soit pas modifiée ou dégradée (pas de traces de brûlure) par le LASER. Un spectre typique obtenu pour un nanocomposite PEEK/NTC est présenté sur la Figure 3-29.

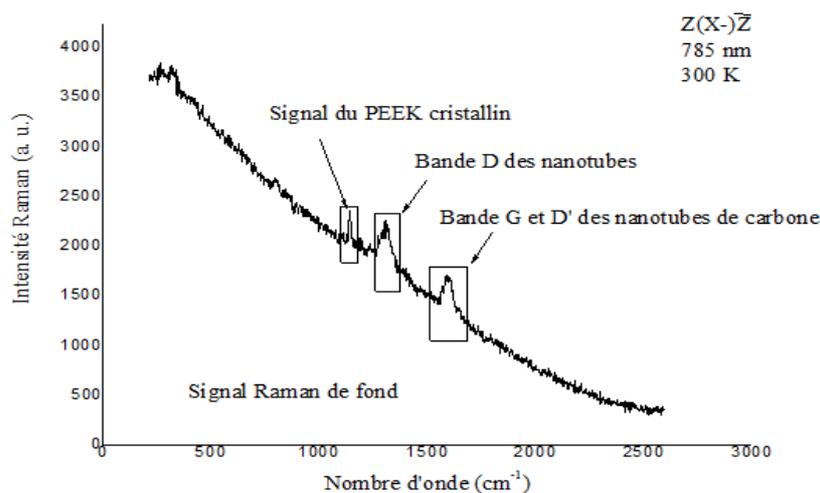


Figure 3-29 : Spectre typique obtenu par Spectroscopie Raman pour un nanocomposite PEEK/NTC

Dans un premier temps, et profitant de l'expérience de CEMES dans ce domaine [13], nous décidons de réaliser des cartographies des échantillons analysés afin d'essayer de déterminer la distribution des NTC à cœur et à la surface des éprouvettes.

Pour les imageries, comme le montre la Figure 3-30, nous associons à la couleur rouge (R) la bande D, la couleur verte (G pour Green) à la bande G et la couleur bleue (B) au pic cristallin du PEEK. Les parties noires (ou plus sombres) correspondent aux intensités de bandes les plus faibles, alors que les parties les plus lumineuses correspondent aux intensités les plus fortes. Les bandes D et G correspondent aux NTC. Or, si l'on associe à la couleur rouge (bande D) le vert (bande G), cela donne du jaune. Ainsi, le jaune représente les agglomérats de NTC. Le total RGB représenté Figure 3-30d) correspond à l'association de toutes les bandes d'intensité des NTC (D et G) et du PEEK.

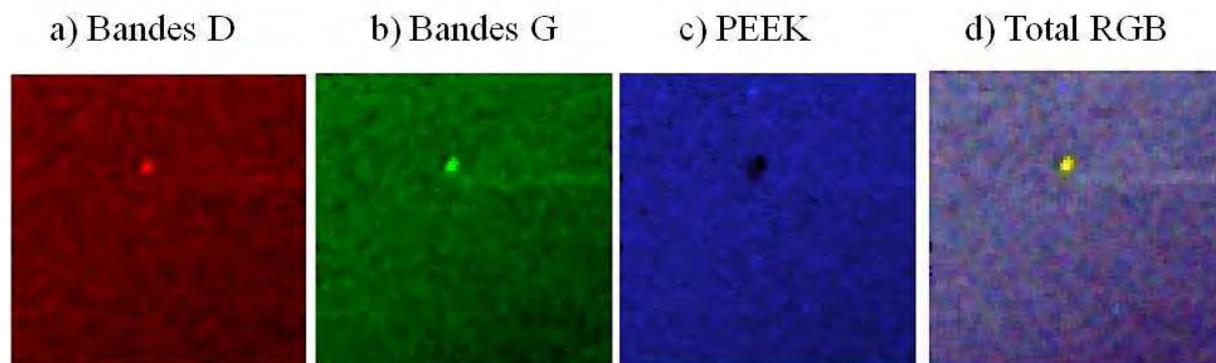
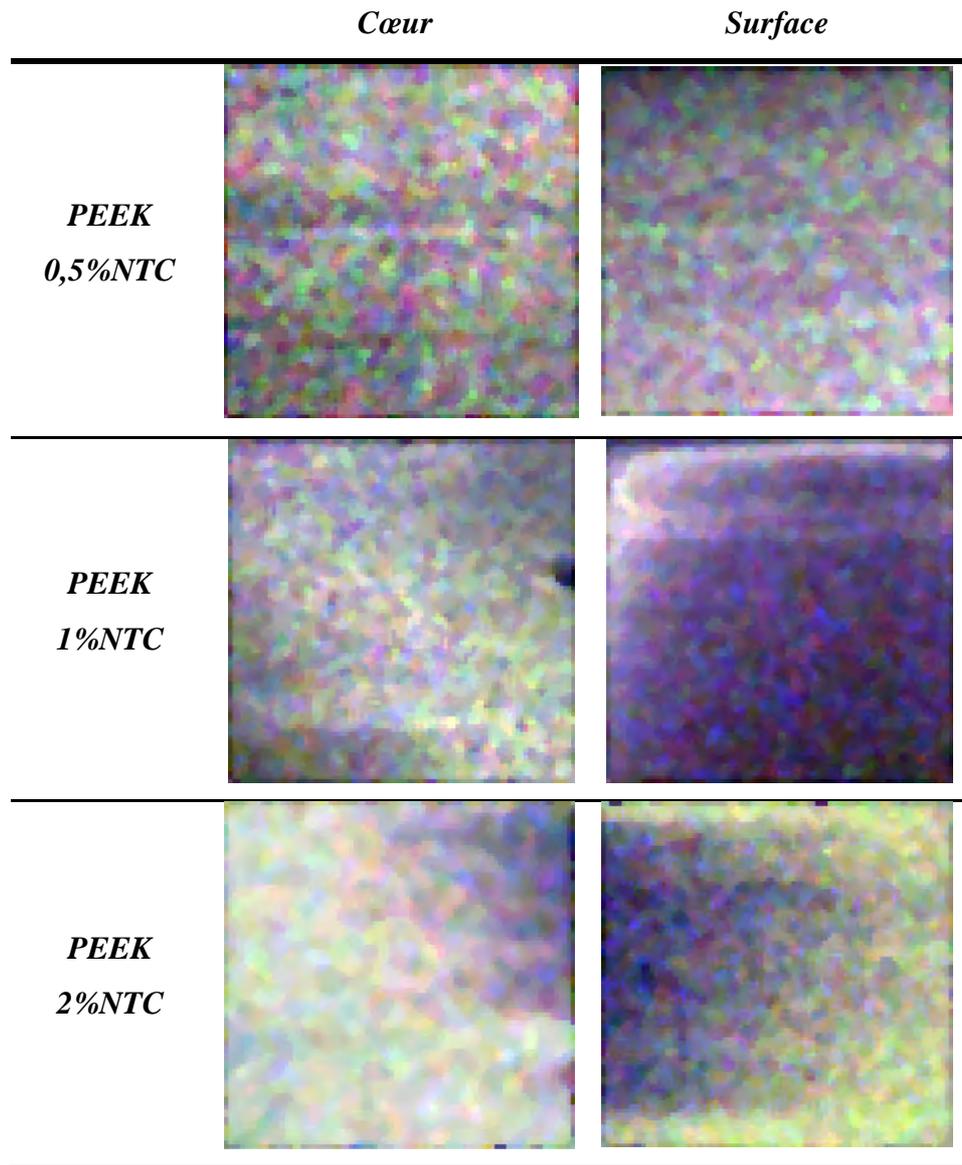


Figure 3-30 : Cartographies Raman avec les intensités a) de la bande D en rouge ; b) de la bande G en vert ; c) de la bande spécifique au PEEK en bleu et d) du total des intensités de toutes les bandes

Les cartographies des différents échantillons de PEEK/NTC sont présentées dans le Tableau 3-14. Comme on peut le voir, il est difficile de commenter les différences entre les images prises à cœur et celles prises en surface pour les nanocomposites PEEK chargés à 0,5 ; 1 et 2% en masse de NTC. Cette méthode d'imagerie ne semble donc pas assez précise pour quantifier la distribution de NTC entre le cœur et la surface des éprouvettes des nanocomposites PEEK/NTC.

Tableau 3-14 : Images RGB réalisées sur les différents nanocomposites PEEK/NTC à cœur et en surface



Afin d'arriver à quantifier cette distribution de NTC, nous nous sommes donc intéressés à l'intensité des pics des bandes des spectres Raman pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. La Figure 3-31 présente les différents spectres obtenus pour

les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. On peut remarquer que la bande G est toujours présente sur le spectre du PEEK non chargé, liée à la présence du carbone sp^2 du cycle benzénique du PEEK. Nous associons donc la présence de NTC pour la suite de l'étude à la bande D.

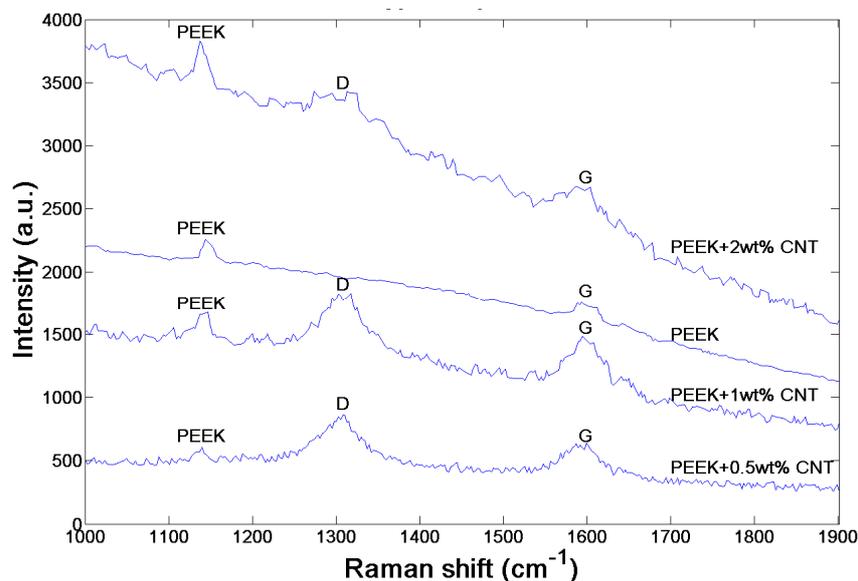


Figure 3-31 : Spectres typiques obtenus en spectroscopie Raman pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

L'étude statistique est donc réalisée en prenant l'aire sous chaque pic de la bande D. Afin d'être le plus précis possible on effectue le ratio de cette aire par rapport à l'aire globale du signal de fond, ou « Background » (B_G) en anglais, comme l'illustre la Figure 3-32. Ainsi, pour chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé, le calcul A_D/A_{BG} est réalisé à cœur et en surface. Comme on l'a décrit précédemment (Figure 3-29) le pic de PEEK correspond au PEEK cristallin. Donc le ratio A_D/A_{PEEK} nous renseigne sur la différence de cristallinité entre la surface et le cœur des échantillons.

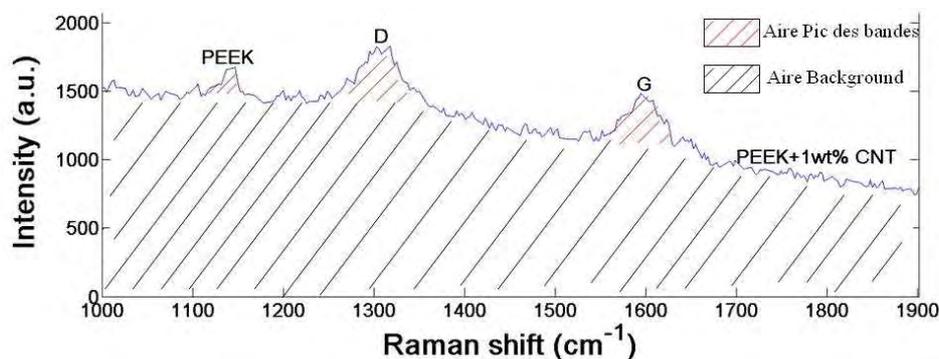
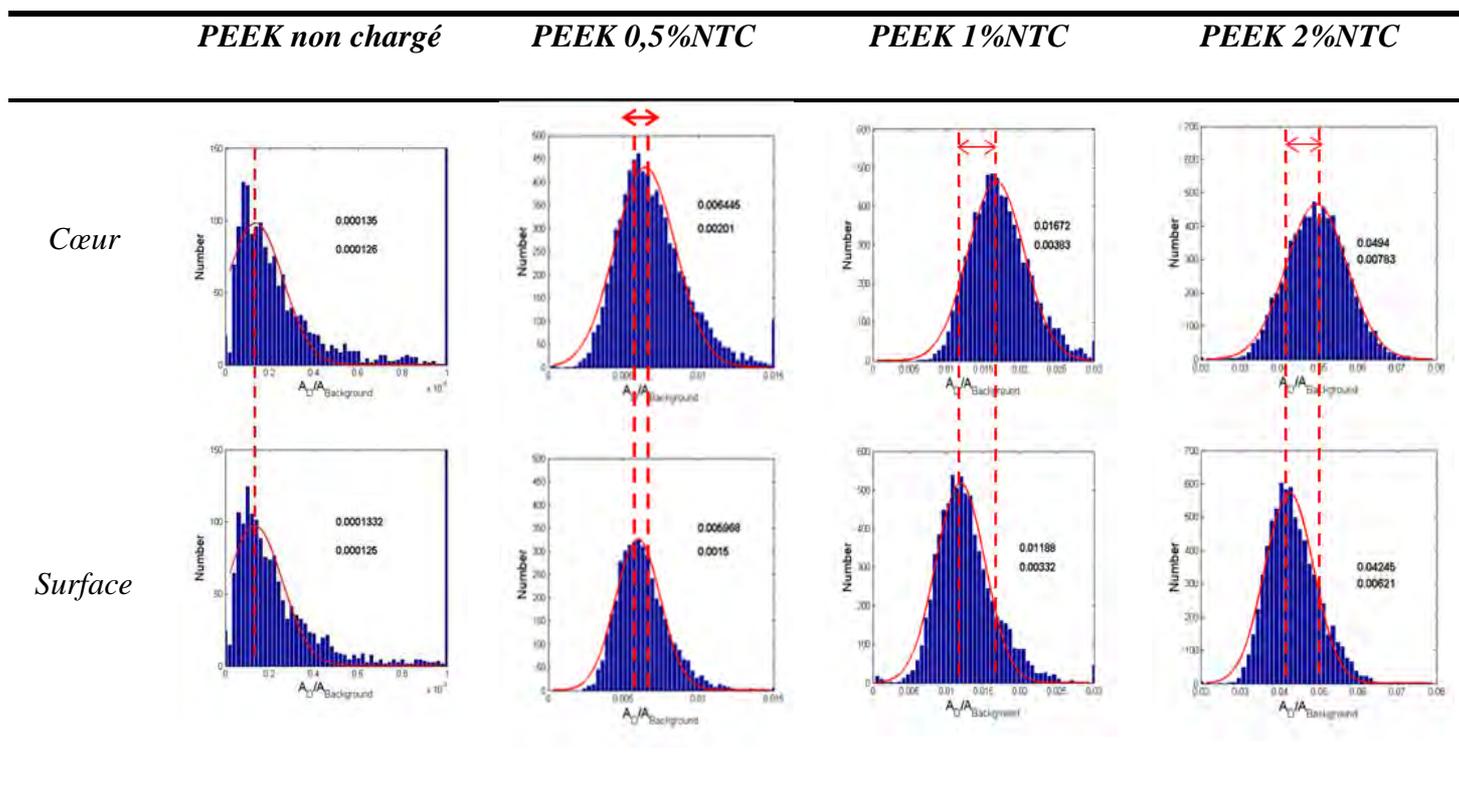


Figure 3-32 : Représentation des aires sélectionnées pour l'étude statistique des intensités de pics

Il est donc possible de générer des histogrammes représentant ces ratios par rapport à l'intensité du signal pour chaque mesure. Le Tableau 3-15 ne fait apparaître que les histogrammes issus des ratios A_D/A_{BG} . Ce tableau permet néanmoins d'avoir une vue d'ensemble claire des résultats obtenus pour les différents histogrammes à cœur et en surface de chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé. Pour estimer numériquement la quantité de NTC dans les échantillons, tous les histogrammes sont interpolés à l'aide d'une lorentzienne (en rouge sur les histogrammes). Ainsi, plus la concentration de NTC est importante, plus la valeur du ratio A_D/A_{BG} est grande. Les valeurs des ratios associés à la bande D, pour tous les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé, sont présentées dans le Tableau 3-16 ainsi que les valeurs des ratios A_D/A_{PEEK} .

Tableau 3-15 : Récapitulatif des histogrammes obtenus sur la bande D, pour chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé, à cœur et en surface



Les maximums des pics affichés entre le cœur et la surface, pour chaque nanocomposite PEEK/NTC, montrent clairement un plus grand ratio A_D/A_{BG} à cœur qu'en surface. Cette observation est confirmée par les valeurs du Tableau 3-16. La distribution de NTC est donc plus importante au cœur des éprouvettes qu'à la surface. Ces résultats corroborent parfaitement les conclusions de l'étude réalisée en nanoindentation. De plus, les valeurs des

ratios A_D/A_{PEEK} sont quasiment identiques entre le cœur et la surface pour chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé. Cela signifie que la cristallinité du PEEK varie peu entre le cœur et la surface des éprouvettes. Cette étude confirme les résultats de la campagne DSC (décrite plus tôt) réalisée entre le cœur et la surface des éprouvettes des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé.

Tableau 3-16 : Valeurs des ratios A_D/A_{BG} et A_D/A_{PEEK} des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé, à cœur et en surface

		PEEK non chargé		PEEK 0,5%NTC		PEEK 1%NTC		PEEK 2%NTC	
		A_D/A_{BG}	A_D/A_{PEEK}	A_D/A_{BG}	A_D/A_{PEEK}	A_D/A_{BG}	A_D/A_{PEEK}	A_D/A_{BG}	A_D/A_{PEEK}
Coeur	Valeurs	$1,35.10^{-4}$	0,096	$6,44.10^{-3}$	6,57	$1,73.10^{-2}$	7,85	$4,94.10^{-2}$	15,6
	Ecart-Type	$1,26.10^{-4}$	0,18	$2,0.10^{-3}$	3,24	$4,29.10^{-3}$	3,0	$7,83.10^{-3}$	4,8
Surface	Valeurs	$1,33.10^{-4}$	0,12	$5,97.10^{-3}$	4,626	$1,18.10^{-2}$	7,0	$4,24.10^{-2}$	16,3
	Ecart-Type	$1,25.10^{-4}$	0,18	$1,5.10^{-3}$	1,277	$3,32.10^{-3}$	3,5	$6,21.10^{-3}$	5,4

3.5 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre les différents moyens de mise en œuvre utilisés dans le cadre de cette thèse ont été abordés. Dans un premier temps, une étude comparative des deux grades de PEEK (1000P et 2000P) a été réalisée. Les différences entre les deux grades de PEEK sont mineures et donc le choix du grade 2000P pour le reste de l'étude n'est pas illogique (choix en fonction de la nappe UD de prepreg fournie).

Dans un second temps, ce chapitre présente les analyses réalisées sur les différents nanocomposites PEEK/NTC (granulés, films, éprouvettes) de manière à évaluer l'influence que peuvent avoir les multiples procédés sur les propriétés physiques (cristallinité, mécaniques) des nanocomposites PEEK/NTC. L'étude réalisée en DSC a permis de révéler un important changement de la température de transition vitreuse (T_g) entre les différents moyens de mise en œuvre. En effet, la T_g varie de près de 20°C et est comprise entre 145°C pour les granulés, à 164°C pour les éprouvettes injectées. Un tel changement n'a pas été observé pour les températures de fusion (T_f) et de cristallinité (T_c). La cristallinité des différents nanocomposites PEEK/NTC, quant à elle, reste globalement aux alentours de 32% quel que

soit le procédé de mise en œuvre utilisé (sans prendre en compte la première chauffe des granulés et l'apparition de la cristallisation froide).

Enfin, l'étude de la dispersion spatiale des NTC par nanoindentation sur les éprouvettes injectées des nanocomposites PEEK/NTC est présentée. Celle-ci a révélé une augmentation de module élastique dans le cœur de l'éprouvette comparée à la surface de l'échantillon. Cette augmentation est synonyme d'une plus forte présence des NTC à cœur qu'en surface des éprouvettes. L'étude de DSC réalisée à cœur et en surface a confirmé que la cristallinité reste quasi-identique dans l'épaisseur des éprouvettes, et n'induit donc pas une augmentation du module élastique. Ces résultats de nanoindentation ont été confirmés par l'étude statistique des intensités de pics réalisée en spectroscopie Raman sur les mêmes échantillons de nanocomposites PEEK/NTC.

Références bibliographiques

1. A. M. Díez-Pascual et al., *The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites*. Nanotechnology, 2009. **20**(31): p. 315707.
2. Bangarusampath, D.S., et al., *Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites*. Polymer, 2009. **50**(24): p. 5803-5811.
3. Díez-Pascual, A.M., et al., *Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites*. Carbon, 2009. **47**(13): p. 3079-3090.
4. Sandler, J., et al., *Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2002. **33**(8): p. 1033-1039.
5. Guehenec, M., *Etude de nanocomposites réalisés par extrusion bi-vis: cas d'un polymère thermostable et d'une charge nanométrique*. 2012, Université de Pau et des Pays de l'Adour: Pau, Thèse soutenue le 19 décembre 2012.
6. Song, L., et al., *Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(2): p. 388-392.
7. Deng, F., T. Ogasawara, and N. Takeda, *Tensile properties at different temperature and observation of micro deformation of carbon nanotubes-poly(ether ether ketone) composites*. Composites Science and Technology, 2007. **67**(14): p. 2959-2964.
8. Ogasawara, T., T. Tsuda, and N. Takeda, *Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(2): p. 73-78.
9. Gao, S.-L. and J.-K. Kim, *Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2000. **31**(6): p. 517-530.

10. Liu, T., et al., *Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone) (PEEKK)*. European Polymer Journal, 1997. **33**(9): p. 1405-1414.
11. Woo, E.M., et al., *Effects of solvent treatment on cold crystallization behavior and morphology of poly(ether ether ketone)*. Macromolecular Chemistry and Physics, 1996. **197**(7): p. 2359-2371.
12. Cho, J.W. and K.S. Woo, *Aging and cold crystallization of melt-extruded poly(trimethylene terephthalate) films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001. **39**(16): p. 1920-1927.
13. Tishkova, V., et al., *Electrical conductivity and Raman imaging of double wall carbon nanotubes in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(10): p. 1326-1330.
14. Briscoe, B.J., L. Fiori, and E. Pelillo, *Nano-indentation of polymeric surfaces*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1998. **31**(19): p. 2395.
15. Han, C.-S., *Influence of the molecular structure on indentation size effect in polymers*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(3): p. 619-624.
16. Manika, I. and J. Maniks, *Size effects in micro- and nanoscale indentation*. Acta Materialia, 2006. **54**(8): p. 2049-2056.
17. Pilato, A., *Caractérisation des structures composites bobinées épaisses, application à l'étude du comportement de réservoirs de stockage d'hydrogène*. 2011, Université de Bordeaux I: Bordeaux. p. N° national de thèse 2011BOR14397.
18. Sahin, O., et al., *Dynamic hardness and reduced modulus determination on the (001) face of β -Sn single crystals by a depth sensing indentation technique*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2007. **19**(30): p. 306001.
19. Tang, B. and A.H.W. Ngan, *Accurate measurement of tip-sample contact size during nanoindentation of viscoelastic materials*. Journal of Materials Research, 2003. **18**(05): p. 1141-1148.

Chapitre 4 Nanocomposites PEEK/NTC

4.1	Caractérisation mécanique.....	155
4.1.1	Caractérisation mécanique statique	155
4.1.2	Observations MEB	156
4.1.3	Caractérisation mécanique dynamique (DMA).....	159
	➤ <i>Rampe de température</i>	159
	➤ <i>Essais isothermes multifréquences</i>	161
4.2	Caractérisation électrique	167
4.2.1	Percolation électrique	167
4.2.2	Mesures SDD	168
	➤ <i>Films PEEK/NTC</i>	168
	➤ <i>Eprouvettes PEEK/NTC</i>	171
4.2.3	Mesures en courant continu (DC)	173
4.2.4	Phénomène de « claquage »	175
4.3	Durabilité de la conductivité électrique	178
4.3.1	Essais de conductivité sous chargement thermique	179
	➤ <i>Mesures SDD</i>	179
	➤ <i>Mesures en courant continu (DC)</i>	180
4.3.2	Essais de conductivité sous contrainte mécanique	182
	➤ <i>Essais de conductivité sous contrainte mécanique dynamique</i>	182
	➤ <i>Essais de conductivité sous contrainte mécanique statique</i>	184
4.4	Etude de l'endommagement du nanocomposite PEEK/NTC	185
4.4.1	Suivi par émission acoustique	185
	➤ <i>Traction statique</i>	186
	➤ <i>Cyclage</i>	188
4.4.2	Suivi par couplage acoustique/résistance électrique	189
4.5	Conclusion du chapitre 4	191
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	192

Ce chapitre se concentre essentiellement sur la caractérisation du nanocomposite PEEK/NTC. Tous les différents essais portent sur les éprouvettes injectées sur presse de l'ICA site d'Albi et de grade 2000P. Dans un premier temps, nous nous intéresserons plus particulièrement au comportement mécanique de ce nanocomposite avec des essais en DMA et des essais de traction en statique. Dans un second temps, les aspects électriques sont étudiés. Enfin, Une étude de l'endommagement de ce nanocomposite PEEK/NTC est réalisée en proposant une méthode originale qui couple l'émission acoustique et le suivi de la résistance électrique pendant des essais mécaniques.

4.1 Caractérisation mécanique

La campagne de caractérisation mécanique se scinde en deux parties principales. En effet, des essais classiques de traction en statique sont d'abord menés avant d'effectuer une approche en dynamique avec des essais en DMA (spectroscopie mécanique). Cette caractérisation a pour but de déterminer l'influence que peut avoir l'ajout de NTC dans la matrice PEEK sur les différentes propriétés mécaniques du nanocomposite.

4.1.1 Caractérisation mécanique statique

Des essais de traction ont donc été menés sur une machine INSTRON 8501. Ils ont été réalisés sur les éprouvettes haltères injectées décrites dans le Chapitre 3. Pour chaque taux massique de NTC, 5 éprouvettes ont été testées en les dotant de jauges d'extensométrie ou d'un extensomètre (vitesse de traction 2 mm/min). Comme on peut le voir sur la Figure 4-1a), l'introduction des NTC (dès 0,5 wt%) modifie complètement le comportement du PEEK. Cet effet est bien connu pour les composites PEEK chargés de fibres courtes (verre ou carbone) et pour les PEEK fortement chargés de NTC (> 9 wt% de NTC) [1]. Les images des éprouvettes après rupture et les courbes contraintes/déformation (Figure 4-1b)) mettent en évidence le passage d'un comportement ductile pour le PEEK non renforcé, avec une forte striction, à un comportement fragile pour le PEEK chargé de NTC, avec une déformation à rupture qui est divisée par 10 dès 1 wt% de NTC. Les valeurs des caractéristiques mécaniques sont regroupées dans le Tableau 4-1. D'un point de vue rigidité, le module élastique (sécant à 0,5% de déformation) du PEEK est peu affecté par la présence des NTC. Il faut atteindre 2% de NTC en masse dans le PEEK pour constater un accroissement du module (+7%), tandis que les contraintes à rupture ou encore les limites élastiques conventionnelles ($Re_{0,2\%}$) restent quasiment constantes (Tableau 4-1).

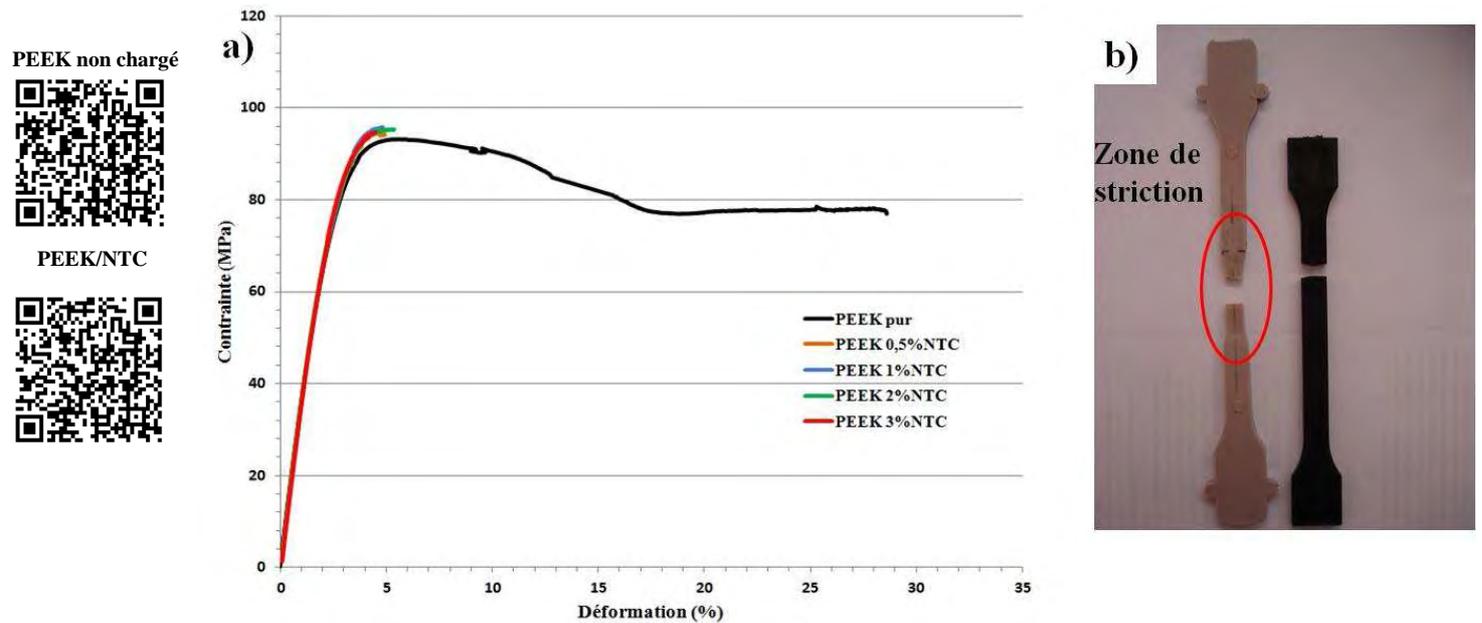


Figure 4-1 : a) Courbes de contraintes/déformation du PEEK et du PEEK chargé à 0,5 ; 1 ; 2 et 3 % NTC en masse. b) Éprouvettes de PEEK pur et PEEK chargé à 3 wt% NTC après rupture

Les QR codes situés à côté de la Figure 4-1 permettent d'accéder aux vidéos des essais de traction réalisés respectivement sur le PEEK non chargé et le nanocomposite PEEK chargé à 1 wt% de NTC. Les liens des vidéos sont également disponibles en Annexe 4.

Tableau 4-1 : Récapitulatif des différents essais de traction sur le PEEK pur et PEEK chargé de NTC

<i>Matière</i>	<i>Module (MPa)</i>	σ_{rmax} (MPa)	ϵ_{rmax} (%)	σ à $\epsilon_x = 0,2\%$ (MPa)
<i>PEEK pur</i>	3679 ± 71	91 ± 5	28,6	62 ± 2
<i>PEEK 0,5%NTC</i>	3748 ± 23	96 ± 0,2	5 ± 0,1	66 ± 1
<i>PEEK 1%NTC</i>	3753 ± 64	88 ± 5	3,8 ± 0,9	66 ± 2
<i>PEEK 2%NTC</i>	3949 ± 113	95 ± 0,3	5,1 ± 0,2	67 ± 1
<i>PEEK 3%NTC</i>	3860 ± 38	88 ± 11	3,9 ± 1,3	64 ± 2

4.1.2 Observations MEB

Les faciès de ruptures des éprouvettes des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé ont été observés à l'aide d'un MEB JEOL JSM 6700F au sein du service de microscopie de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN). Dans un premier temps, la Figure 4-2 présente la structure du PEEK non chargé. Il est intéressant de remarquer l'aspect parfois « filandreux » de la matrice qui atteste d'un comportement ductile de la matrice PEEK. De

plus, il est important de bien assimiler ce type de filament pour ne pas les confondre dans les prochains échantillons qui eux seront avec les NTC (Figure 4-4 et Figure 4-5). Ces filaments sont difformes avec des zones très minces et d'autres zones plus grossières.

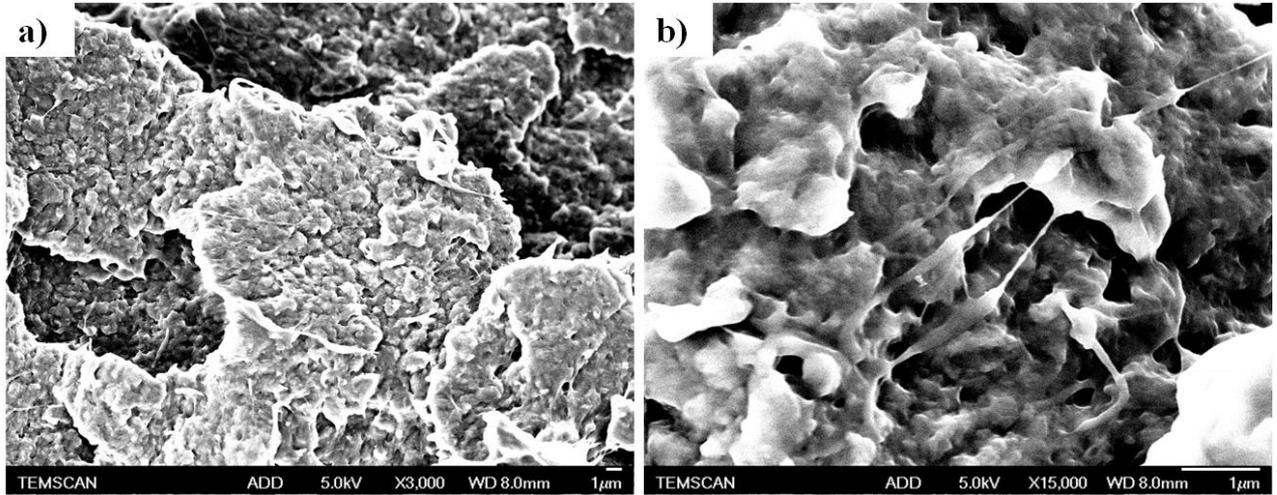


Figure 4-2 : Clichés MEB du faciès de rupture du PEEK non chargé a) au grossissement de X3000 et b) agrandissement X15000

Les essais de traction statique présentés précédemment ont montré un changement de comportement mécanique passant d'une rupture ductile (PEEK non chargé) à une rupture fragile (pour tous les nanocomposites PEEK/NTC). Cette rupture fragile est très bien illustrée par la Figure 4-3 qui représente le faciès de rupture d'un nanocomposite PEEK/NTC. En effet, ce faciès de rupture présente une forme « d'étoile » supposant que la rupture se propage de l'extérieur vers l'intérieur de l'éprouvette.

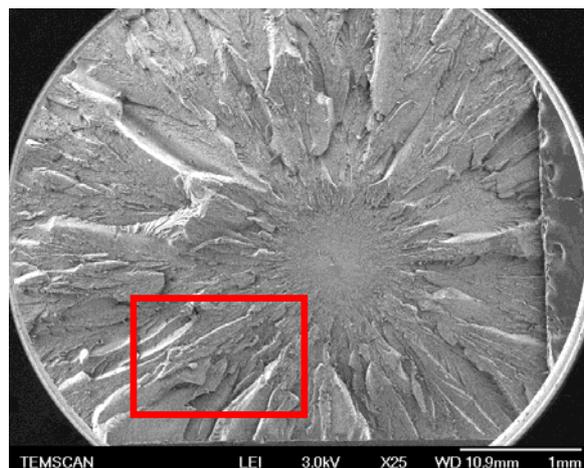


Figure 4-3 : Faciès de rupture d'une éprouvette PEEK chargé à 0,5 wt% en NTC

Tous les nanocomposites PEEK/NTC présentent ce même faciès de rupture en forme d'étoile. Comme on peut le voir sur la Figure 4-3, le centre de cette étoile est très dense en matrice et il

est donc difficile de discerner les NTC dans cette zone. Pour pouvoir observer correctement les NTC, des agrandissements ont été réalisés dans les zones plus nivelées sur le côté de l'étoile (zone encadrée en rouge Figure 4-3). La Figure 4-4 propose un aperçu des différents nanocomposites PEEK/NTC à un grandissement X15000.

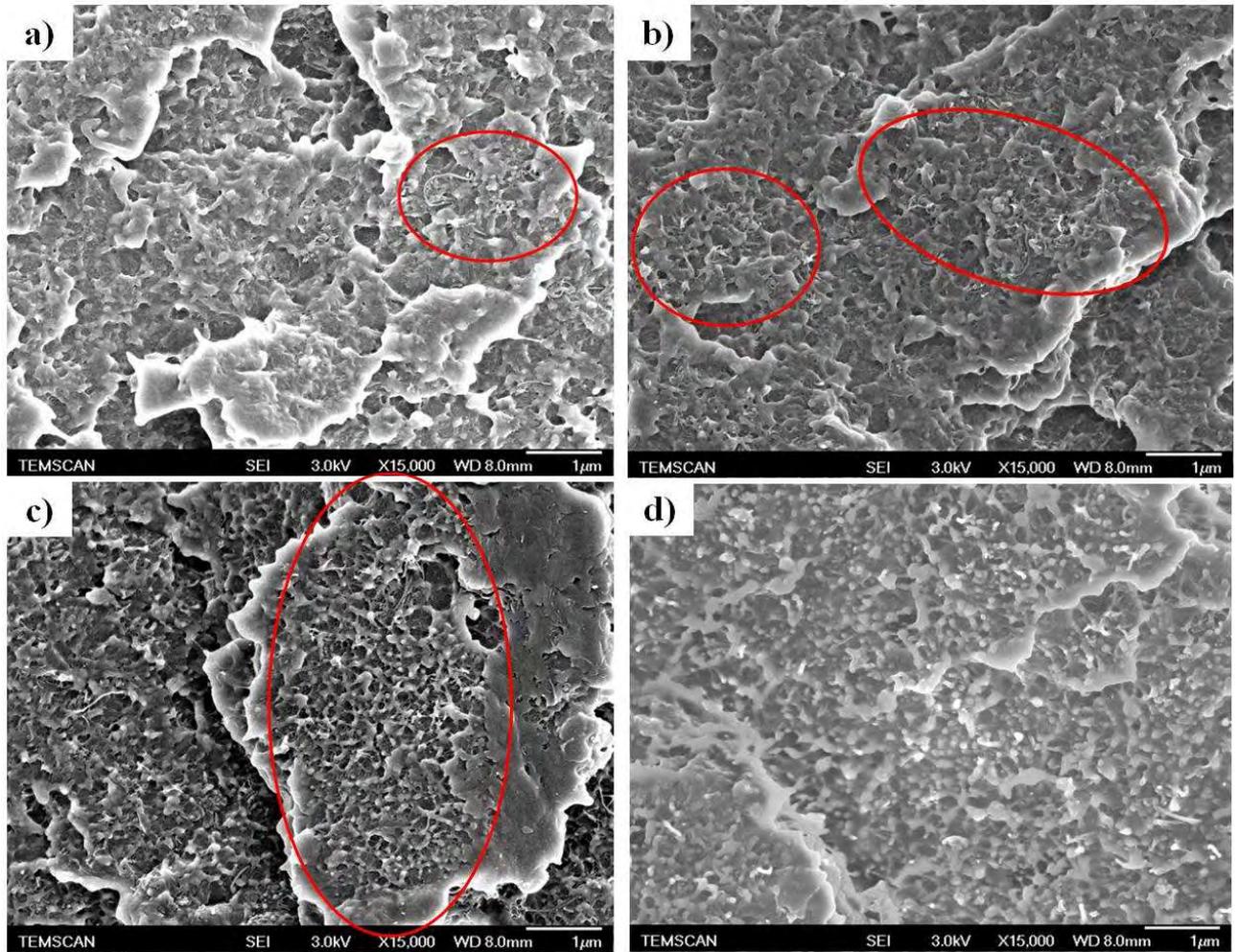


Figure 4-4 : Clichés MEB des différents nanocomposites PEEK/NTC a) chargé à 0,5 wt% ; b) 1 wt% ; c) 2 wt% et d) 3 wt% de NTC

Ces clichés permettent de voir que les NTC sont de plus en plus visibles avec l'augmentation du taux massique de NTC dans la matrice PEEK. Les zones rouges de la Figure 4-4 correspondent ainsi à des agglomérats de NTC repérés dans les différents échantillons. Un grandissement X50000 est réalisé sur le nanocomposite chargé à 1wt% de NTC. Il est présenté Figure 4-5. Ce cliché MEB permet de bien observer les NTC hors de la matrice. Cependant, on se rend compte que la majorité des NTC restent enrobés dans le polymère PEEK. Il est donc très difficile de pouvoir évaluer le taux de NTC à l'aide de ces images MEB. Ces clichés laissent supposer que les NTC sont tout de même majoritairement orientés dans le sens de traction des éprouvettes. Nous ne disposons cependant d'aucune information

pour savoir si cette orientation se fait pendant le procédé d'injection des éprouvettes ou lors de la rupture des éprouvettes lors des essais de traction. Les mesures de conductivité présentées dans la section 4.2.3 apporteront un début de réponse.

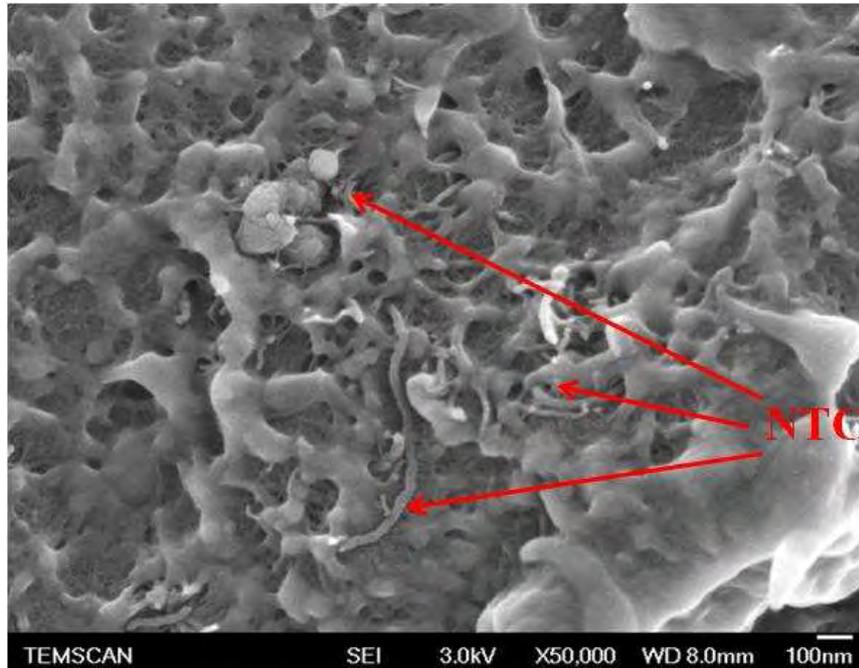


Figure 4-5 : Cliché MEB du nanocomposite PEEK chargé à 1 wt%NTC

4.1.3 Caractérisation mécanique dynamique (DMA)

➤ *Rampe de température*

Dans un premier temps, des essais de traction/compression sont réalisés de -150 à 300°C (à raison de 5°C/min) sur les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. Ces tests sont réalisés à partir des éprouvettes injectées qui sont redécoupées de façon à obtenir des échantillons parallélépipédiques de dimensions 50 x 10 x 4 mm³ (H x l x e). La Figure 4-6 et la Figure 4-7 présentent les résultats obtenus pour un déplacement dynamique de 5 μm à une fréquence de 10 Hz. Si l'on s'intéresse au module de conservation E' de la Figure 4-6, la première constatation est que l'ajout de NTC n'a quasiment aucune influence sur ce module, par rapport au PEEK non chargé et ce, aussi bien au niveau du module vitreux (T < T_g) que du module caoutchoutique (T > T_g). Ces résultats sont en adéquation avec les résultats de traction précédents. En effet, une légère augmentation de module (+5%) est constatée à partir de

2 wt% de NTC sur le plateau vitreux (pour des $T < T_g$). En revanche, ce module E' reste constant au plateau caoutchoutique ($T > 220^\circ\text{C}$) et ce, quel que soit le taux massique de NTC.

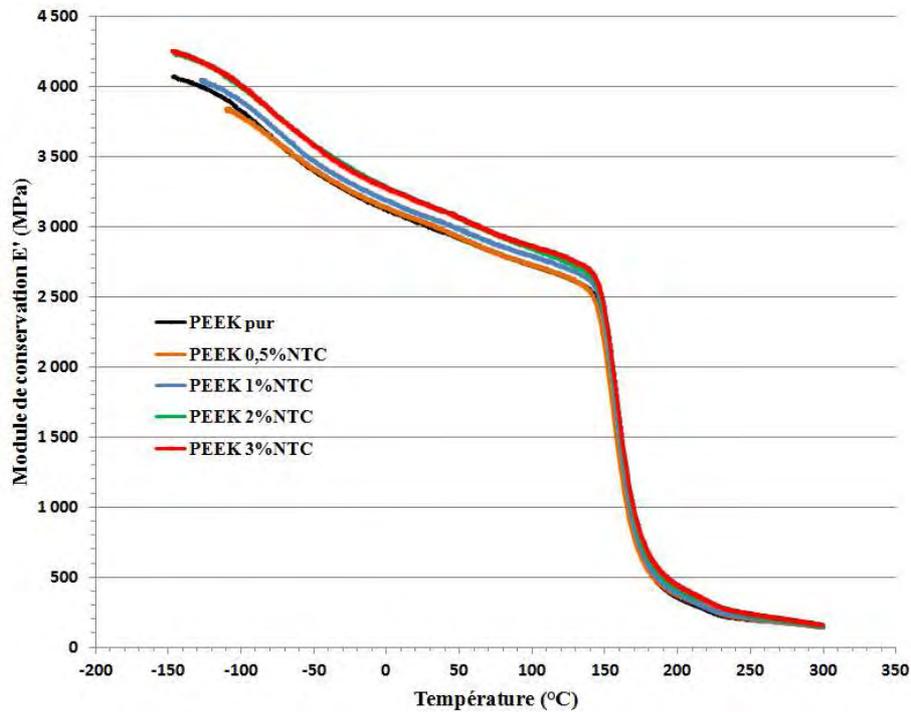


Figure 4-6 : Evolution du module de conservation E' en fonction de la température pour les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

La Figure 4-7 présente l'évolution de la tangente de l'angle de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température. La première constatation est la présence de deux transitions majeures. La présence de ces transitions est conforme aux résultats issus de la littérature et abordés dans le Chapitre 1 section 1.3.4. [2]. La première transition se produit à basse température et est appelée transition β . La relaxation β est assimilée aux mouvements des chaînes locales des groupements cétones. L'intensité du pic β est cependant faible, il est donc difficile d'observer des différences entre les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. Par contre, ce pic β présente un maximum vers -70°C et ce, quel que soit le nanocomposite analysé.

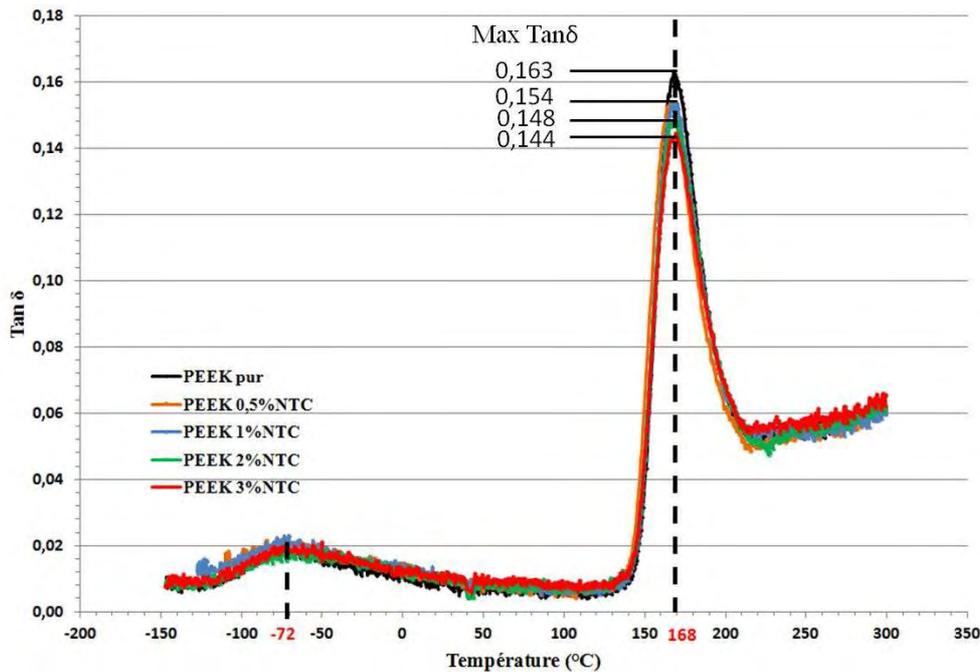


Figure 4-7 : Evolution de $\tan \delta$ en fonction de la température pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

La seconde transition correspond à la relaxation principale mécanique, nommée α , qui est la manifestation mécanique de la transition vitreuse. Contrairement aux résultats des travaux de Diez-Pascual [2-4], l'ajout de NTC ne provoque aucun décalage du pic α (relaxation mécanique principale) vers des températures plus élevées. Effectivement, le pic α reste centré sur $T_{\alpha} = 168^{\circ}\text{C}$, quelle que soit la fraction massique de NTC introduite dans le PEEK. Par contre, force est de constater que l'ajout de NTC dans la matrice PEEK provoque une diminution de l'amplitude du pic α qui passe d'une intensité égale à 0,163 pour le PEEK non chargé à 0,144 pour le PEEK chargé à 3% en masse de NTC. Ainsi, le nanocomposite PEEK/NTC chargé à 3 wt% présente une intensité de pic inférieure de 12% par rapport au PEEK non chargé. La présence en quantité des NTC induit donc une réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires des zones amorphes de la matrice PEEK. Enfin, quel que soit le taux massique de NTC introduits dans le PEEK, les pics α ne subissent strictement aucun élargissement au niveau de leur mi-hauteur.

➤ *Essais isothermes multifréquences*

❖ *Principe de superposition Temps-Température*

Afin de compléter cette étude dynamique, des essais en isothermes multifréquences (de la température ambiante à 300°C) sont menés dans le but de déterminer les énergies d'activation des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. En effet, ces essais

permettent initialement de construire les courbes maîtresses des matériaux. Dans le cas de notre étude, ces essais sont réalisés sur 11 intervalles de fréquences compris entre 1 et 200 Hz. La construction de ces courbes maîtresses repose sur le principe de superposition Temps-Température établi par Williams-Landel-Ferry (WLF) en 1955 [5]. Ce principe a depuis été utilisé par de nombreux auteurs, tant pour les polymères thermodurcissables [6] que thermoplastiques [7]. Cependant, ce principe ne peut pas s'appliquer sur un polymère semi-cristallins sur toute la gamme de température. CE n'est possible que sur la partie amorphe du polymère, donc à l'état fondu. Après une brève explication du principe de construction des courbes maîtresses, nous nous intéresserons donc plus particulièrement aux valeurs des énergies d'activation.

Dans le cas d'essais dynamiques, la fréquence de sollicitation a des effets sur les grandeurs viscoélastiques (E' , E'') du polymère analysé, inverses à ceux de la température. En effet, lorsque le matériau est soumis à une fréquence de sollicitation basse, le comportement visqueux est prépondérant et toutes les chaînes ont le temps de répondre et de relaxer au cours de cette période de contrainte. En revanche, lorsque la fréquence de sollicitation est grande, les chaînes n'ont plus le temps de relaxer correctement, ce qui induit une augmentation de module. Il existe donc une dépendance entre la température et la fréquence de sollicitation. La Figure 4-8 présente l'évolution du module de conservation E' en fonction de la fréquence pour chaque isotherme. On remarque que pour les basses et hautes températures, les modules de conservation sont indépendants de la fréquence. En revanche, aux alentours de la zone de transition vitreuse, le phénomène que l'on vient de décrire sur l'évolution du module aux basses et hautes fréquences apparait. Ceci nous permet de délimiter les températures auxquelles sera appliqué le principe de superposition Temps – Température. Dans le cas des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé, les températures concernées seront comprises entre 140 et 170°C.

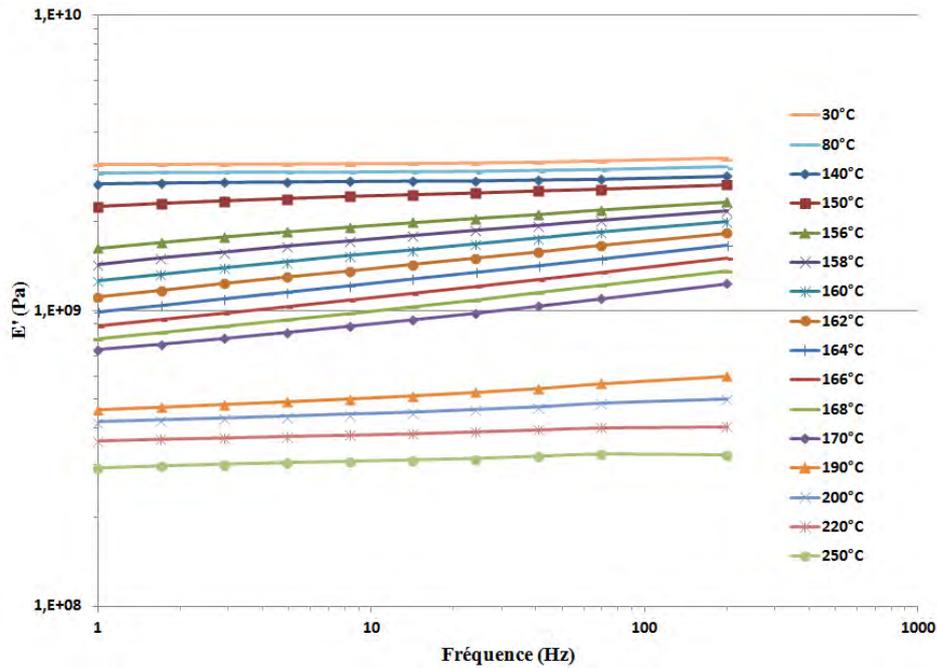


Figure 4-8 : Module de conservation E' du PEEK non chargé en fonction de la fréquence pour les différents isothermes

Le principe de superposition Temps – Température postule que ce qui se passe à long terme à une température T_1 doit se passer plus rapidement à une température T_2 telle que $T_2 > T_1$.

$$E'(t, T_1) = E'\left(\frac{t}{a_T}, T_2\right) \quad \text{éq(4.1)}$$

a_T est une fonction de la température et correspond à un coefficient de glissement entre les deux températures. T_1 peut être assimilée à la température de référence (pour laquelle il n’y a pas de translation) est celle pour laquelle il y a la plus forte variation de module. Cette température sera dorénavant notée T_R et correspond en général à la température de transition vitreuse T_g .

❖ *Facteur de déplacement horizontal*

Ce facteur de déplacement horizontal a_T permet de compenser le changement d’échelle des fréquences par un changement de température. La Figure 4-9 facilite la compréhension de ce principe de superposition. Ainsi, après avoir choisi une température de référence T_R , toutes les courbes obtenues à des températures inférieures à T_R seront positionnées à droite de la courbe T_R , et toutes les courbes obtenues à des températures supérieures à T_R seront positionnées à gauche de la courbe T_R de façon à « recoller » ou relier les différents isothermes en une seule courbe (Figure 4-9). Cependant, comme il a déjà été précisé précédemment, le PEEK est un matériau très thermostable. Il faut donc faire attention à bien définir les paliers des isothermes

afin d'arriver à bien relier les différentes parties des courbes. Ainsi, dans l'intervalle choisi entre 140 et 170°C, des isothermes sont réalisées tous les 2°C afin de pouvoir « glisser » correctement les courbes sur la courbe T_R .

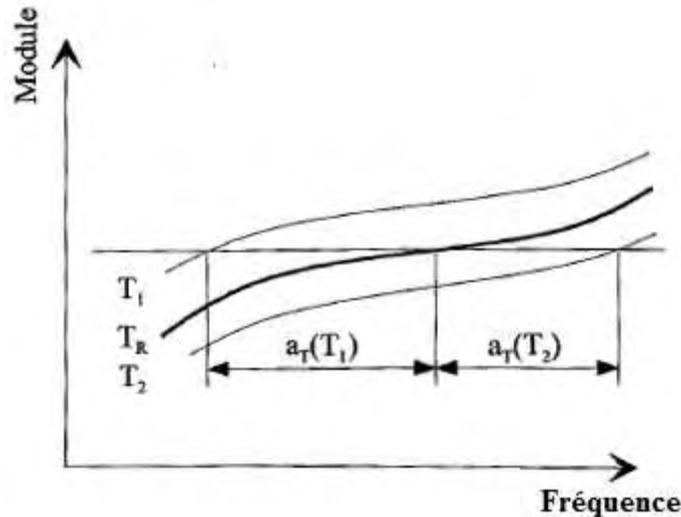


Figure 4-9 : Utilisation du facteur de déplacement horizontal

Deux relations permettent de déterminer ce facteur de glissement a_T en fonction de la température. La première relation est de type Arrhenius et s'applique pour des températures inférieures à la température de référence T_R ($T < T_R$) :

$$\text{Log } a_T = \frac{E_a}{2,303 \cdot R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_R} \right) \quad \text{éq(4.2)}$$

Où : E_a représente l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits ($8,3143 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Dans notre cas $T_R = 155^\circ\text{C}$ soit 428°K quel que soit le nanocomposite PEEK/NTC analysé.

La seconde relation est l'équation de Williams-Landel-Ferry (éq 4.3) qui s'applique généralement pour les températures supérieures à la température de référence T_R ($T > T_R$) :

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1 \cdot (T - T_R)}{C_2 + (T - T_R)} \quad \text{éq(4.3)}$$

Où : C_1 et C_2 sont des constantes, fonctions du matériau analysé et de T_R .

❖ Energies d'activation

L'énergie d'activation des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé lors de la relaxation mécanique principale α peut ainsi être déterminée par l'équation 4.2. Il suffit de tracer $\text{Log } a_T$ en fonction de $(1/T - 1/T_R)$ et la pente nous donnera $\frac{E_a}{2,303 \cdot R}$. La Figure 4-10

présente l'évolution de $\text{Log } a_T$ en fonction de $(1/T - 1/T_R)$. On remarque que pour tous les nanocomposites cette évolution se traduit par une droite ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [5, 8, 9]. Il est cependant difficile d'aller plus loin dans l'analyse de ces courbes car les écarts entre les différents nanocomposites PEEK/NTC sont très resserrés. Le PEEK non chargé présente néanmoins une pente moins raide que les nanocomposites PEEK/NTC et ce, quel que soit le taux massique de NTC. Cette observation est confirmée par les valeurs des énergies d'activation de la transition α , calculées à partir des pentes des courbes de la Figure 4-10.

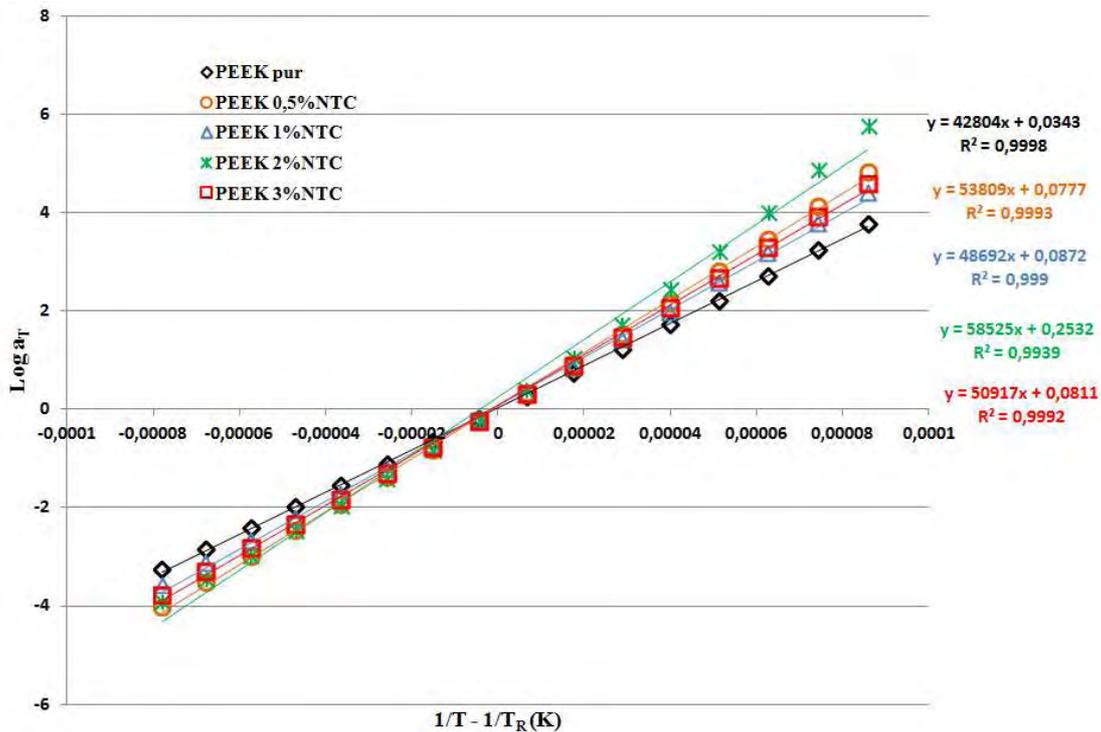


Figure 4-10 : Facteur de glissement en fonction de la température pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 4-2 pour chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé. Dans tous les cas, ces valeurs d'énergie d'activation de la relaxation α sont beaucoup plus importantes que l'énergie d'activation nécessaire à la fusion du PEEK pur. En effet, M. Guehenec [10] a ainsi trouvé une énergie d'activation égale à 70 kJ/mol pour une température de référence de 380°C. Cette valeur est donc 10 fois plus faible que l'énergie d'activation de la relaxation mécanique principale situé à 155°C. Ce résultat n'est pas étonnant car il est beaucoup plus dur d'activer les mécanismes de la relaxation mécanique α , que les mécanismes de la fusion (température beaucoup plus haute). J. F. Gérard situe dans

ses travaux l'énergie d'activation de la relaxation α pour les polymères globalement entre 400 et 1000 kJ/mol [8].

Tableau 4-2 : Valeurs des énergies d'activation des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

<i>E_a (kJ.mol⁻¹) par éq.4.2</i>	
PEEK non chargé	820
PEEK 0,5%NTC	1030
PEEK 1%NTC	932
PEEK 2%NTC	1120
PEEK 3%NTC	975

La Figure 4-11 représente l'énergie d'activation en fonction du taux massique de NTC dans le PEEK. L'allure générale de cette courbe montre une augmentation de cette énergie d'activation avec l'augmentation du taux massique de NTC dans la matrice PEEK. Toutefois, aucune tendance particulière ne se dégage des évolutions de E_a en fonction du taux massique de NTC contenus dans le PEEK.

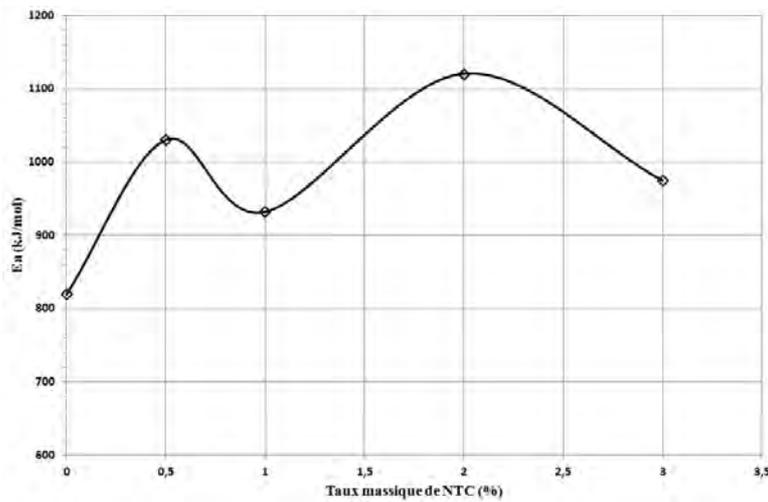


Figure 4-11 : Evolution de l'énergie d'activation en fonction du taux massique de NTC dans le PEEK

4.2 Caractérisation électrique

L'objectif de cette caractérisation est d'apporter des réponses concrètes aux questions posées par le projet INMAT. En effet, avant de pouvoir caractériser le composite final PEEK/fibres de carbone/NTC, il est important de connaître et de comprendre l'apport des NTC dans la matrice PEEK du point de vue de la conductivité électrique. Pour réaliser cette caractérisation, deux méthodes expérimentales (SDD et Courant DC) ont été utilisées sur les différents nanocomposites PEEK/NTC.

4.2.1 Percolation électrique

La première étape de cette caractérisation électrique consiste à déterminer le seuil de percolation électrique du nanocomposite PEEK/NTC. En effet, il est important de connaître le taux massique de NTC nécessaire pour rendre la matrice conductrice. Cette étape est réalisée par des mesures de SDD au sein du CIRIMAT avec la collaboration de Mlle Pauline Van Durmen doctorante, et travaillant également sur la thématique du projet INMAT. La Figure 4-12 présente cette courbe de percolation électrique obtenue à partir de mesures réalisées sur des films de PEEK/NTC produits au sein du CIRIMAT par compression sous presse chauffante.

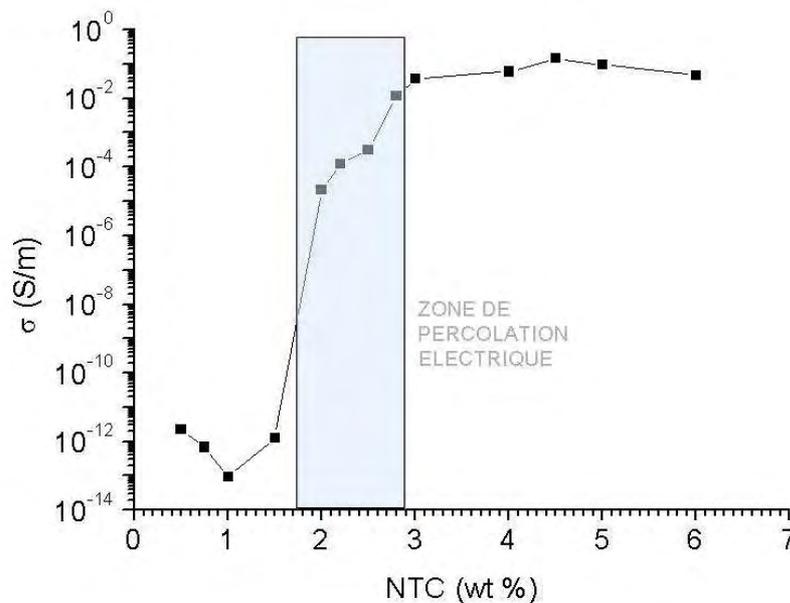


Figure 4-12 : Courbe de conductivité électrique σ (en S/m) en fonction du taux massique de NTC. Mesures effectuées au CIRIMAT par SDD sous courant « quasi-continu » (0,01Hz) à température ambiante

D'après la Figure 4-12, on constate que le seuil de percolation se situe entre 2 et 2,5 wt% de NTC. A température ambiante et sous courant continu, la conductivité du PEEK non chargé est de 10^{-14} S/m. L'introduction de 3% de NTC en masse dans le PEEK permet d'accroître cette valeur jusqu'à 1.10^{-2} S/m. Au-delà de 3% de NTC en masse, la conductivité est plafonnée autour de 1.10^{-1} S/m. Ces résultats de conductivité confirment ceux obtenus par l'IPREM sur les deux grades de PEEK et présentés dans le Chapitre 3 section 3.2.2.

4.2.2 Mesures SDD

La conductivité électrique des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé a été étudiée par SDD au sein du CIRIMAT. Cette étude a été réalisée en parallèle sur des échantillons prélevés dans les films et dans les éprouvettes injectées de PEEK/NTC. En effet, la caractérisation électrique des éprouvettes permet d'avoir une vision à l'échelle macroscopique (structure) du nanocomposite PEEK/NTC. La caractérisation électrique des films est réalisée dans l'optique de la fabrication des plaques composites PEEK/fibres de carbone/NTC (imprégnation fibres sèches par film PEEK/NTC).

➤ *Films PEEK/NTC*

Dans un premier temps, des mesures de conductivité σ' à température ambiante sont réalisées sur des films de PEEK chargés à 1, 3 et 5% en masse de NTC et des films de PEEK non chargé. Ces films sont obtenus à l'aide de la presse chauffante par le procédé décrit dans le Chapitre 3 section 3.1.2. Les films ont une épaisseur moyenne de 200 μm . Le spectre de fréquence utilisé lors de ces mesures est compris entre 10^{-2} et 10^6 Hz. La Figure 4-13 présente les courbes de conductivité réelle σ' obtenues.

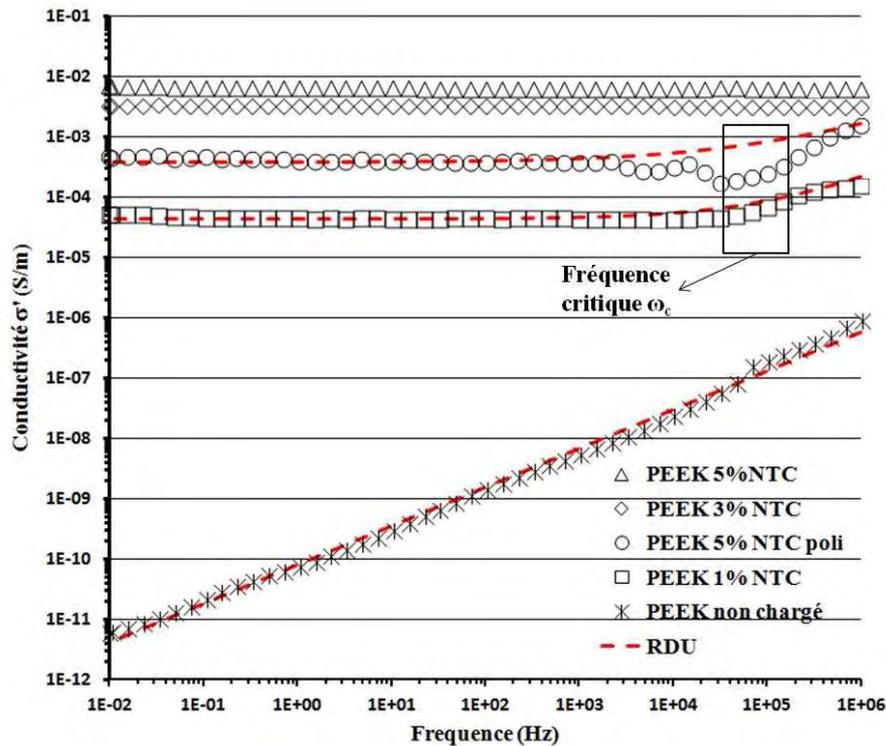


Figure 4-13 : Partie réelle de la conductivité électrique σ' en fonction de la fréquence pour les différents films de PEEK/NTC et PEEK non chargé

Cette figure permet de mettre en évidence trois comportements de conduction différents.

En effet, la conductivité réelle σ' peut s'exprimer par :

$$\sigma'(\omega) = \sigma(0) + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC} \quad \text{éq(4.4)}$$

Où : σ_{DC} est la conductivité de courant continu (DC) à fréquence nulle et σ_{AC} représente la conductivité de courant alternatif (AC).

Le changement de régime de conduction est observé à partir d'une fréquence critique ω_c . Pour une fréquence $\omega > \omega_c$ la conductivité est dépendante de la fréquence et s'écrit :

$$\sigma'(\omega > \omega_c) = \sigma_{AC}(\omega) \quad \text{éq(4.5)}$$

Au contraire, pour une fréquence $\omega < \omega_c$ la conductivité est indépendante de la fréquence et s'écrit :

$$\sigma'(\omega < \omega_c) = \sigma_{DC} \quad \text{éq(4.6)}$$

Dans ce cas le transport de charges s'effectue entre états localisés produits par le désordre.

Pour les solides désordonnés, $\sigma_{AC}(\omega)$ obéit à une simple loi de puissance de la fréquence:

$$\sigma'_{AC}(\omega) = A\omega^s \quad \text{éq(4.7)}$$

Où : A est une constante dépendante de la température et s un exposant fonction de la température et de la fréquence avec $0 \leq s \leq 1$. Par conséquent, la partie réelle de la conductivité complexe s'écrit :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad \text{éq(4.8)}$$

Cette relation est présentée par Jonscher [11] comme la « Réponse Diélectrique Universelle » (RDU). Cette relation décrit les mécanismes de conduction dans un milieu désordonné. Il est donc admis que $\sigma'(\omega)$ reflète le mécanisme de transport des charges ainsi que les interactions entre porteurs de charges lorsqu'on suit la dépendance de σ' avec la fréquence et la température.

D'après les résultats de la Figure 4-13, $\sigma'(\omega)$ est parfaitement décrit par la « Réponse Diélectrique Universelle » (RDU).

On constate dans un premier temps que les échantillons de PEEK chargés à 3 et 5 wt% de NTC ont le même ordre de grandeur de conductivité électrique (3.10^{-3} et 6.10^{-3} S/m). De plus, cette conductivité est indépendante de la fréquence sur toute la plage de mesures (cas des matériaux conducteurs). On a donc $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$. Ces résultats sont en adéquation avec les résultats obtenus précédemment sur le seuil de percolation (Figure 4-12) puisqu'ils se situent tous les deux au-dessus de ce seuil (2 wt%).

Pour le PEEK non chargé, cette conductivité varie sur tout le spectre de fréquence ce qui est caractéristique d'un matériau isolant avec une valeur de conductivité de 6.10^{-12} S/m à 10^{-2} Hz. Cette conductivité varie selon la loi puissance décrite par l'équation 4.7 en fonction de la fréquence (ω).

Pour le film de PEEK chargé à 1% en masse de NTC, σ' est indépendante de la fréquence tant que celle-ci reste en dessous d'une fréquence critique ω_c . Ce comportement est caractéristique de matériaux conducteurs. Par contre, au-delà de ω_c , la conductivité varie en fonction de la fréquence (comportement isolant). Ce phénomène a déjà été observé avec les NTC

notamment dans les travaux d'Ihab El Sawi [12], sur des nanotubes doubles-parois dispersés aléatoirement dans une matrice époxy.

L'équation 4.4 peut alors s'écrire :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^S \right] \quad \text{éq(4.9)}$$

Les valeurs des paramètres, décrivant les différents modèles, sont regroupées dans le Tableau 4-3.

Afin d'apprécier rapidement la qualité de distribution de NTC dans le volume des films de PEEK, un polissage a été pratiqué sur l'échantillon chargé à 5 wt% de NTC. Après ce polissage superficiel des deux faces, l'épaisseur moyenne du film est de 150 μm . La conductivité obtenue suit alors la même évolution que pour l'échantillon avec 1 wt% de NTC. En effet, cette conductivité est indépendante de la fréquence jusqu'à $\omega_c \approx 10000$ Hz. A partir de cette fréquence, la conductivité varie avec la fréquence ce qui est caractéristique d'un matériau isolant. De plus, cette conductivité passe de 6.10^{-3} S/m avant le polissage à 4.10^{-4} S/m après le polissage. Cela met en évidence que les NTC se trouvent majoritairement à la surface des films et sont donc mal répartis dans l'épaisseur. C'est là, un problème de process d'obtention des films PEEK/NTC qu'il conviendrait peut-être de résoudre si les films devaient constituer un produit final. Ce n'est pas le cas ici.

➤ ***Eprouvettes PEEK/NTC***

Des essais de SDD ont également été menés sur les éprouvettes injectées PEEK/NTC. Les mêmes conditions d'essais que précédemment sont appliquées sur des échantillons de dimensions 20 x 20 x 4 mm (L x l x e). La Figure 4-14 présente les résultats de conductivité obtenus pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé.

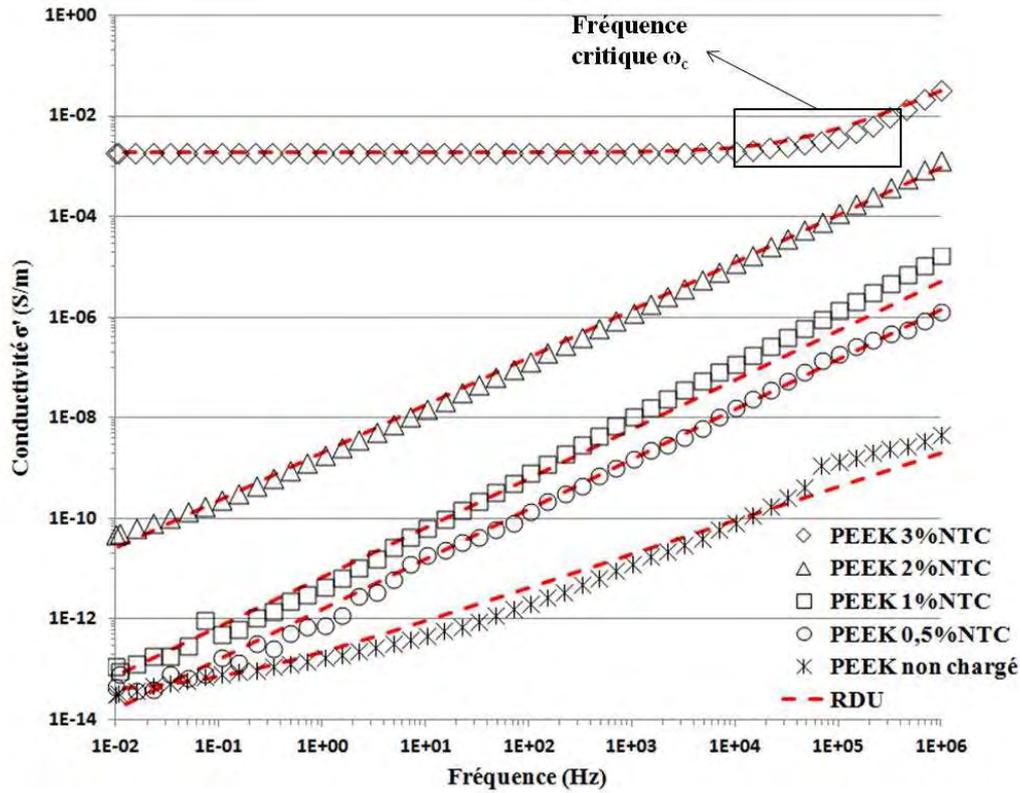


Figure 4-14: Partie réelle de la conductivité électrique σ' en fonction de la fréquence pour les différentes éprouvettes de PEEK/NTC et PEEK non chargé

D'après les résultats de la Figure 4-14, la conductivité $\sigma'(\omega)$ est bien décrite par la « Réponse Diélectrique Universelle » (pointillé rouge).

Tous les nanocomposites PEEK/NTC dont le taux massique est inférieur à 3 wt% présentent une conductivité qui varie selon la loi puissance décrite par l'équation 4.7. Tous ces nanocomposites ont une conductivité σ' qui varie sur tout le spectre de fréquence et présentent donc un comportement isolant. En revanche, pour le nanocomposite PEEK/NTC chargé à 3 wt% la conductivité est indépendante de la fréquence jusqu'à une fréquence critique ω_c . Cette conductivité varie donc selon l'équation 4.9. Là encore, la conductivité augmente avec l'augmentation du taux massique de NTC dans la matrice PEEK.

Le Tableau 4-3 regroupe les différentes valeurs de conductivités σ_{DC} ainsi que les paramètres intervenant dans les modèles de la « Réponse Diélectrique Universelle ». Dans l'ensemble, la conductivité affichée par les éprouvettes PEEK/NTC est plus faible que celle observée pour les films. Ceci est probablement dû au volume plus important de l'éprouvette et à la difficulté qu'ont les NTC à créer un réseau percolant dans un tel volume (épaisseur 4 mm contre

200 μm pour les films). On a là, un nouvel effet du procédé de fabrication sur les propriétés des nanocomposites.

Tableau 4-3 : Récapitulatif des paramètres décrivant les modèles de la « RDU » pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

	Taux massique NTC (%)	σ_{DC} (S/m)	ω_c (Hz)	s	A
Films	0	6.10^{-12}	—	0,64	$10^{-12,1}$
	1	$4,44.10^{-5}$	100744	0,6	—
	5 (poncé)	$3,75.10^{-4}$	68717	0,45	—
	3	$3,4.10^{-3}$	$> 10^6$	—	—
	5	$6,4.10^{-3}$	$> 10^6$	—	—
Eprouvettes	0	$3,14.10^{-14}$	$7,18.10^{-2}$	0,67	$10^{-12,7}$
	0,5	$4,6.10^{-14}$	—	0,99	$10^{-11,8}$
	1	$1,2.10^{-13}$	—	0,98	$10^{-11,2}$
	2	$4,77.10^{-11}$	—	0,94	$10^{-8,7}$
	3	$1,91.10^{-3}$	46900	0,9	—

Le paramètre « s » est bien compris entre 0 et 1 pour tous les nanocomposites. Ces résultats sont en conformité avec la littérature. En effet, bien que certains auteurs estiment que ce paramètre doit être compris entre 0,6 et 0,8 pour ce type de matériau [13], d'autres comme Sophie Barrau ont déjà trouvé des valeurs de ce paramètre supérieures à 0,8 [14].

4.2.3 Mesures en courant continu (DC)

Afin de compléter l'analyse réalisée en SDD, une analyse en courant continu (DC) est réalisée. Cette étude est réalisée sur des échantillons de dimensions 10 x 10 x 4 mm (L x l x e). Des mesures de conductivité dans les trois directions de l'espace sont réalisées selon la configuration décrite dans le chapitre 2 pour les essais à température ambiante (voir Figure 2—18). Le sens long (L) est assimilé au sens de l'injection, le sens travers correspond à la largeur (T) de l'éprouvette et le sens (E) correspond à l'épaisseur de l'éprouvette (Figure 4-15).

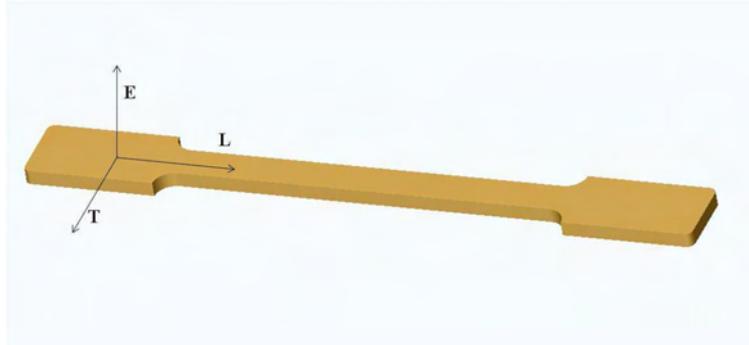


Figure 4-15 : Axes de mesures de la conductivité dans les éprouvettes injectées de PEEK/NTC

La Figure 4-16 présente l'évolution de la conductivité σ en fonction du taux massique de NTC dans la matrice PEEK pour les trois directions de l'espace. Pour les nanocomposites chargés à 0,5 et 1 wt% des valeurs théoriques issues des précédentes valeurs de SDD sont présentées. En effet, les valeurs réelles dépassent les limites de la source de courant ou d'un multimètre Fluke 179. Si l'on s'intéresse de plus près aux nanocomposites chargés à 1 et 2 wt%, on s'aperçoit que la conductivité électrique n'est pas tout à fait isotrope suivant les trois directions de l'espace. Nous assistons là encore, à une conséquence du process de fabrication sur les propriétés des nanocomposites.

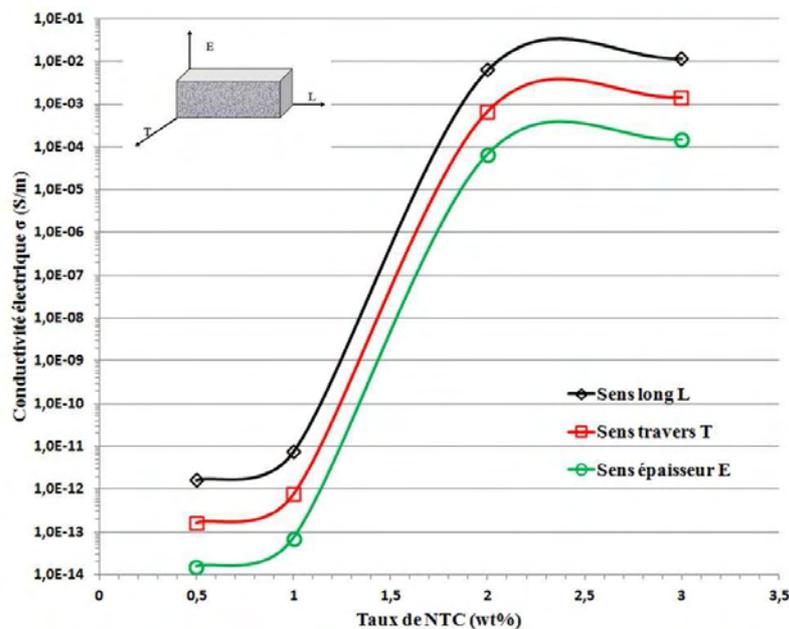


Figure 4-16 : Conductivité électrique en fonction de taux massique de NTC dans les trois directions de l'espace des différents nanocomposites PEEK/NTC pour un courant de 50 μ A

En effet, on observe une différence de plus de deux décades sur les valeurs de conductivité entre les trois directions. La meilleure conductivité pour ces nanocomposites est observée dans le sens de l'éprouvette et est de l'ordre de 10^{-2} S/m. Ce sens correspond au sens d'injection des éprouvettes et l'on peut donc supposer que les NTC se retrouvent orientés lors de la mise en œuvre. Cette hypothèse rejoint les observations faites plus tôt sur les faciès de rupture observés au MEB (Figure 4-4). Dans le sens travers, cette conductivité chute d'une décade ($\approx 10^{-3}$ S/m). La plus faible conductivité est affichée dans l'épaisseur des éprouvettes avec des valeurs de l'ordre de 10^{-4} S/m.

4.2.4 Phénomène de « claquage »

Pour analyser les effets des conditions expérimentales sur la valeur de σ mesurée, un balayage en intensité de courant est appliqué lors des essais de mesure de conductivité électrique sur le nanocomposite PEEK chargé à 3% en masse de NTC dans le sens long des éprouvettes. La Figure 4-17 présente l'évolution de la tension en fonction de l'intensité de courant appliquée. La première constatation est que l'augmentation de la tension en fonction du courant n'est pas linéaire. En effet, à partir de 1 mA la tension augmente drastiquement. Le nanocomposite se comporte alors comme une résistance (ou un isolant). On remarque qu'après plusieurs passages de courant la même évolution de tension est observée.

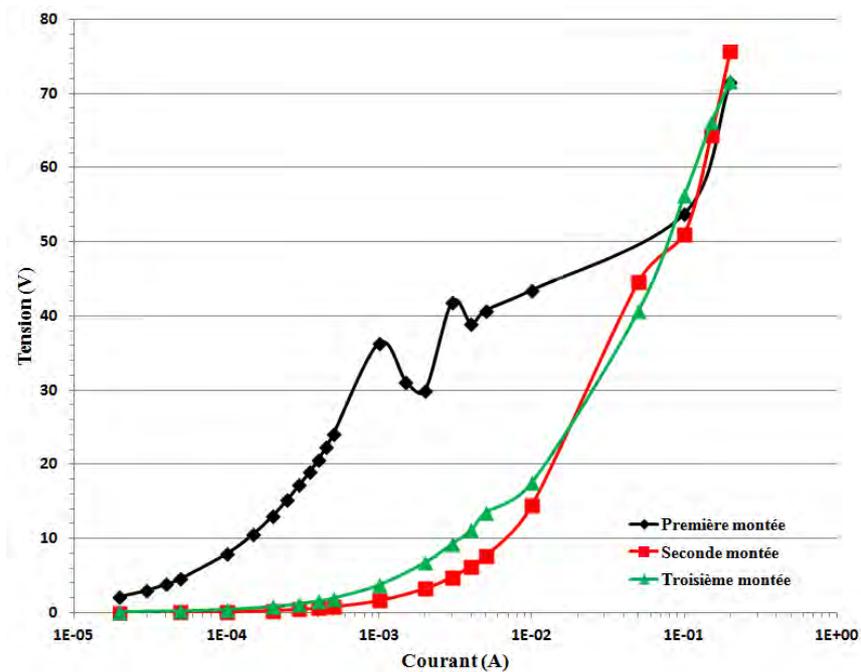


Figure 4-17 : Evolution de la tension en fonction de l'intensité de courant après plusieurs passages pour le nanocomposite PEEK 3%NTC

Si l'on transpose ces résultats du point de vue de la conductivité, le même phénomène est observé. En effet, d'après les résultats de la Figure 4-18, à partir de 10 mA jusqu'à 100 mA, la conductivité électrique augmente très fortement. Cette brusque augmentation est appelée phénomène de « claquage ». Il correspond à la création d'un arc électrique au sein du nanocomposite (comportement isolant). Ce phénomène peut induire une graphitisation des chaînes polymères isolantes qui permet la conduction du courant. Ce phénomène de claquage permet de passer d'une conductivité égale à 0,01 S/m pour 20 μ A à 0,8 S/m lors du second passage à 20 μ A.

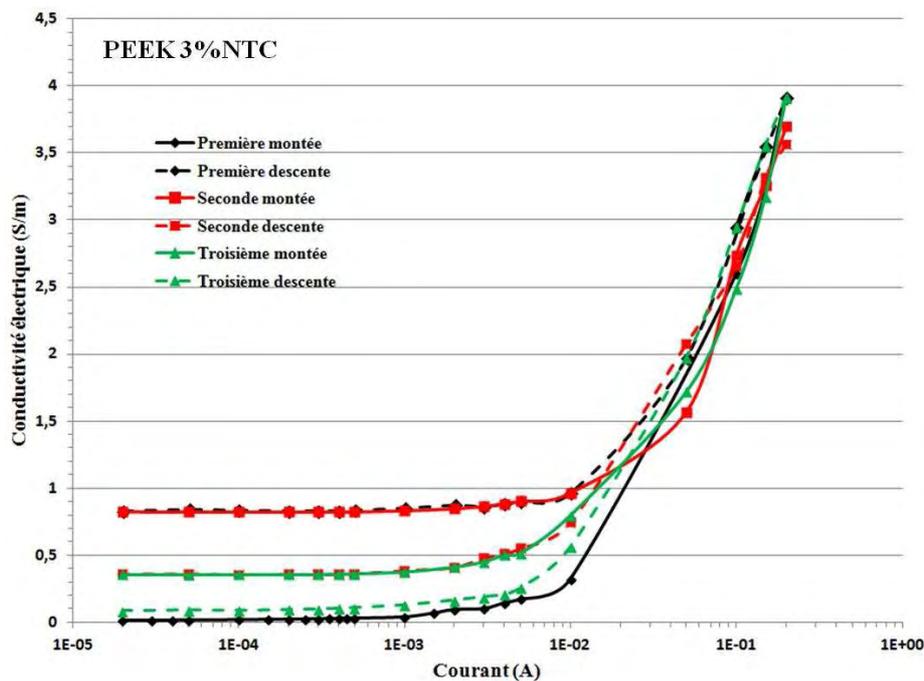


Figure 4-18 : Evolution de la conductivité en fonction du courant appliqué pour le nanocomposite PEEK 3%NTC

Ce phénomène de claquage peut ainsi être un moyen d'améliorer la conductivité électrique au sein des nanocomposites PEEK/NTC. Cependant, le claquage des nanocomposites entraîne un échauffement de l'échantillon pendant le passage du courant. Afin de déterminer si l'échauffement lié au claquage du nanocomposite ne détériore pas la matrice, un suivi par caméra infrarouge (IR) est assuré pendant la mesure. Pour l'étalonnage de la caméra, l'émissivité des nanocomposites PEEK/NTC est supposée égale à 1. La Figure 4-19a) décrit le montage expérimental avec un étai isolant qui tient l'éprouvette. Le courant est injecté à travers les deux pions métalliques au cœur de l'éprouvette. D'un côté l'échauffement est

observé par caméra IR, et de l'autre un thermocouple de type K est fixé à l'éprouvette afin d'avoir un suivi de la température en surface de l'échantillon (Figure 4-19b)).

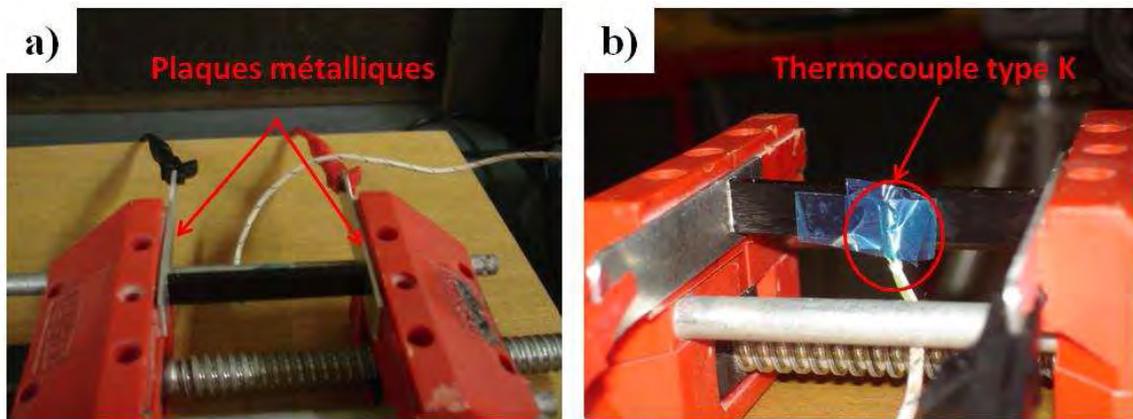


Figure 4-19 : a) Photo du montage recto et b) Photo du thermocouple fixé au verso

La Figure 4-20 présente les différentes imageries IR réalisées sur les nanocomposites PEEK/NTC lors de l'injection d'un courant de 100 mA. Il est possible d'accéder aux vidéos de ces essais via les QR codes situés à droite de la Figure 4-20 ou par les liens internet disponibles en Annexe 4.

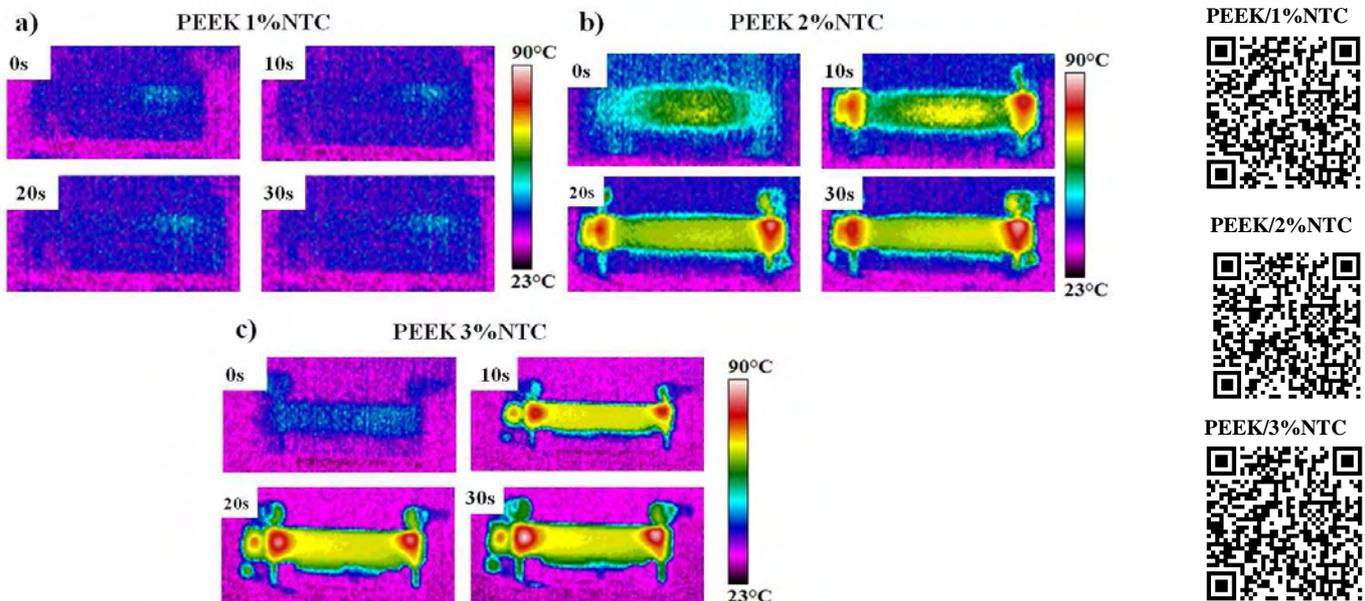


Figure 4-20 : Imageries IR en fonction du temps d'application du courant des différents nanocomposites PEEK/NTC (chargés à a) 1wt% ; b) 2 wt% et c) 3 wt%)

D'après les résultats de la Figure 4-20, l'élévation de température est plus importante pour le nanocomposite PEEK/NTC chargé à 3% massique de NTC. Les zones les plus chaudes correspondent aux pions métalliques où le courant est appliqué. La principale raison est la résistance de contact qu'il existe entre le pion en cuivre et le nanocomposite PEEK/NTC. Par ailleurs, la distribution de température est homogène sur toute la surface de l'échantillon pour les nanocomposites PEEK/NTC conducteurs. Or, d'après les résultats précédents (Figure 4-18), si l'intensité du courant augmente, la conductivité électrique augmente. D'autre part, la puissance est directement liée à la conductivité par l'expression :

$$P = RI^2 = R \cdot \left(\frac{S\sigma U}{L}\right)^2 \quad \text{éq(4.10)}$$

Où : R est la résistance électrique (en Ω), U la tension (en V), σ la conductivité électrique (en S/m) et L et S sont les données géométriques de l'échantillon respectivement la longueur (en m) et la section (en m^2).

Ainsi, si la conductivité augmente la puissance augmente également. L'énergie électrique consommée est égale au produit de la puissance consommée P par le temps t d'application. Donc si la puissance augmente, l'énergie augmente également. Dans notre cas l'énergie consommée est transformée en chaleur. Ainsi, plus les nanocomposites PEEK/NTC sont conducteurs, plus l'élévation de température sera importante.

Au bout de 30 s, l'élévation de température ne dépasse pas les 100°C (ce qui est bien inférieur à la T_g du PEEK) pour les nanocomposites conducteurs (2 et 3 wt%), la matrice PEEK n'est donc pas détériorée par l'application d'un tel courant (100 mA). Pour la suite, et notamment sur les essais de durabilité de la conductivité électrique sous contrainte mécanique, les éprouvettes subiront ce claquage afin d'augmenter la lisibilité des résultats et afficher de meilleures valeurs de conductivité.

4.3 Durabilité de la conductivité électrique

On a vu précédemment que la conductivité obtenue pour les nanocomposites PEEK/NTC n'est que le résultat d'un réseau percolant tridimensionnel de NTC au sein de la matrice PEEK. Or, d'un point de vue industriel, il est important de connaître l'évolution de cette conductivité dans des conditions réelles d'utilisation d'une pièce de structure. L'objectif de cette étude est donc de disposer d'éléments sur la durabilité de cette conductivité, dans une situation représentative des conditions extrêmes environnementales auxquelles peut être

soumise une pièce de structure en service. Tous les essais de durabilité sont conduits sur les éprouvettes injectées des différents nanocomposites PEEK/NTC.

4.3.1 Essais de conductivité sous chargement thermique

Les premiers essais sur la durabilité concernent l'évolution de la conductivité électrique par rapport à la température. Ces essais de durabilité de la conductivité sous chargement thermique ont été réalisés au moyen des deux techniques déjà utilisées précédemment (SDD et source de courant continu).

➤ Mesures SDD

Ces essais ont porté sur les éprouvettes injectées PEEK chargées à 0,5 ; 1 ; 2 et 3% en masse de NTC. Des isothermes sont réalisées de -150 à 230°C avec un pas de 5°C. Le spectre de fréquences balayé sur chaque isotherme est compris entre 10^{-1} à 10^6 Hz. La Figure 4-21 présente les spectres obtenus pour les différents nanocomposites PEEK/NTC.

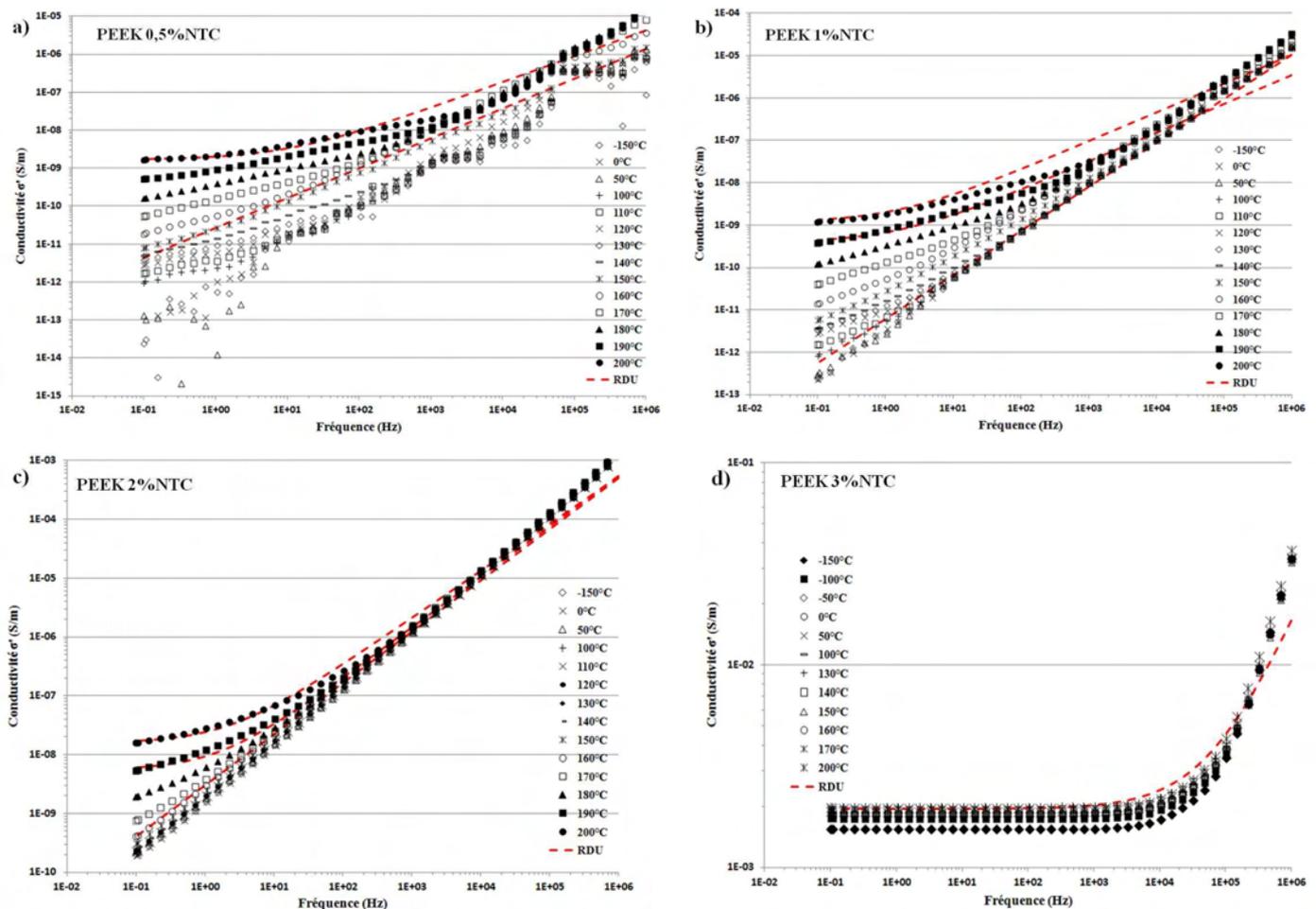


Figure 4-21 Spectres des isothermes de la conductivité σ' en fonction de la fréquence pour les différents nanocomposites PEEK/NTC

Par souci de lisibilité des courbes, toutes les isothermes ne sont pas représentées sur la Figure 4-21 ainsi que la RDU associée. Comme pour les résultats de la section 4.2.2, la conductivité $\sigma'(\omega)$ est bien décrit par la « Réponse Diélectrique Universelle ». Pour une fraction massique de NTC inférieure à 3%, les nanocomposites affichent un comportement isolant avec une conductivité qui répond à la loi puissance $A\omega^s$ (éq. 4.7). Ce comportement est valable pour les faibles températures ($< 100^\circ\text{C}$). A partir de la zone de transition vitreuse ($\approx 150^\circ\text{C}$) la conductivité devient indépendante jusqu'à une certaine fréquence critique ω_c (comportement conducteur). Cette fréquence critique reste cependant très faible (entre 1 et 2 Hz) pour ces nanocomposites. La « RDU » est alors décrite par l'équation 4.9. Enfin, la conductivité aux faibles fréquences augmente de plusieurs décades avec la température pour tous ces nanocomposites en particulier après la zone de transition vitreuse (isotherme 150°C).

Concernant le nanocomposite PEEK/NTC chargé à 3 wt% de NTC, la conductivité est indépendante de la fréquence (comportement conducteur) jusqu'à une fréquence critique ω_c située aux alentours de 10^4 Hz. Comme pour les autres nanocomposites PEEK/NTC la conductivité a tendance à augmenter avec la température. Cependant, cette augmentation est beaucoup moins marquée que pour les autres nanocomposites puisque l'on passe d'une conductivité égale à $1,5 \cdot 10^{-3}$ S/m pour l'isotherme -150°C , à $2 \cdot 10^{-3}$ S/m pour l'isotherme 200°C .

➤ *Mesures en courant continu (DC)*

Afin de corréler les résultats obtenus en SDD, des mesures sont réalisées sur les éprouvettes PEEK/NTC à l'aide d'une source de courant continu (DC). Comme précédemment, les électrodes sont insérées au cœur des éprouvettes (Figure 4-22a)). La conductivité mesurée est donc dans le sens de la longueur de ces éprouvettes. Cinq éprouvettes du nanocomposite PEEK 3%NTC sont testées. Ces éprouvettes sont toutes placées dans une étuve (Figure 4-22b) et des isothermes sont réalisées de la température ambiante à 200°C (maximum toléré par l'étuve) avec un pas de 10°C à partir de 50°C . Un balayage de courant de 20 à 50 μA est réalisé sur ces échantillons.

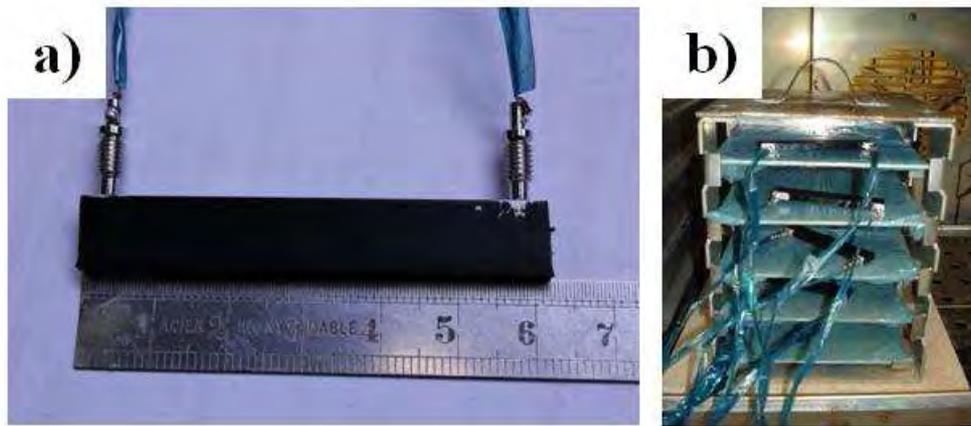


Figure 4-22 : Photos a) du positionnement des électrodes sur l'éprouvette et b) Photos du montage dans l'étuve

Les mesures de conductivité sont réalisées en même temps sur chaque éprouvette afin de diminuer les incertitudes de mesures liées à l'environnement de l'expérience (Figure 4-22). La Figure 4-23 présente les résultats de conductivité obtenus sur le nanocomposite PEEK chargé à 3% en masse de NTC. Cette courbe est une moyenne des cinq éprouvettes testées. Elle fait également apparaître l'écart-type entre les différentes éprouvettes.

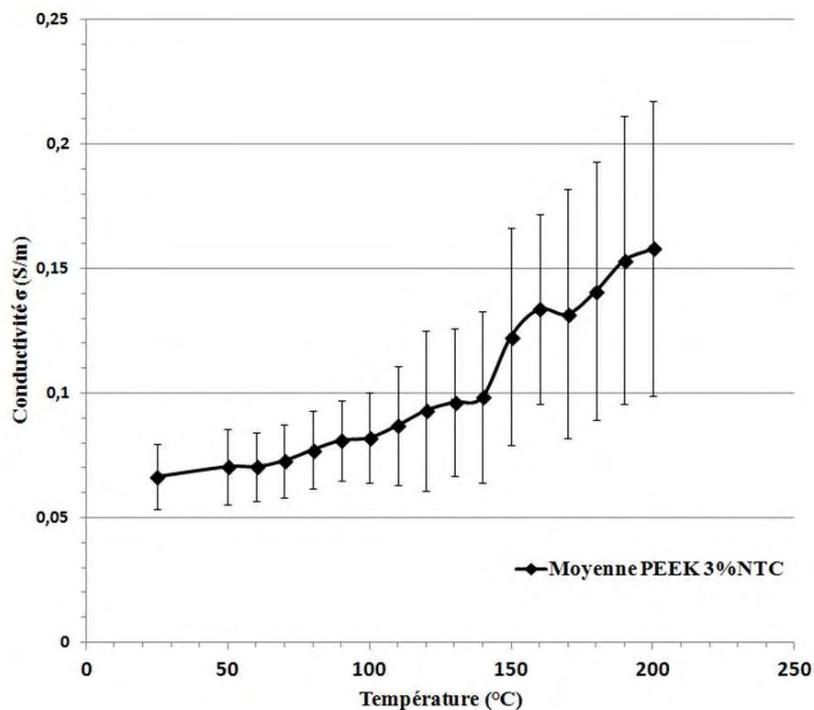


Figure 4-23 : Evolution de la conductivité électrique en fonction de la température pour le nanocomposite PEEK 3%NTC

La conductivité des échantillons PEEK chargés à 3 wt% de NTC, augmente avec la température. Cependant, comme dans le cas des mesures SDD, cette augmentation est très relative puisque l'on passe de 0,06 S/m pour 20°C, à 0,16 S/m pour 200°C. Ces résultats sont assez similaires avec ceux issus des travaux de Mohiuddin [15], qui passe d'une conductivité de 0,001 S/m pour 20°C à 0.005 S/m pour 140°C, pour un nanocomposite PEEK chargé à 9% en masse de NTC.

4.3.2 Essais de conductivité sous contrainte mécanique

Afin d'étudier la durabilité de la conductivité sous contraintes mécaniques, deux campagnes d'essai ont été réalisées. Dans un premier temps, des essais dynamiques ont été réalisés alors que dans un second temps, des essais classiques de traction ont été menés sur les éprouvettes injectées. Les résultats les plus intéressants concernent le nanocomposite le plus conducteur à savoir le nanocomposite PEEK chargé à 3% en masse de NTC. Dans cette section, seuls les résultats de ce nanocomposite sont présentés.

➤ *Essais de conductivité sous contrainte mécanique dynamique*

Les essais de DMA portent sur les éprouvettes injectées qui sont redécoupées de façon à obtenir des échantillons parallélépipédiques de dimensions 50 x 10 x 4 mm³ (H x l x e). Afin de pouvoir appliquer un courant à l'échantillon, les électrodes à cœur sont installées vers l'extrémité des éprouvettes. Les mors sont ensuite isolés à l'aide de films plastiques afin d'éviter toute erreur de mesure (Figure 4-24). De manière à pouvoir solliciter l'échantillon sur d'importantes déformations, les essais sont réalisés à chaud (180°C). L'échantillon est donc sollicité, à une fréquence de 10 Hz, par un déplacement dynamique allant de 5 à 200 μm ce qui correspond à un spectre de déformation allant de 0,01 à 0,4%. La Figure 4-25 présente les résultats obtenus sur le nanocomposite PEEK/ 3wt%NTC.

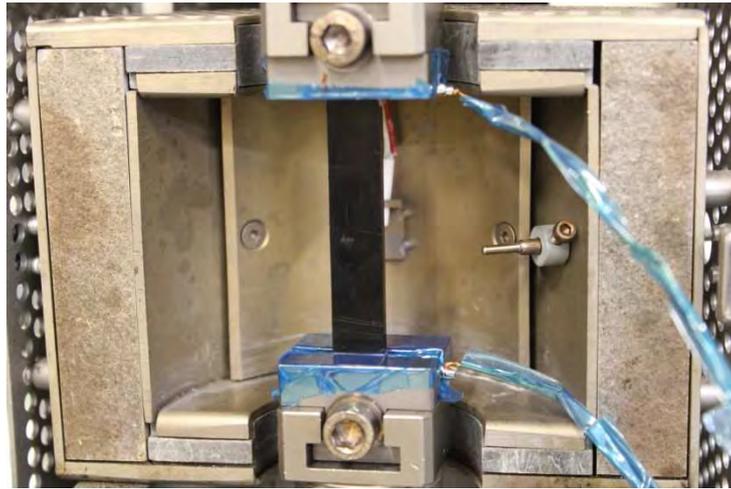


Figure 4-24 : Photo du montage expérimental pour l'étude de la conductivité sous contrainte dynamique

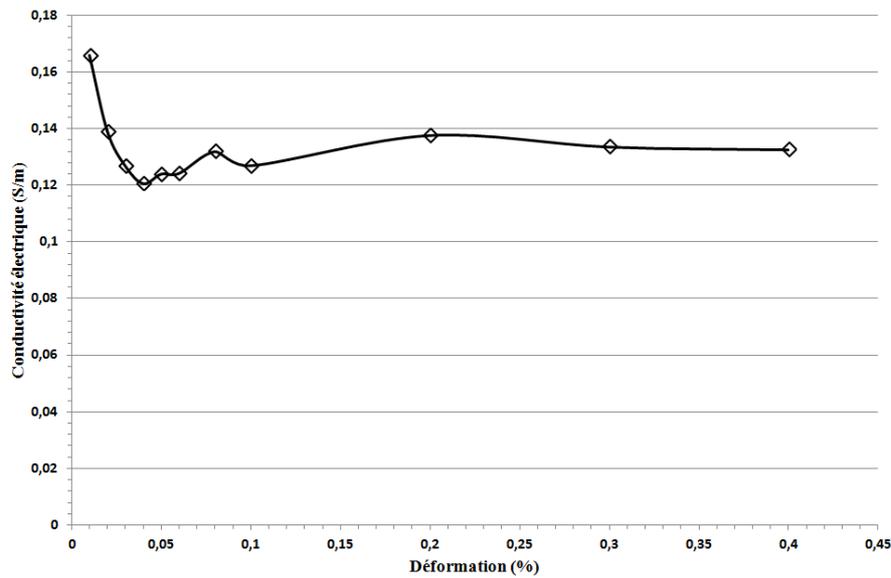


Figure 4-25 : Evolution de la conductivité à 180°C en fonction de la déformation exercée pour le nanocomposite PEEK 3%NTC

Malgré une légère diminution de la conductivité pour les plus petites déformations, on peut considérer que cette conductivité reste constante quelle que soit la déformation appliquée jusqu'à 0,4 %. En effet, cette conductivité oscille plus ou moins entre 0,12 et 0,16 S/m. Jusqu'à 0,4% de déformation, il n'y a donc pas d'influence sur la conductivité. Ce résultat est logique puisque dans cette plage de déformation, on reste dans le domaine élastique du nanocomposite PEEK/NTC (voir Figure 4-1).

➤ *Essais de conductivité sous contrainte mécanique statique*

Comme nous l'avons déjà mentionné précédemment, la conductivité est liée à la résistance électrique et à la surface de l'échantillon par les équations 2.21 et 2.22. Ainsi, si la résistance augmente alors la conductivité électrique diminue. Etant donné la section non homogène des éprouvettes injectées (forme haltère) et pour ne pas donner de fausses valeurs de conductivité nous avons décidé dans cette partie d'exprimer les résultats en fonction de la différence de résistance électrique entre l'état initial et l'état sollicité.

Ces essais de traction statique sont pratiqués sur une machine INSTRON 8501. Afin de pouvoir mesurer correctement la résistance électrique, des talons isolants en époxyde/fibres de verres sont collés sur les éprouvettes injectées PEEK/NTC. Les échantillons vont être soumis à des charges mécaniques constantes que nous allons augmenter progressivement par paliers de 200 N entre 0 et 3800 N. Lors de ces essais, un maintien de 10 s est assuré tous les 200N d'effort afin d'avoir le temps de prendre la mesure de résistance et de la laisser stabiliser. La Figure 4-26 présente les résultats obtenus pour le nanocomposite PEEK chargé à 3% en masse de NTC.

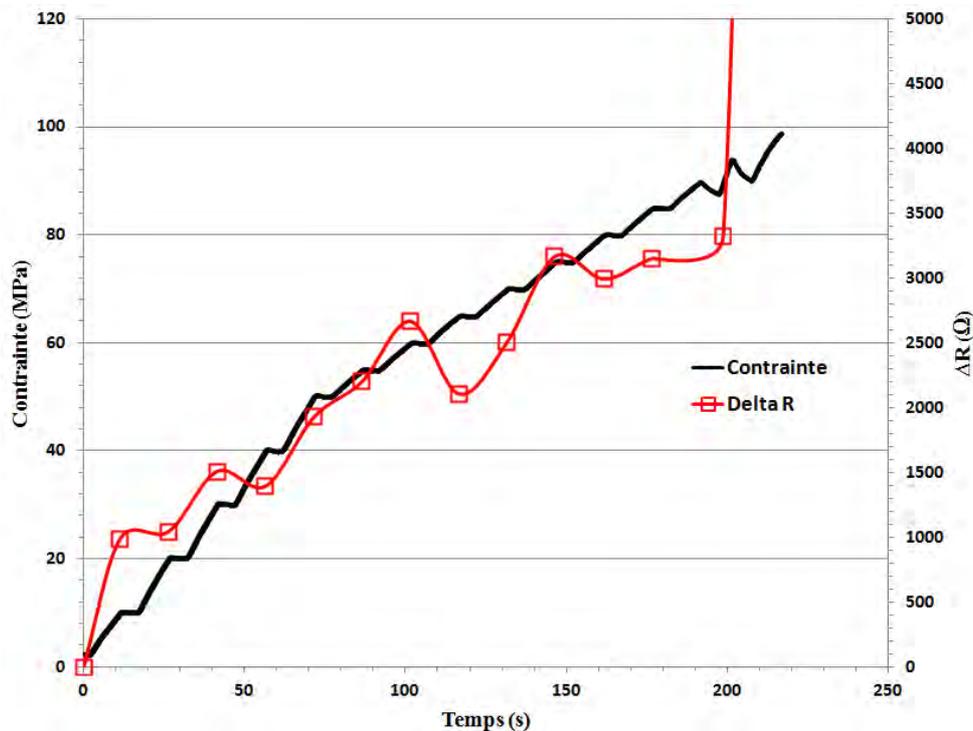


Figure 4-26 : Evolution de la contrainte et de la résistance électrique associée au cours du temps du nanocomposite PEEK 3%NTC

D'après les résultats de la Figure 4-26, force est de constater que la résistance électrique augmente avec l'augmentation de la contrainte. En effet on observe une différence de plus de 3000 Ω entre l'état initial (pas de contrainte) et l'état à 80 MPa. Au-delà de cette contrainte, la résistance augmente drastiquement jusqu'à la rupture et dépasse les capacités de l'appareil de mesure électrique. Si l'on fait l'analogie avec la conductivité électrique, cela signifie que cette conductivité électrique diminue avec l'augmentation de la contrainte. Ce résultat n'est pas surprenant puisque la traction des éprouvettes entraîne un réarrangement du réseau percolant. Plus la contrainte est importante, plus la distance entre les NTC va augmenter et donc le passage du courant sera de plus en plus difficile au sein du nanocomposite. Bien que ne disposant pas de données bibliographiques sur de tels nanocomposites, ce comportement a déjà été observé par de nombreux auteurs sur des composites plus classiques type CFRP, c'est-à-dire, des polymères renforcés avec des fibres de carbone [16-18]. Cette mesure de résistance est d'ailleurs utilisée pour faire du suivi d'endommagement de pièces composites. En effet, l'endommagement de composites renforcés de fibres de carbone a été largement étudié en couplant deux méthodes de caractérisation : la mesure de résistance électrique et l'émission acoustique [19-21]. Afin de pouvoir faire l'analogie avec ces travaux nous avons souhaité réaliser une telle étude sur les différents nanocomposites PEEK/NTC.

4.4 Etude de l'endommagement du nanocomposite PEEK/NTC

4.4.1 Suivi par émission acoustique

Comme nous l'avons indiqué dans le Chapitre 2, l'émission acoustique est une technique non destructive qui permet de suivre les principaux mécanismes d'endommagement des matériaux composites. Les principaux endommagements d'un composite renforcé de fibres longues sont : la fissuration matricielle, la rupture de fibres, la décohésion fibres/matrice et enfin le délaminage. L'équipe du professeur Godin [22], située au laboratoire MATEIS à l'INSA Lyon, qui possède une grande expérience de cette méthode, associe pour chaque mécanisme d'endommagement une amplitude des signaux d'émission acoustique. Ainsi, Huguet [23, 24] associe la fissuration matricielle aux faibles amplitudes (entre 40 et 55 dB). Les amplitudes allant de 60 à 80 dB correspondent à la décohésion fibres/matrice. Enfin, les plus hautes amplitudes situées entre 85 et 100 dB correspondent à la rupture des fibres.

Deux types d'essai sont donc réalisés sur les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. La première campagne d'essai consiste à réaliser un suivi acoustique lors d'essais de

traction statique. La seconde campagne correspond à des essais de cyclage (type fatigue) en augmentant progressivement la charge appliquée. Un extensomètre est utilisé pour enregistrer les déformations et deux capteurs d'émission acoustique sont placés de part et d'autre de cet extensomètre comme le montre la photo du montage expérimental (Figure 4-27). De nombreux paramètres peuvent être suivis et enregistrés en émission acoustique. On pourra se reporter par exemple à la thèse de K. E. Tarsha-Kurdi [6] ou encore si on souhaite plus de détails, voir les travaux de thèse de Huguet [23]. Ici, pour cette toute première analyse du suivi de l'endommagement des nanocomposites par Emission Acoustique, nous sommes restés basiques et ne présentons donc que le nombre de coups. Ils correspondent à des signaux émis par le matériau avec une intensité supérieure à 40 dB (seuil de la fissuration matricielle dans un composite).

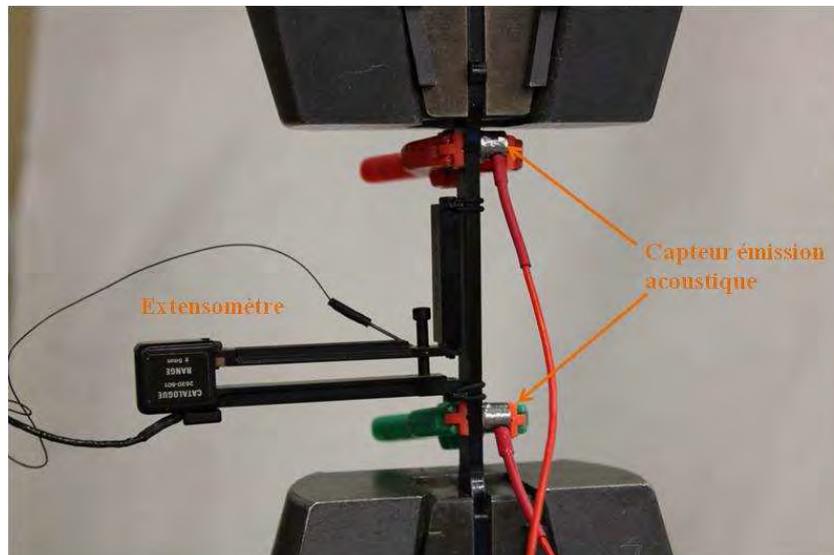


Figure 4-27 : Photo du montage expérimental pour le suivi d'émission acoustique

➤ **Traction statique**

Pour chaque nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé cinq éprouvettes sont testées. Afin de faciliter la comparaison, les résultats des différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé sont représentés ensemble sur la Figure 4-28.

La courbe de contrainte représentée correspond à celle du PEEK non chargé. Cependant, comme le montre bien la Figure 4-1, on peut considérer les différences, sur la partie élastique entre les nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé, comme mineures. La rupture des nanocomposites PEEK/NTC est cependant précisée et se produit dans l'intervalle de temps de

150 à 200 s qui correspond à une contrainte proche de 95 MPa. Au-delà, seul le comportement du PEEK non chargé est représenté par la courbe. Le saut observé vers 300 s ou 92 MPa correspond à l'arrêt de l'essai, le temps de décrocher l'extensomètre.

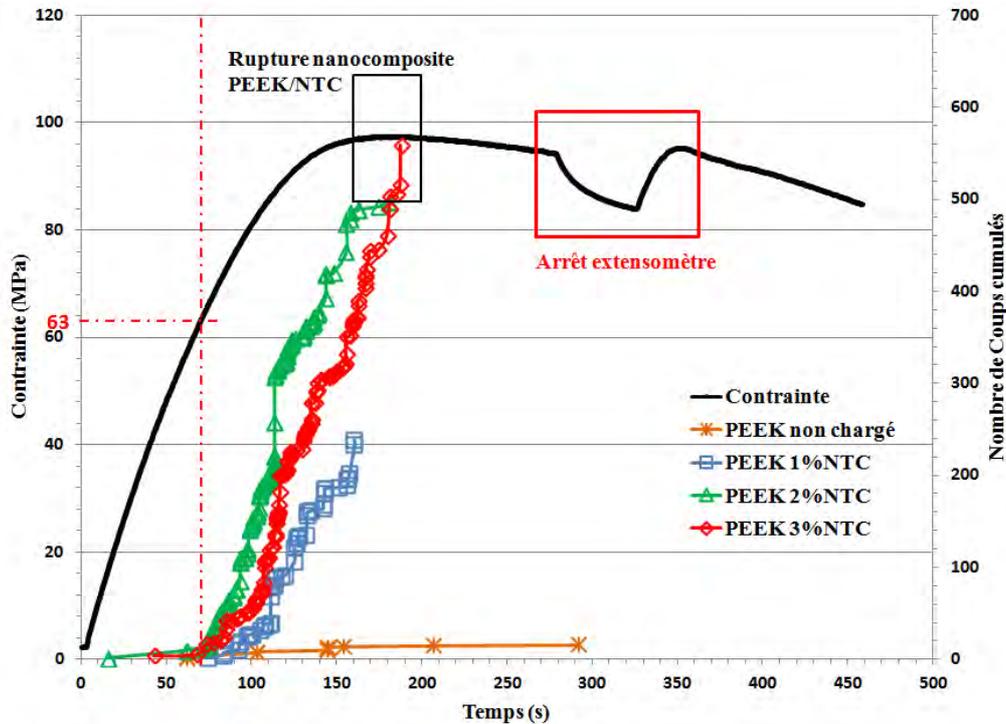


Figure 4-28 : Courbes de contrainte et des coup cumulés enregistrés pour chaque nanocomposite en fonction du temps

Au vu des résultats de la Figure 4-28, la première constatation est la différence de coups enregistrés entre le PEEK non chargé et les nanocomposites PEEK/NTC. En effet, pour le PEEK non chargé le nombre de coups cumulés est très faible (égal à 16). Ce résultat est conforme à ceux observés par Bohse sur le Polypropylène (PP) [25]. Le comportement ductile du PEEK non chargé permet aux chaînes polymères lors de la traction de se réarranger et de s'étirer sans rompre. Au contraire, pour les nanocomposites PEEK/NTC, à partir de 70 s le nombre de coups enregistrés ne cessent d'augmenter jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Bien que le nombre de coups reste très inférieur aux résultats observés pour les composites renforcés de fibres de carbone ou de verre (≈ 30000 coups) le comportement est similaire [19-21]. L'apparition des coups (70 s), dans les nanocomposites PEEK/NTC, correspond à une contrainte moyenne de 63 MPa. Cette valeur de contrainte correspond, comme on l'a vu dans le Tableau 4-1, à la limite d'élasticité conventionnelle. De plus, l'amplitude des coups enregistrés pour l'ensemble des nanocomposites testés est comprise entre 40 et 60 dB ce qui

correspond à de la fissuration matricielle. Il est donc possible d'envisager qu'à partir de cette limite d'élasticité les chaînes polymères sont bloquées par le réseau de NTC et commencent à se rompre. L'incorporation de NTC dans une matrice polymère fragilise le nanocomposite PEEK/NTC (passage de ductile à fragile) et permet donc le suivi par émission acoustique qui peut enregistrer tous les signaux sonores de rupture. Par contre, ne disposant pas suffisamment de données expérimentales et bibliographiques sur de tels nanocomposites, il est impossible de savoir si la décohésion entre NTC/matrice est possible et peut être détectée en émission acoustique. En effet, on peut supposer que l'amplitude sonore et surtout l'énergie produite par une telle décohésion est plus faible qu'une décohésion fibre/matrice et qu'elle se confond donc avec la fissuration matricielle.

➤ *Cyclage*

Le suivi par émission acoustique a également été réalisé sur des essais de type fatigue sur les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé. Les essais correspondent à des cycles de charge/décharge avec une augmentation de 400 N à chaque cycle pour une vitesse de 40 N/s. Comme pour les essais en statique, la Figure 4-29 présente les résultats obtenus pour tous les nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé sur le même graphe. Le cycle de contrainte représenté est le même pour tous les échantillons.

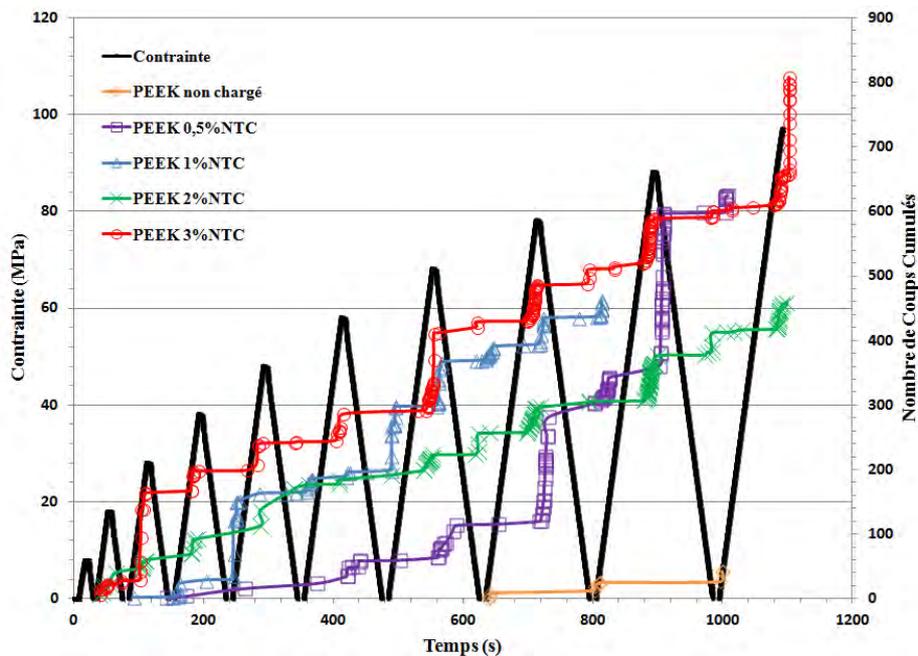


Figure 4-29 : Courbes des cycles de contraintes appliqués et des nombres de coups cumulés enregistrés en fonction du temps pour les différents nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé

Comme précédemment, le PEEK non chargé affiche un nombre de coups dérisoire par rapport aux nanocomposites PEEK/NTC. De plus, les premiers coups enregistrés apparaissent bien plus tardivement (au bout de 600 s et > à 68 MPa) que pour les nanocomposites PEEK/NTC. Au contraire, dès l'ajout de 0,5% en masse de NTC dans la matrice PEEK, les nombres de coups enregistrés sont beaucoup plus importants. On peut également noter que ces courbes présentent un profil en « escalier ». Pour chaque cycle de contrainte appliqué, le nombre de coups cumulés augmente avec un maximum au sommet de chaque cycle. Pendant la décharge, qui correspond à la relaxation des chaînes, très peu de coups sont enregistrés.

Comme pour les essais de traction statique, l'amplitude des émissions acoustiques ne dépasse pas les 60 dB. Le mécanisme d'endommagement peut donc être associé à de la fissuration matricielle. Cependant, les premières émissions acoustiques enregistrées apparaissent entre le deuxième (PEEK 3%NTC) et le quatrième cycle (PEEK 0,5%NTC). Ces cycles correspondent respectivement à des contraintes maximales appliquées de 20 et 40 MPa. La fissuration matricielle apparaît donc plus tôt lors de ces essais en cyclage que lors des essais de traction statique (63 MPa).

4.4.2 Suivi par couplage acoustique/résistance électrique

Gao [21] et Friedrich [19] associent ces deux techniques dans le but de suivre de manière non destructive l'endommagement de composite renforcé de fibres longue en verre et de NTC. Le réseau NTC permet d'assurer le suivi par résistance électrique alors que les fibres amplifient les émissions acoustiques lors de l'endommagement du composite. Afin de pouvoir faire l'analogie avec ces travaux, nous avons décidé de réaliser une campagne d'essais en couplant les deux méthodes.

Les premiers essais ont été réalisés sur des éprouvettes PEEK chargées à 3% en masse de NTC équipées de talons en époxyde/fibres de verre afin d'isoler correctement l'éprouvette des mors. Ces essais n'ont pas abouti car lors de la traction, le serrage des mors sur les talons génèrent beaucoup de signaux sonores et un trop grand nombre de coups sont enregistrés, avec une grande amplitude de signal, ce qui fausse complètement les mesures en émission acoustique. Au vu de ces résultats, nous avons décidé de réaliser les essais sans les talons époxyde/fibres de verre sur les éprouvettes. L'isolation du nanocomposite n'est donc pas parfaitement assurée. La Figure 4-30 présente le montage expérimental de ces essais.

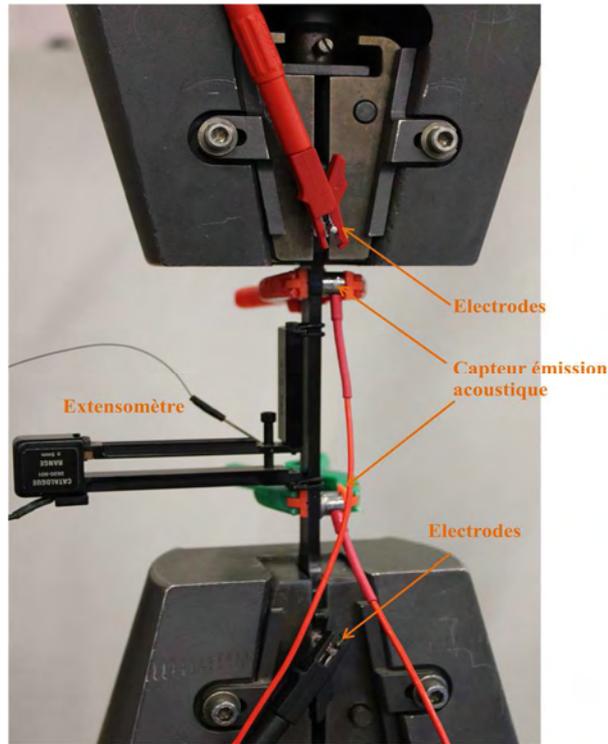


Figure 4-30 : Photo du montage expérimental lors du couplage des deux méthodes : électrique + E.A.

Les mêmes cycles de contraintes que précédemment sont appliqués. La Figure 4-31 présente les résultats obtenus pour le nanocomposite PEEK chargé à 3 wt% de NTC.

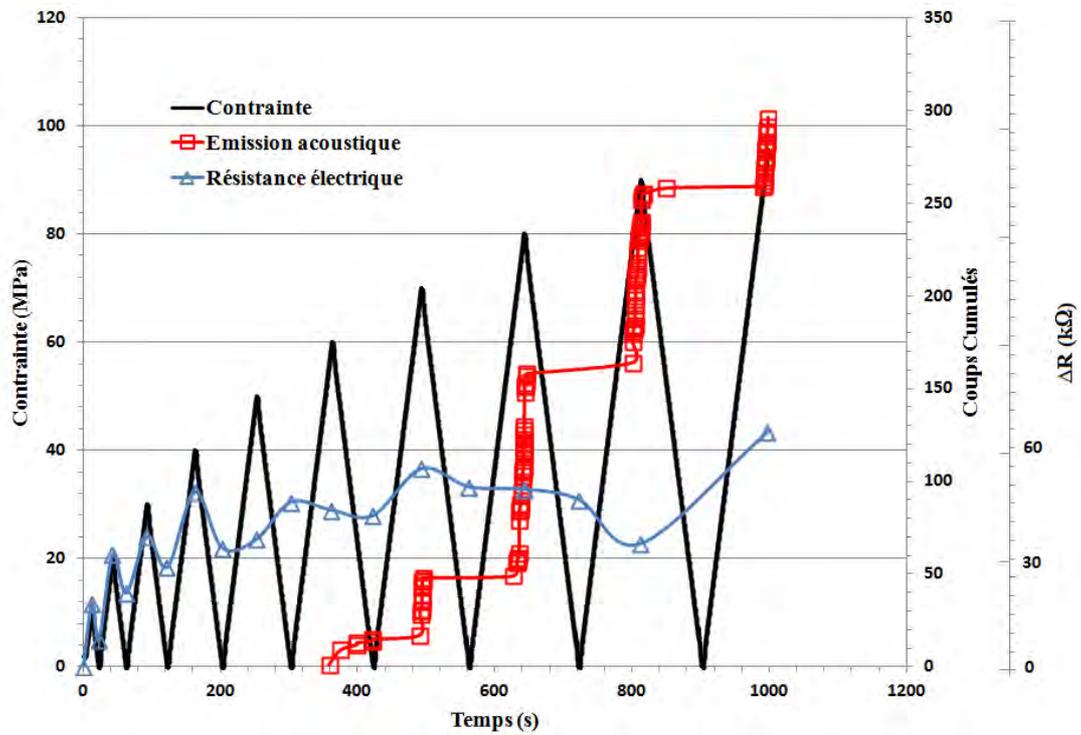


Figure 4-31 : Suivi par émission acoustique et résistance électrique des cycles de contraintes appliqués au nanocomposite PEEK/NTC (3 wt%)

Sur les quatre premiers cycles, la réponse électrique est parfaitement cohérente avec les résultats bibliographiques de Friedrich [19], c'est-à-dire, que l'évolution de la résistance électrique suit le cycle de contrainte. Au-delà, les résultats sont moins nets mais la tendance générale de la courbe montre une augmentation de la résistance électrique avec l'augmentation de la contrainte et le nombre de cycles. En revanche, les résultats en émission acoustique correspondent aux précédents, bien que le début d'enregistrement des coups n'apparaisse qu'à partir de 360 s et du sixième cycle.

Cette étude montre que l'ajout de NTC dans un polymère (ici le thermoplastique PEEK) permet de suivre, par deux méthodes non destructives, l'endommagement de la matrice. Le montage expérimental doit cependant encore être amélioré, afin d'isoler parfaitement l'éprouvette des mors de serrage sans utiliser des talons en fibres, qui parasitent le signal de l'émission acoustique. L'analyse des résultats comparatifs E.A./résistance électrique de la Figure 4-31 montre que la résistance augmente alors qu'aucune activité acoustique n'a été détectée. Cela veut dire que c'est d'abord la déformation élastique sans aucune rupture ni microfissure qui provoque l'augmentation de résistance électrique.

4.5 Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre, la caractérisation mécanique complète des nanocomposite PEEK/NTC et PEEK non chargé a été réalisée. Les essais en statique ont permis de mettre en évidence la différence de comportement entre le PEEK non chargé (ductile) et les nanocomposites PEEK/NTC (fragile). La caractérisation dynamique a permis l'élaboration de modèle et la construction de courbes maîtresses (évolution des modules sur une plage de fréquences étendue), pour les différents nanocomposites PEEK/NTC.

La caractérisation électrique a également été largement développée. Ainsi, après la détermination du seuil de percolation électrique des NTC dans la matrice PEEK, des mesures de conductivité électrique ont été réalisées, soit par SDD, soit avec une source de courant continu (DC). Les mesures de conductivité dans les trois directions des éprouvettes ont révélé une meilleure conductivité dans le sens d'injection de ces éprouvettes, d'où une certaine orientation du réseau percolant de NTC liée au process de fabrication.

Des éléments sur la durabilité de la conductivité ont également été apportés à travers des mesures de conductivité sous contraintes thermiques et mécaniques. Les essais sous chargement thermique ont révélé une augmentation de la conductivité assez importante après

la zone de transition vitreuse pour les nanocomposites plutôt isolants. Cette augmentation est moins marquée pour les nanocomposites PEEK/NTC conducteurs, c'est à dire, avec 3 wt% de NTC. Les essais sous contraintes mécaniques en statique ont révélé une baisse continue de la conductivité jusqu'à la rupture des éprouvettes.

Enfin, un suivi de l'endommagement des nanocomposites PEEK/NTC et PEEK non chargé par émission acoustique a été réalisé. Cette technique, bien connue pour les composites renforcés de fibres longues, est totalement inédite pour des polymères chargés exclusivement de NTC. En effet, nous n'avons pas rencontré une seule référence publique sur l'utilisation de l'émission acoustique pour suivre l'endommagement des nanocomposites à matrice thermoplastique sans fibres de renfort longues. Il en ressort pour les essais statiques, qu'une fois la limite d'élasticité conventionnelle ($\epsilon = 0,2\%$) dépassée, tous les nanocomposites PEEK/NTC présentent un nombre de coups enregistrés bien plus importants et croissants, jusqu'à la rupture des éprouvettes, que le PEEK non chargé. L'ajout des NTC dans la matrice PEEK permet donc le suivi de l'endommagement du nanocomposite par deux méthodes, l'émission acoustique et la résistance électrique.

Références bibliographiques

1. Ogasawara, T., T. Tsuda, and N. Takeda, *Stress-strain behavior of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(2): p. 73-78.
2. Díez-Pascual, A.M., et al., *High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties*. Carbon, 2010. **48**(12): p. 3500-3511.
3. A. M. Díez-Pascual et al., *The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites*. Nanotechnology, 2009. **20**(31): p. 315707.
4. Díez-Pascual, A.M., et al., *Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites*. Carbon, 2009. **47**(13): p. 3079-3090.
5. Williams, M.L., R.F. Landel, and J.D. Ferry, *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(14): p. 3701-3707.
6. Tarsha-Kurdi, K.E., *Contraintes résiduelles de cuisson dans les stratifiés composites à finalité aéronautique: intégration du procédé de mise en oeuvre et étude de leur influence sur les caractéristiques mécaniques*. 2003, Université Paul Sabatier: Toulouse, N° national de thèse 2003TOU30061.

7. Schneider, H.-A., M.-J. Brekner, and H.-J. Cantow, *Some remarks concerning the WLF-relation*. Polymer Bulletin, 1985. **14**(6): p. 479-485.
8. Gerard, J.F., S.J. Andrews, and C.W. Macosko, *Dynamic mechanical measurements: Comparison between bending and torsion methods on a graphite-reinforced and a rubber-modified epoxy*. Polymer Composites, 1990. **11**(2): p. 90-97.
9. Starkweather, H.W., *A dynamic mechanical study of the α -relaxation in poly(oxyethylene)*. Macromolecules, 1986. **19**(10): p. 2538-2540.
10. Guehenec, M., *Etude de nanocomposites réalisés par extrusion bi-vis: cas d'un polymère thermostable et d'une charge nanométrique*. 2012, Université de Pau et des Pays de l'Adour: Pau, Thèse soutenue le 19 décembre 2012.
11. Jonscher, A.K., *The 'universal' dielectric response*. Nature, 1977. **267**(5613): p. 673-679.
12. El Sawi, I., *Dispersion de nanotubes de carbone et l'intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux*. 2010, Université Paul Sabatier Toulouse, N° national de thèse 2010TOU30038.
13. Jeppe, C.D. and T.B. Schroder, *Universality of ac conduction in disordered solids*. Reviews of Modern Physics, 2000. **72**(3): p. 873-892.
14. Barrau, S., et al., *DC and AC Conductivity of Carbon Nanotubes-Polyepoxy Composites*. Macromolecules, 2003. **36**(14): p. 5187-5194.
15. Mohiuddin, M. and S.V. Hoa, *Temperature dependent electrical conductivity of CNT-PEEK composites*. Composites Science and Technology, 2011. **72**(1): p. 21-27.
16. Abry, J.C., et al., *In situ detection of damage in CFRP laminates by electrical resistance measurements*. Composites Science and Technology, 1999. **59**(6): p. 925-935.
17. Abry, J.C., et al., *In-situ monitoring of damage in CFRP laminates by means of AC and DC measurements*. Composites Science and Technology, 2001. **61**(6): p. 855-864.
18. Angelidis, N., C.Y. Wei, and P.E. Irving, *The electrical resistance response of continuous carbon fibre composite laminates to mechanical strain*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(10): p. 1135-1147.
19. Friedrich, S.M., et al., *Damage mode characterization of mechanically fastened composite joints using carbon nanotube networks*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(12): p. 2003-2009.
20. Gao, L., et al., *In situ sensing of impact damage in epoxy/glass fiber composites using percolating carbon nanotube networks*. Carbon, 2011. **49**(10): p. 3382-3385.
21. Gao, L., et al., *Coupled carbon nanotube network and acoustic emission monitoring for sensing of damage development in composites*. Carbon, 2009. **47**(5): p. 1381-1388.
22. Godin, N., S. Huguet, and R. Gaertner, *Influence of hydrolytic ageing on the acoustic emission signatures of damage mechanisms occurring during tensile tests on a polyester composite: Application of a Kohonen's map*. Composite Structures, 2006. **72**(1): p. 79-85.
23. Huguet, S., et al., *Application de classificateurs aux données d'émission acoustique identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère*. 2002, INSA: Lyon, N° national de thèse 2002ISAL0087.
24. Huguet, S., et al., *Use of acoustic emission to identify damage modes in glass fibre reinforced polyester*. Composites Science and Technology, 2002. **62**: p. 1433-1444.
25. Bohse, J., *Acoustic emission characteristics of micro-failure processes in polymer blends and composites*. Composites Science and Technology, 2000. **60**(8): p. 1213-1226.

Chapitre 5 Composites PEEK/Fibres de carbone et PEEK/FC/NTC

5.1	Moyens de mise en œuvre	197
5.1.1	Autoclave	197
	➤ <i>Principe</i>	197
	➤ <i>Configuration de l'autoclave</i>	198
	➤ <i>Cycle de cuisson</i>	199
5.1.2	« Presse-clave »	200
5.2	Composite PEEK/Fibres de carbone	201
5.2.1	Optimisation process	201
	➤ <i>Microscopie optique : détermination de $V_p\%$ et $V_f\%$</i>	202
	➤ <i>Dissolution chimique</i>	203
5.2.2	Caractérisation mécanique	204
	➤ <i>Essais de traction sens long</i>	204
	➤ <i>Essais de traction sens travers</i>	207
	➤ <i>Essais en cisaillement</i>	208
	➤ <i>Essais de cisaillement interlaminaire (CIL)</i>	211
	➤ <i>Essais de flexion 3 points</i>	213
	➤ <i>Essais de compression</i>	214
	➤ <i>Bilan des essais mécaniques</i>	216
5.2.3	Caractérisation électrique	217
	➤ <i>Mesures SDD</i>	217
	➤ <i>Mesures DC</i>	218
5.3	Composite PEEK/fibres de carbone/NTC	219
5.3.1	Composite « Sandwich »	220
	➤ <i>Essais préliminaires composite (première génération)</i>	220
	➤ <i>Optimisation de la fabrication (composite seconde génération)</i>	221
	➤ <i>Caractérisation électrique</i>	225
5.3.2	Imprégnation tissu sec	227
5.4	Conclusion du chapitre 5	230
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	231

On rappelle que les objectifs initiaux du projet INMAT sont de pouvoir disposer d'une nouvelle génération de composite à matrice thermoplastique, dopée à cœur par des NTC. Comme nous l'avons déjà précisé dans le contexte industriel, l'ICA est chargé de la production de plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone et PEEK/fibres de carbone/NTC. Ce chapitre aborde donc, dans un premier temps, les procédés utilisés pour la production des différentes plaques composites stratifiées carbone/PEEK et carbone/PEEK/NTC. La caractérisation mécanique et électrique du composite de référence PEEK/fibres de carbone est ensuite largement développée. Du fait du retrait des deux partenaires industriels allemands, en charge de la production de la nappe préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC, nous nous sommes donc, dans un second temps, intéressés aux solutions palliatives de production des plaques stratifiées carbone/PEEK/NTC. Les deux solutions de repli, à savoir, la production d'un composite « sandwich » et l'imprégnation d'un tissu UD sec de fibres de carbone par des films de PEEK/NTC sont abordées.

5.1 Moyens de mise en œuvre

Pour la fabrication des plaques composites stratifiées PEEK/Fibres de carbone et PEEK/Fibres de carbone/NTC, trois procédés de mise en œuvre ont été utilisés. Le premier, déjà utilisé pour la conception de films PEEK/NTC, est la presse à plateaux chauffants. Ce procédé a déjà été présenté dans le Chapitre 3 dans la section 3.1.2. Dans ce cas, la presse à plateaux chauffants sera employée pour la production de stratifiés carbone/PEEK et carbone/PEEK/NTC. Les deux autres procédés mis en œuvre dans ces travaux de thèse sont l'autoclave et la « presse-clave ». Nous noterons que la presse-clave se distingue de la production à la presse par le fait que le stratifié à produire est placé dans une bêche à vide qui est insérée elle-même entre les plateaux de la presse.

5.1.1 Autoclave

➤ *Principe*

L'autoclave utilisé dans le cadre de cette thèse est un autoclave Scholtz (Coesfeld, Allemagne) et se trouve au sein de l'ICA depuis 1990. L'autoclave est un procédé de fabrication de pièces hautes performances. Son principe est simple. Il consiste à cuire les matériaux composites dans une enceinte hermétique sous pression et sous vide. Les caractéristiques de cet autoclave sont présentées dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 Caractéristiques de l'autoclave de l'ICA

<i>Caractéristiques</i>	<i>Valeurs</i>
<i>Diamètre de la cuve (m)</i>	<i>1</i>
<i>Longueur de la cuve (m)</i>	<i>1,4</i>
<i>Capacité en pression (bars)</i>	<i>20 ± 0,1</i>
<i>Capacité en température (°C)</i>	<i>450 ± 3</i>
<i>Capacité en vide (mbars)</i>	<i>-900</i>
<i>Acquisition en température</i>	<i>24 voies thermocouples types K</i>

➤ **Configuration de l'autoclave**

L'autoclave permet d'effectuer des cycles de cuisson sous vide. Ce système nécessite donc une configuration particulière de mise sous vide des composites. Ainsi, des produits d'environnement sont nécessaires à la bonne mise en œuvre de composite. Ce procédé est largement utilisé depuis les années 90 en particulier pour la production industrielle aéronautique et spatiale de pièces composites thermodurcissables hautes performances [1-4]. Il est moins utilisé dans le cas des thermoplastiques dits thermostables, comme le PEEK, de par leur haute température de mise en œuvre. Dans le cadre de notre étude, il a donc fallu trouver des produits d'environnement capable de résister aux hautes températures (> 400°C). Cela a été très chronophage et pas évident du tout du fait du nombre extrêmement réduit de producteurs et fournisseurs sur le marché. Nous rappelons en effet que pour réaliser la consolidation des plis de prepreg PEEK/fibres de carbone et les transformer en un stratifié, la matrice PEEK doit être exposée à des températures supérieures à sa température de fusion, d'où les 400°C. On se reportera à ce sujet au cycle de cuisson de la Figure 5-2. La Figure 5-1 illustre la configuration de mise sous vide adoptée dans le cadre de notre étude. Celle-ci comporte dans un premier temps un film démoulant UPILEX (Figure 5-3 a)) suivi de l'empilement des différents plis de fibres de carbone sèches et de films PEEK/NTC (Figure 5-3 b) et c)). Un second film démoulant UPILEX est ensuite déposé avant d'être recouvert par un feutre de drainage (Figure 5-3 d)) qui permet de faciliter le vide. L'ensemble est alors recouvert d'un film thermalimide (type Kapton) qui, dans notre cas, est utilisé comme bâche à vide (Figure 5-3 e)). Le joint d'étanchéité utilisé est le joint SM 5160 (société UMECO).

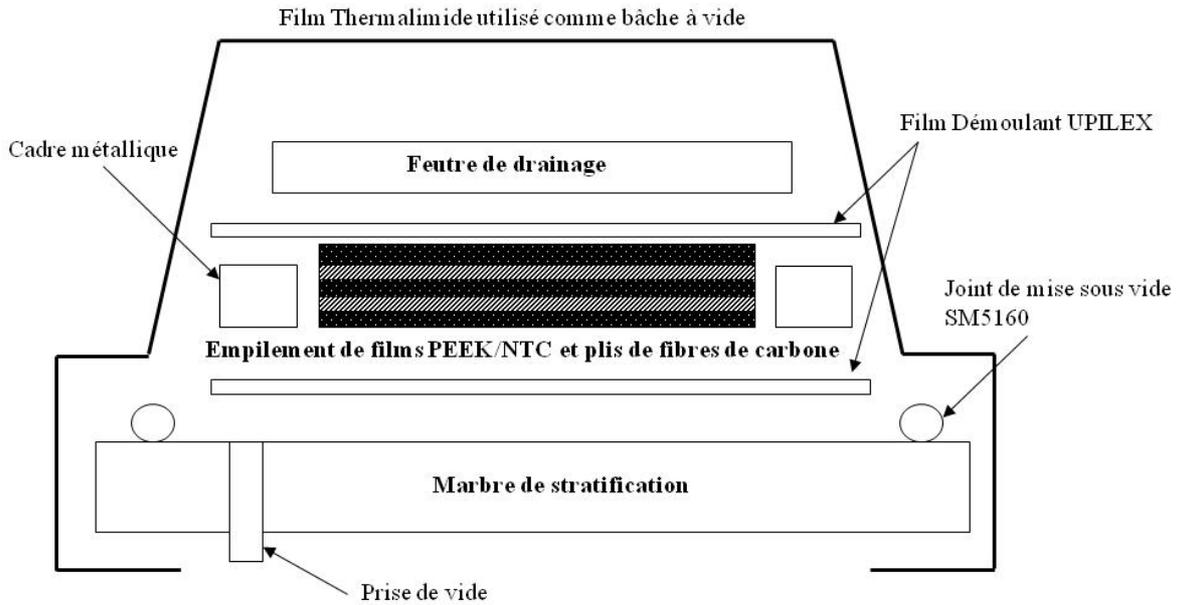


Figure 5-1 : Configuration de mise sous vide du composite PEEK/fibres de carbone et PEEK/fibres de carbone/NTC

➤ **Cycle de cuisson**

Le cycle de cuisson utilisé pour la conception des plaques composites PEEK/fibres de carbone et PEEK/fibres de carbone/NTC est présenté Figure 5-2. De manière à pouvoir suivre correctement la température réelle que subit le matériau, des thermocouples sont fixés sur la partie inférieure du marbre métallique de stratification, en dessous de chaque plaque composite. Les valeurs de températures enregistrées par ces thermocouples sont également présentées sur la Figure 5-2.

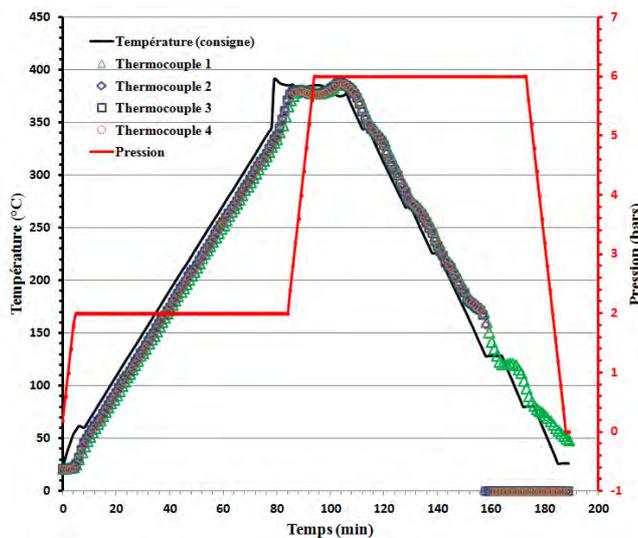


Figure 5-2 : Cycles de température et de pression appliqués lors de la cuisson à l'autoclave des stratifiés PEEK/fibres de carbone et PEEK/fibres de carbone/NTC

5.1.2 « Presse-clave »

La presse-clave est un procédé un peu particulier. En effet, il consiste à coupler la presse chauffante avec la configuration de mise sous vide de l'autoclave. La configuration de mise sous vide détaillée dans la section 5.1.1 reste donc la même. Les différentes étapes de cette configuration sont présentées sur la Figure 5-3. La seule différence de la configuration pour ce procédé, par rapport à l'autoclave concerne la prise de vide. En effet, il est important de créer un « L » (Figure 5-3 f) et h)) qui puisse sortir de la presse et contenir la prise de vide afin que celle-ci ne soit pas écrasée entre les plateaux chauffants de la presse. Le cycle de température appliqué lors de cette cuisson est le même que pour la cuisson en autoclave (voir section 5.1.1). Le pilotage de la presse, comme celui de l'autoclave est un système en boucle fermée avec comme données d'entrée les températures des thermocouples au contact des stratifiés.

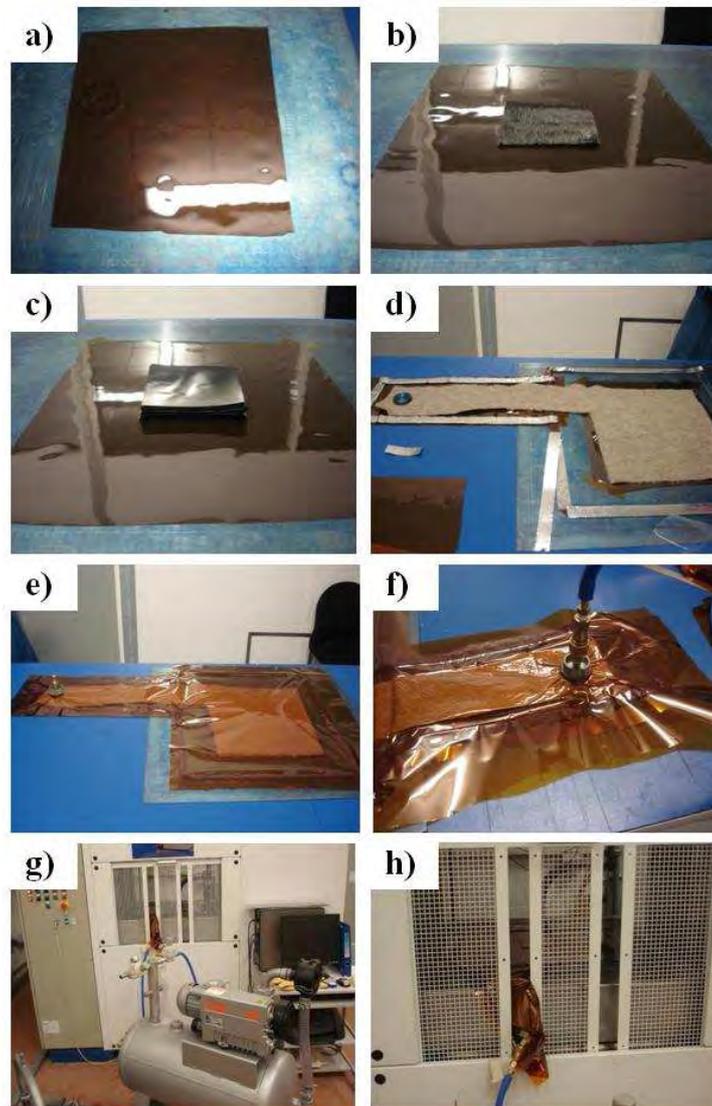


Figure 5-3 : Les différentes étapes du montage sous vide pour une cuisson de stratifié en configuration presse-clave

5.2 Composite PEEK/Fibres de carbone

5.2.1 Optimisation process

Lors de la production des stratifiés composites PEEK/ Fibres de carbone à l'aide de la presse chauffante, les produits d'environnement utilisés sont les mêmes que ceux employés pour les films de PEEK/NTC décrits dans le Chapitre 3 section 3.1.2. La principale différence réside dans l'utilisation d'un moule. Ce moule permet une bonne consolidation des plis de prepreg. En effet, comme l'illustre la Figure 5-4, outre les produits d'environnement permettant le bon démoulage de la plaque, la particularité du moule est sa partie supérieure. Celle-ci est constituée d'un poinçon qui permet de bien appuyer sur la matière pendant la cuisson. Initialement, nous avons utilisé un contre-moule plan sans zone de poinçonnement. La qualité des stratifiés ainsi produits étant faible, nous avons pris la décision d'utiliser une zone de poinçonnement pour faire pression sur l'empilement de plis de imprégné. Des tests de détermination des taux de porosité ($V_p\%$) et de taux de fibres ($V_f\%$) ont été conduits sur tous les types de stratifiés produits (avec contre-moule plan ou contre-moule avec poinçon) de manière à montrer l'importance du poinçon sur la qualité des plaques composites PEEK/Fibres de carbone. Ces tests reposent sur deux méthodes de caractérisation, l'analyse au microscope optique et la dissolution chimique d'échantillons PEEK/Fibres de carbone.

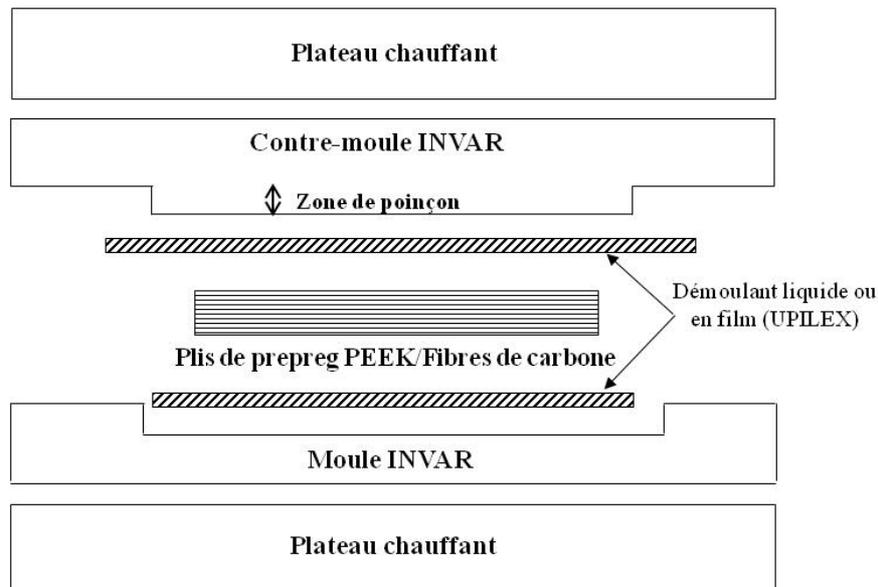


Figure 5-4 : Configuration de montage pour la conception des plaques stratifiées PEEK/Fibres de carbone

➤ *Microscopie optique : détermination de $V_p\%$ et $V_f\%$*

Afin de montrer l'importance du poinçon sur la qualité des stratifiés en termes de réduction du taux de porosité, deux plaques stratifiées de PEEK/fibres de carbone sont réalisés sous presse : l'une avec le moule comprenant le poinçon et la seconde avec seulement un cadre autour et un contre-moule plan. Pour réaliser l'analyse en microscopie optique, des échantillons de plaque sont prélevés puis enrobés. L'enrobage permet d'effectuer simplement les différentes opérations de polissage. L'échantillon passe ainsi par différents grades d'abrasifs SiC (grades 600 ; 800 ; 1200 ; 2400). Cette opération de polissage se termine au feutre et à la poudre diamantée de granulométrie 1 μ m. La surface des échantillons obtenue a ainsi un aspect de poli miroir. Après cette étape, les échantillons sont observés au microscope optique et une cinquantaine de clichés sont réalisés sur chaque échantillon. Ces clichés sont effectués à un grandissement x20. Les images réalisées au microscope optique sont ensuite analysées à l'aide du logiciel ImageJ. Comme l'illustre la Figure 5-5, ce logiciel permet de transformer le cliché original qui est en 256 niveaux de gris en une image binaire (noir et blanc). Ensuite, grâce à une échelle de couleur il est possible d'inverser le noir et blanc afin de représenter en noir soit les fibres, soit les porosités. Le logiciel réalise ensuite une étude statistique des niveaux de noirs et détermine le pourcentage surfacique de noir sur le cliché. En effectuant une moyenne sur tous les clichés, on obtient le taux volumique de porosité ou de fibres.

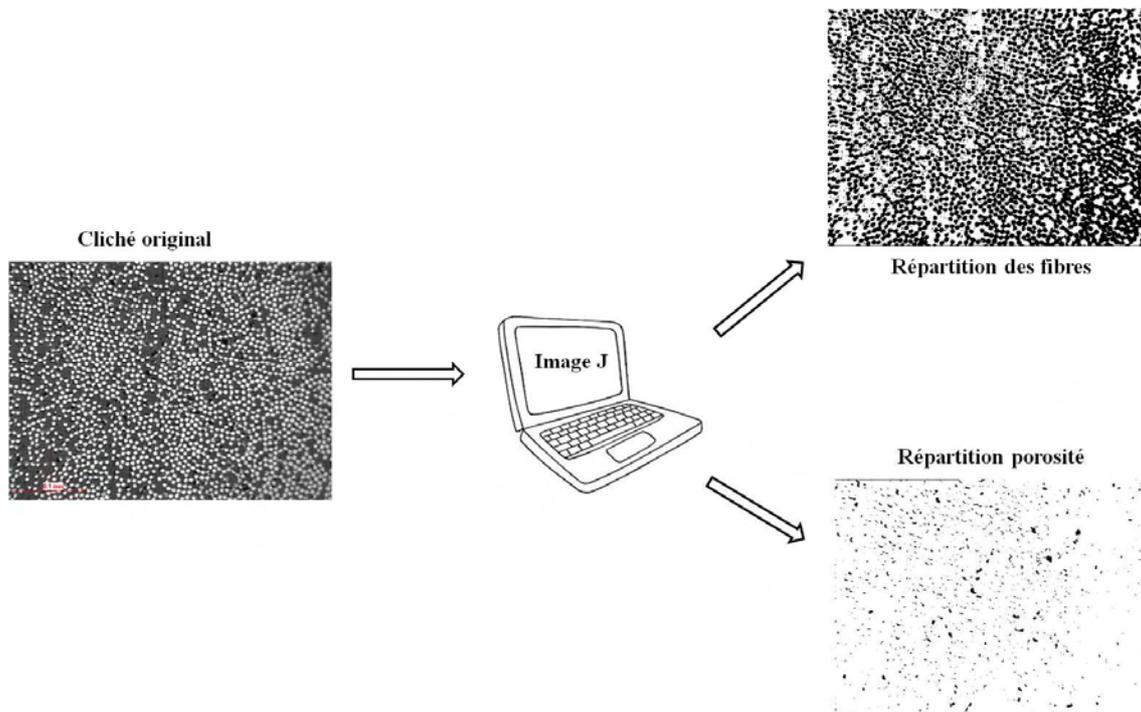


Figure 5-5 : Schéma représentant le traitement des images obtenues par microscopie optique par le logiciel ImageJ

Les différentes valeurs de taux volumique de porosité et de taux volumique de fibres sont présentées dans le Tableau 5-2. Cependant, à la simple lecture des valeurs, il apparaît évident que la plaque réalisée avec le poinçon présente un taux volumique de porosité (2,8%) bien meilleur que celui affiché par la plaque réalisée sans poinçon avec 13% de porosités.

➤ *Dissolution chimique*

Afin de corréler les résultats obtenus à partir des analyses d'image de microscopie optique, des dissolutions chimiques sont effectuées sur au moins trois échantillons de chaque plaque. Cette technique présentée dans le Chapitre 2 section 2.2.8 permet de dissoudre la matrice PEEK à l'aide d'acide sulfurique concentré à 95% et chauffé à 160°C. Une fois la résine dissoute, les fibres sont rincées et pesées afin de déterminer leur taux massique dans l'échantillon. Les résultats de ces dissolutions chimiques sont présentés dans le Tableau 5-2. Comme pour l'analyse au microscope optique, il apparaît que la plaque présentant les meilleurs taux de fibres et de porosité est la plaque réalisée avec le poinçon. Pour la suite de l'étude, toutes les plaques réalisées à la presse seront mises en œuvre à l'aide de ce moule.

Des dissolutions chimiques sont également réalisées sur les plaques produites en autoclave et en « presse-clave » afin de s'assurer de la qualité de ces plaques. Les résultats sont également présentés dans le Tableau 5-2. Dans les deux cas, le taux de porosité est proche de 2% (critère Airbus respecté) et le taux massique de fibres avoisine les 66%, qui est la valeur théorique du prepreg PEEK/HTS40 (voir Chapitre 2 section 2.1.3). Malgré ces résultats probants en termes de taux de fibres suffisamment élevées et de taux de porosité faible obtenus par dissolution chimique, nous verrons par la suite (Chapitre 5 section 5.2.2) que les plaques PEEK/Fibres de carbone réalisées à l'autoclave présentent des propriétés mécaniques inférieures à celles réalisées à la presse chauffante avec utilisation d'un poinçon. Ces deux procédés peuvent cependant être utilisés pour la fabrication de plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone.

Tableau 5-2 : Valeurs des taux de porosité et de fibres mesurées soit par microscopie optique, soit par dissolution chimique pour les différentes plaques PEEK/fibres de carbone

	<i>Imagerie optique</i>		<i>Dissolution chimique</i>	
	<i>Taux de porosité V_p (%)</i>	<i>Taux de fibres V_f (%)</i>	<i>Taux de porosité V_p (%)</i>	<i>Taux de fibres V_f (%)</i>
<i>Plaque PEEK/fibres de carbone réalisée sans poinçon</i>	$12,9 \pm 7,5$	—	$11,6 \pm 1,9$	$53,1 \pm 3,4$
<i>Plaque PEEK/fibres de carbone réalisée avec poinçon</i>	$2,8 \pm 1,1$	$58,3 \pm 8,2$	$1,9 \pm 1,3$	$55,4 \pm 0,8$
<i>Plaque PEEK/fibres de carbone réalisée à l'autoclave</i>	—	—	$2,8 \pm 0,6$	$59,0 \pm 2,0$
<i>Plaque PEEK/fibres de carbone réalisée à la « presse-clave »</i>	—	—	$1,6 \pm 1,2$	$57,1 \pm 1,9$

5.2.2 Caractérisation mécanique

Dans le cadre du projet INMAT, en partenariat avec Airbus France, travaillant sur un nouveau type de composite PEEK/fibres de carbone, nous avons été conduits à faire une campagne de caractérisation technique du matériau. C'est celle-ci que nous présentons ci-après. La préparation des éprouvettes pour les différents essais mécaniques est présentée en Annexe 3.

➤ *Essais de traction sens long*

Les essais de traction sens long ont été réalisés en suivant la norme EN 2561. Les éprouvettes testées, au nombre de cinq, ont pour dimensions 250 x 10 x 2 mm (L x l x e). La Figure 5-6 présente le montage expérimental pour les essais de traction.

La Figure 5-7 présente les courbes de contrainte/déformation obtenues sur le composite PEEK/fibres de carbone. L'éprouvette 1 est équipée de deux jauges d'extensométries (KYOWA) collées respectivement dans le sens long et dans le sens travers. Les trois autres éprouvettes (2 ; 3 et 4) sont équipées d'un extensomètre à contact pour mesurer les déformations dans le sens long et de jauges d'extensométries collées dans le sens travers.

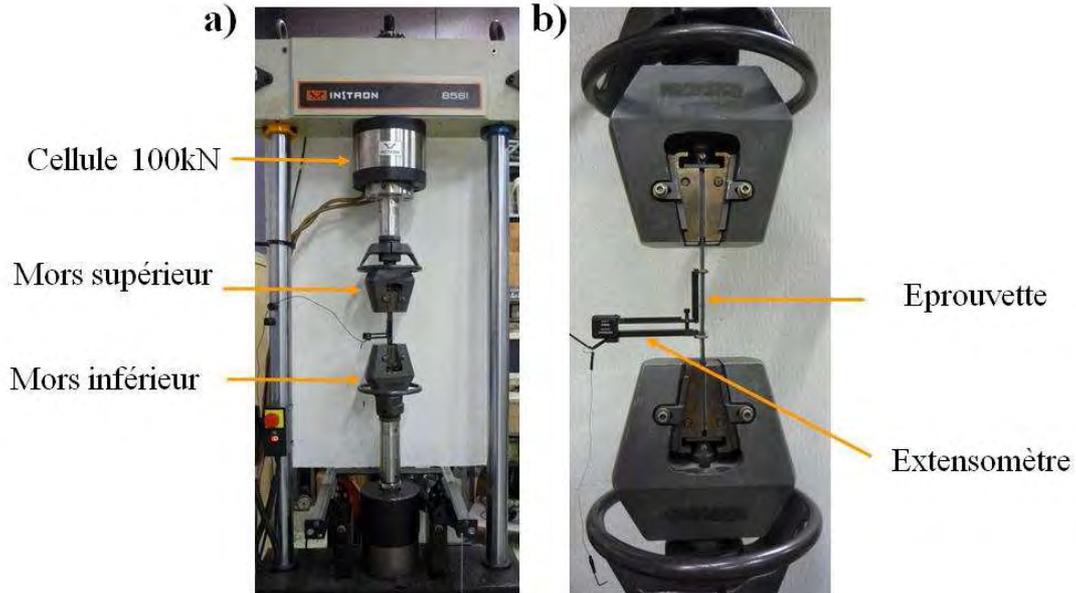


Figure 5-6: Montage expérimental pour les essais en traction sur le composite PEEK/fibres de carbone avec a) l'ensemble de la colonne et b) l'agrandissement sur l'éprouvette.

On peut remarquer (Figure 5-7) que l'éprouvette 1 présente une contrainte à la rupture beaucoup plus élevée (1600 MPa) que les trois autres éprouvettes (1200 MPa). En réalité, les valeurs de contrainte à la rupture sont similaires sur toutes les éprouvettes. Les différences constatées sur la Figure 5-7 pour les éprouvettes 2 ; 3 et 4 proviennent essentiellement du fait qu'elles sont équipées d'un extensomètre plutôt que de jauges d'extensométrie (comme pour l'éprouvette 1). En effet, de manière à protéger l'extensomètre lorsque l'éprouvette casse, l'essai est suspendu et l'extensomètre retiré, avant de relancer et de terminer l'essai. Les valeurs de contraintes à la rupture sont donc quand même enregistrées mais ne peuvent plus apparaître correctement en fonction de la déformation. C'est pourquoi la fin des essais n'est pas représentée sur la Figure 5-7 pour les éprouvettes 2 ; 3 et 4.

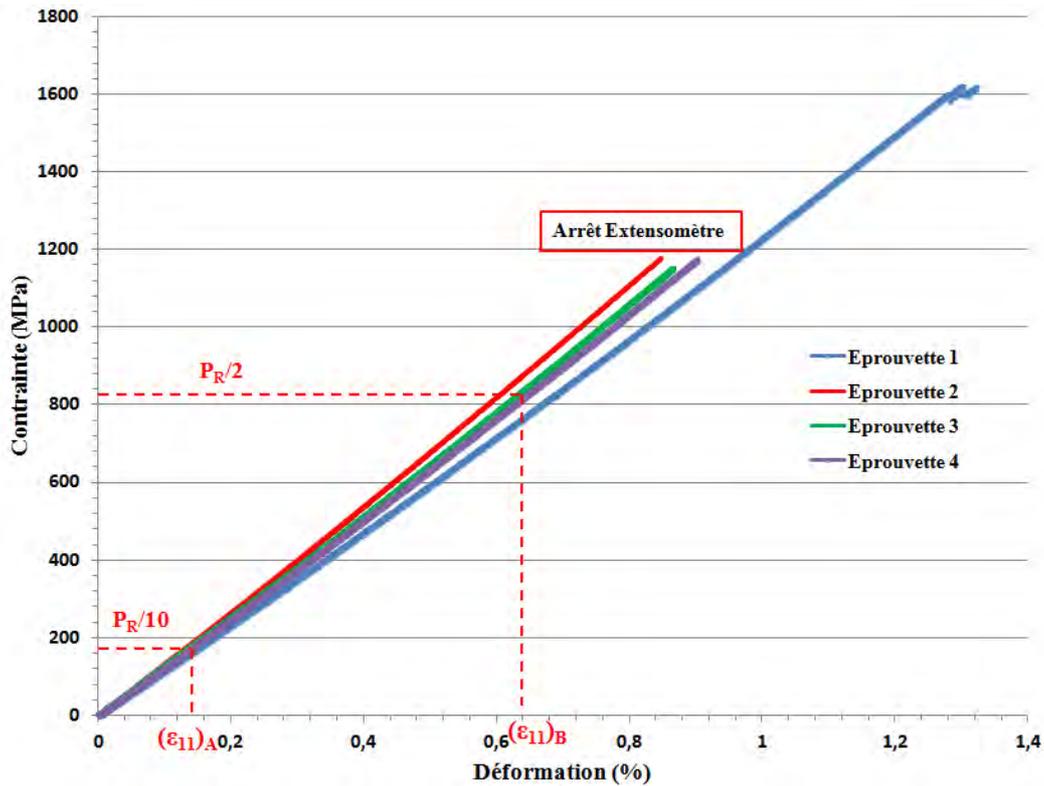


Figure 5-7 : Courbes de Contraintes/Déformation du composite PEEK/Fibres de carbone (sens long)

Les valeurs de contrainte maximales à la rupture ainsi que les valeurs de module d'Young (module sécant) sont présentées dans le Tableau 5-4 et sont calculées respectivement à partir des équations 5.1 et 5.2. De plus, le composite PEEK/fibres de carbone présente un coefficient de Poisson $\nu = 0,3$ défini par l'éq 5.3. Ce coefficient montre la rigidité apportée par les fibres de carbone dans le composite comparé au PEEK pur puisque celui-ci présente un coefficient de Poisson $\nu = 0,4$ (voir Chapitre 3 section 3.3.2).

$$\sigma_{11} = \frac{P_R}{b h} \quad \text{éq(5.1)}$$

Où : P_R est la force à la rupture (N) ou la contrainte à la rupture (MPa). b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur (mm).

$$E_{11} = \frac{0,4 P_R}{b h [(\varepsilon_{11})_B - (\varepsilon_{11})_A]} \quad \text{éq(5.2)}$$

Où : P_R , b et h sont les mêmes paramètres que pour l'équation 5.1. et $(\varepsilon_{11})_A$ et $(\varepsilon_{11})_B$ représentent la déformation relative parallèle à la direction des fibres correspondant respectivement à $P_R/10$ et $P_R/2$, soit des charges appliquées à des niveaux de 10% de contrainte à rupture et à 50% de contrainte à rupture.

$$\nu = \left| \frac{(\varepsilon_{22})_B - (\varepsilon_{22})_A}{(\varepsilon_{11})_B - (\varepsilon_{11})_A} \right| \quad \text{éq(5.3)}$$

Où : $(\varepsilon_{11})_A$ et $(\varepsilon_{11})_B$ représentent la déformation relative parallèle à la direction des fibres correspondant respectivement à $P_R/10$ et $P_R/2$. $(\varepsilon_{22})_A$ et $(\varepsilon_{22})_B$ représentent la déformation relative perpendiculaire à la direction des fibres correspondant respectivement à $P_R/10$ et $P_R/2$.

➤ *Essais de traction sens travers*

Les essais de traction sens travers ont été réalisés en suivant la norme EN 2562. Les éprouvettes testées, au nombre de cinq, ont pour dimensions 250 x 10 x 2 mm (L x l x e). Cette campagne d'essai a été réalisée sur deux plaques PEEK/fibres de carbone différentes. La première plaque a été conçue sous presse chauffante. La seconde plaque a été réalisée par cuisson autoclave. Le montage expérimental est le même que celui utilisé pour les essais de traction sens long (voir Figure 5-6). La Figure 5-8 présente les courbes de contrainte/déformation obtenues sur le composite PEEK/fibres de carbone pour la plaque réalisée à l'aide de la presse à plateaux chauffants.

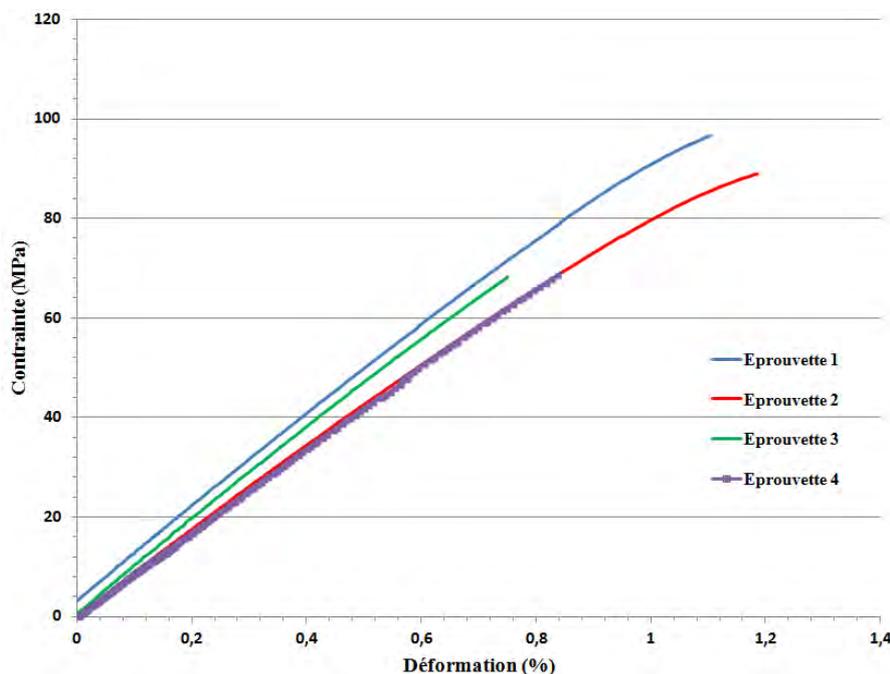


Figure 5-8 : Courbes de Contraintes/Déformation du composite PEEK/Fibres de carbone (sens travers) réalisé à la presse chauffante

Les valeurs de module d'Young ainsi que les valeurs de contrainte maximales à la rupture obtenues pour les deux types de fabrication sont également présentées dans le Tableau 5-4. Les valeurs de modules correspondent au module sécant. Ce module E_{22} est calculé à l'aide de l'équation 5.2 définie précédemment.

➤ *Essais en cisaillement*

La caractérisation mécanique en cisaillement s'effectue par un essai de traction sur cinq éprouvettes drapées à $\pm 45^\circ$ destinées à déterminer le module de cisaillement G_{It} et la contrainte maximale de cisaillement τ . La caractérisation mécanique en cisaillement des éprouvettes est réalisée suivant la norme Airbus AITM1-0002. Les éprouvettes ont pour dimensions 230 x 25 mm et sont munies de 4 talons en stratifié de verre époxyde de 50 x 25 mm. La Figure 5-9 présente le montage expérimental. Pour ces essais, des jauges d'extensométrie bidirectionnelles sont utilisées afin de mesurer les déformations dans le sens longitudinal et transversal.

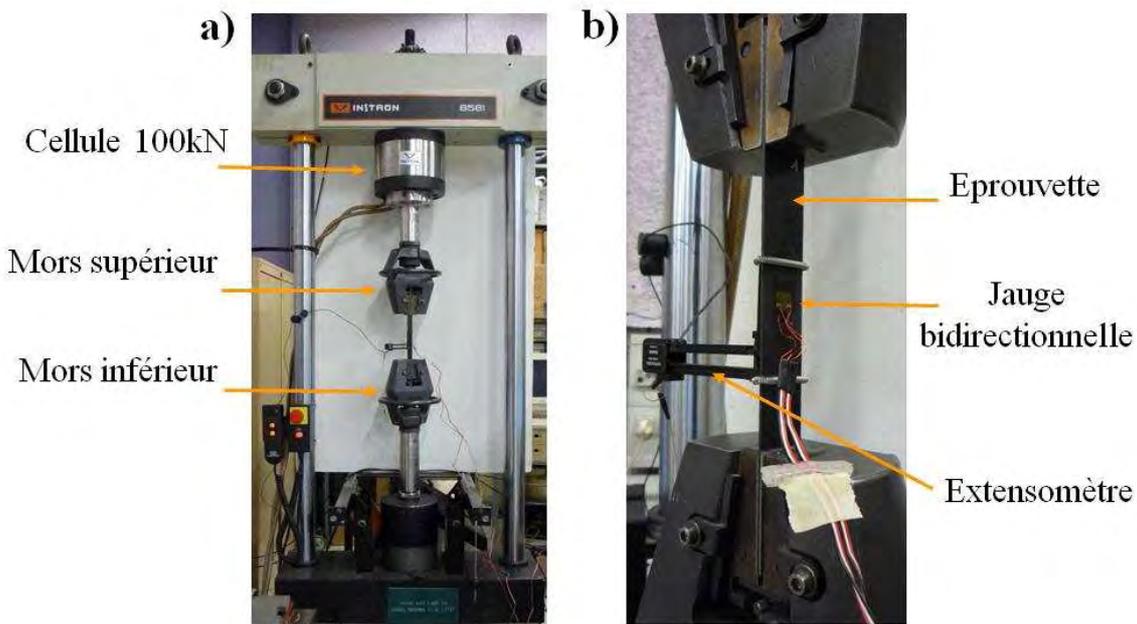


Figure 5-9 : Montage expérimental des essais de cisaillement avec a) l'ensemble de la colonne et b) agrandissement sur l'instrumentation de l'éprouvette

La Figure 5-10 présente les courbes enregistrées lors des essais de cisaillement. Les caractéristiques élastiques du matériau (modules de cisaillement) en traction sont calculées à partir de l'acquisition des données des essais. Les valeurs de modules sont données dans le

Tableau 5-4 et sont calculées sur la partie linéaire des courbes de déformations présentées sur la Figure 5-11 suivant l'équation 5.4. Les contraintes à rupture sont calculées d'après les charges à rupture enregistrées par la machine d'essai suivant l'équation 5.5.

$$G_{lt} = \frac{\Delta P}{2wt(\Delta\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_{90})} = \frac{\Delta\tau}{(\Delta\varepsilon_0 - \Delta\varepsilon_{90})} \quad \text{éq(5.4)}$$

Où : ΔP et $\Delta\tau$ sont respectivement la différence entre les charges et les contraintes appliquées à $(\varepsilon_0)_1 = 500 \mu\text{def}$ et $(\varepsilon_0)_2 = 2500 \mu\text{def}$. w et t sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (en mm). Enfin, $\Delta\varepsilon_0$ et $\Delta\varepsilon_{90}$ sont respectivement la différence de déformation longitudinale et transversale entre $(\varepsilon_0)_1$ et $(\varepsilon_0)_2 (= 2000 \mu\text{def})$ avec $\Delta\varepsilon_{90}$ négatif.

$$\tau = \frac{P_{max}}{2wt} \quad \text{éq(5.5)}$$

Où : P_{max} est la charge maximale appliquée pendant l'essai (en N) et w et t sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (en mm).

D'après la norme utilisée, deux vitesses d'essais doivent être employées lors de l'essai. Jusqu'à 2% de déformation longitudinale, une première rampe à 1 mm/min puis 10 mm/min jusqu'à rupture de l'éprouvette. Un extensomètre permet d'enregistrer les déformations longitudinales de l'éprouvette afin de contrôler le changement de vitesse de l'essai.

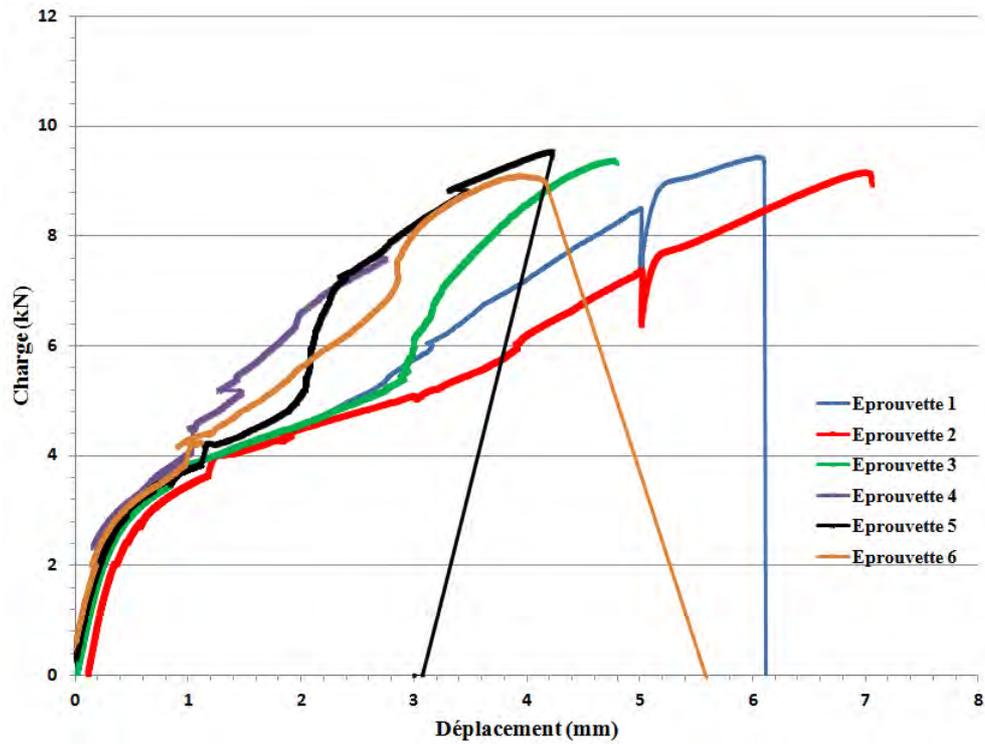


Figure 5-10 : Courbes charge/déplacement des essais de cisaillement sur le composite PEEK/fibres de carbone drapé à $\pm 45^\circ$.

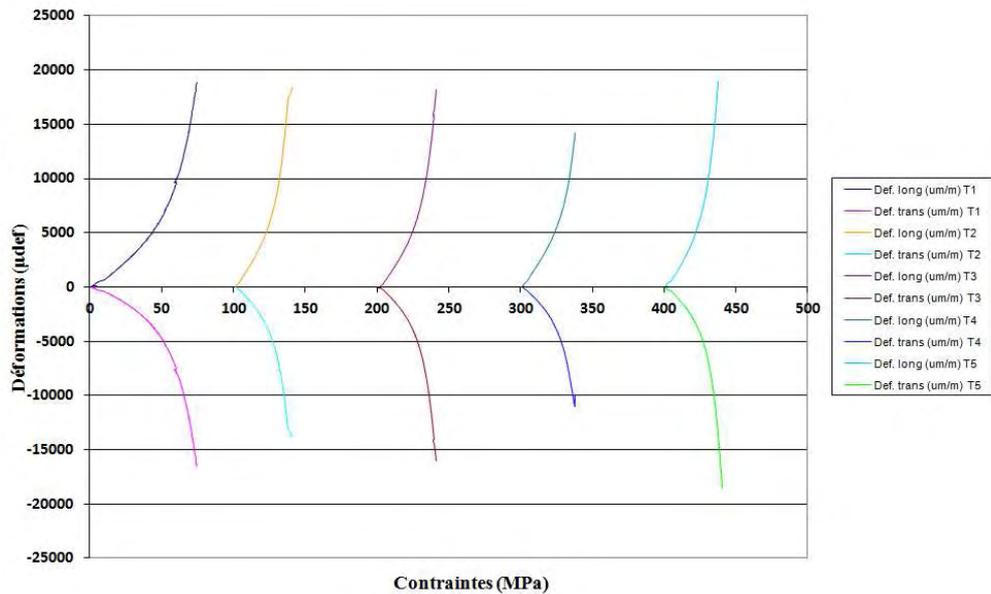


Figure 5-11 : Courbes de déformations enregistrées par les jauges d'extensométries pendant l'essai de cisaillement sur le composite PEEK/fibres de carbone

➤ *Essais de cisaillement interlaminaire (CIL)*

Des essais pour déterminer la résistance apparente au cisaillement interlaminaire τ (ou ILSS en anglais pour InterLaminar Shear Strength) ont été également réalisés. Les essais sont faits sur cinq échantillons rectangulaires de dimensions 20 x 10 x 2 mm (L x l x e). La Figure 5-12 présente le montage expérimental. La distance entre appuis est de 10 mm. Ces essais suivent la norme EN 2563.

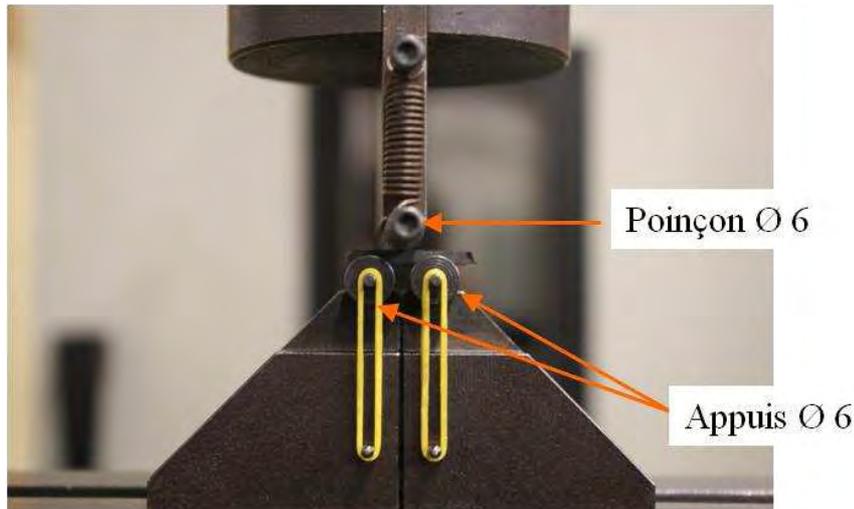


Figure 5-12 : Montage expérimental des essais d'ILSS sur le composite PEEK/fibres de carbone

La contrainte à la rupture τ est donnée par la relation décrite dans l'équation 5.6 :

$$\tau = \frac{3P_R}{4 b h} \quad \text{éq(5.6)}$$

Où : b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette exprimées en mm. τ est la résistance au cisaillement interlaminaire (en MPa), et P_R est la force maximale au moment de la première rupture (en N).

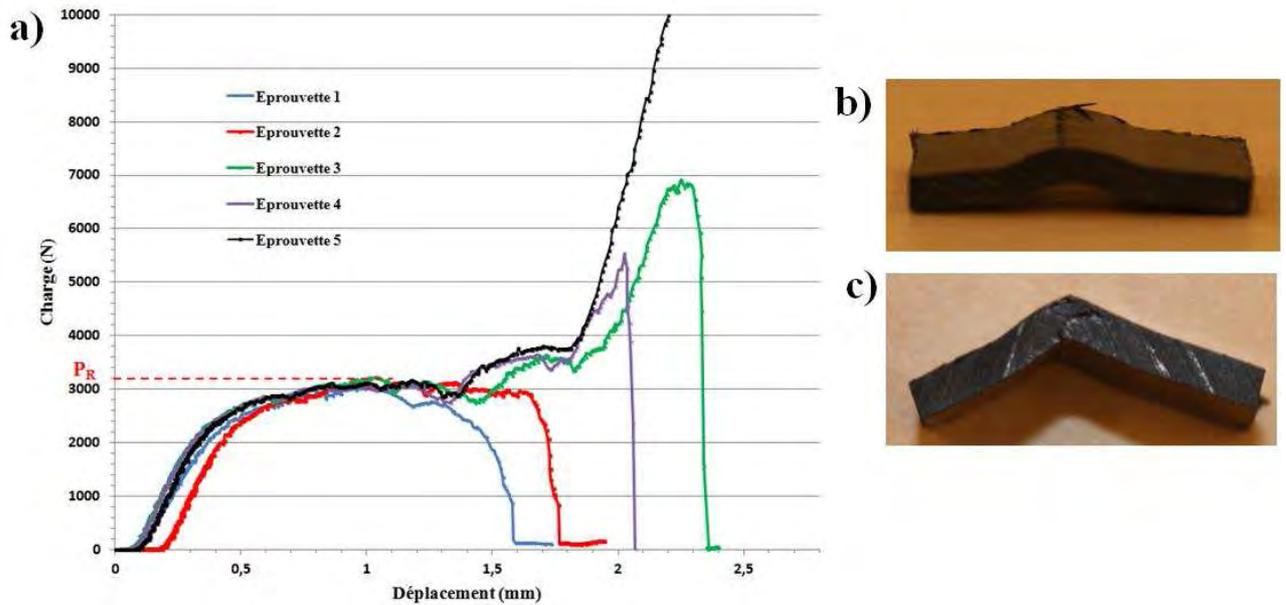


Figure 5-13 : a) Courbes des essais ILSS réalisés sur le composite PEEK/fibres de carbone ; b) photo d'une éprouvette qui casse en déformation plastique et c) photo d'une éprouvette qui casse en flexion.

Les résultats de ces essais sont présentés à la Figure 5-13. Pour tous les échantillons, P_R se situe aux alentours de 3100N. Cependant, les photos b) et c) de la Figure 5-13 montrent que les échantillons cassent soit en déformation plastique soit en flexion. L'allure des courbes pour les éprouvettes 1 ; 3 et 5 correspond justement à l'allure typique pour une déformation plastique. En effet, une fois la première rupture franchie, la charge peut augmenter sans pour autant engendrer de nouvelles ruptures (Figure 5-13b)). La norme spécifie que pour de telles ruptures, la valeur de τ obtenue avec l'éq 5.6 ne peut pas être assimilée à une véritable contrainte de cisaillement à rupture. Les valeurs de τ ont tout de même été calculées. Ces résultats sont présentés dans le Tableau 5-3. Ces valeurs sont tout à fait comparables à celles données dans les travaux de A. Lystrup [5], qui trouve en moyenne une contrainte de cisaillement à rupture de 118,5 MPa pour le composite AS4/PEEK avec un taux de fibres $V_f = 59,5\%$ donc proche du notre (55,4%) (voir Tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Valeurs de P_R et obtenues par les essais d'ILSS

<i>Eprouvettes</i>	P_R (N)	τ (MPa)
1	3044,7	114,2
2	3139,9	117,7
3	3222,5	120,8
4	3074,2	115,3
5	3177,8	119,2
Moyenne	3131,8	117,4
Ecart-type	72,9	2,7
[5]		118,5 ± 2,5

➤ *Essais de flexion 3 points*

Les essais de flexion, suivent la norme EN 2562. Les éprouvettes testées ont pour dimensions 100 x 10 x 2 mm (L x l x e). La Figure 5-14 présente le montage expérimental, alors que la Figure 5-15 représente les courbes force, déplacement obtenues lors des essais. Ces essais permettent respectivement de déterminer la contrainte de flexion à la rupture σ_R et le module de flexion E_{fl} d'après les équations 5.7 et 5.8.

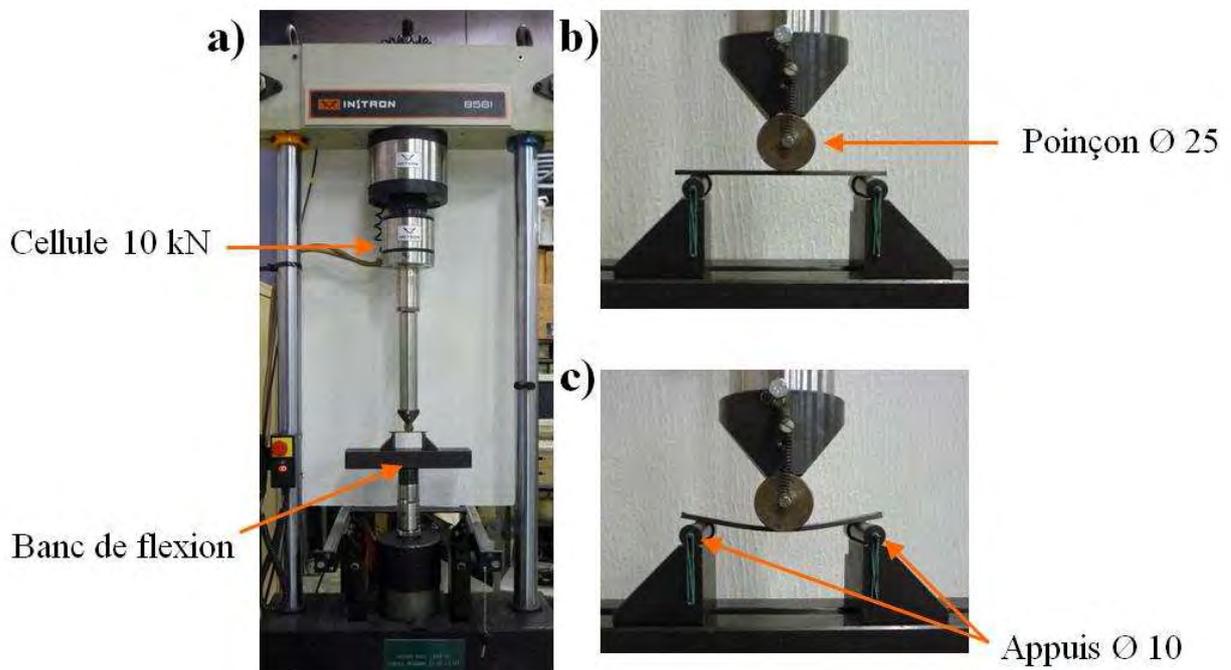


Figure 5-14 : Photos du montage expérimental avec a) la vue d'ensemble du banc de flexion; b) agrandissement sur la zone flexion 3 points et c) photo pendant l'essai

$$\sigma = \frac{3 P_R l_v}{2 b h^2} \quad \text{éq(5.7)}$$

Où : P_R est la force maximale à rupture (en N), l_v est la distance entre appuis (en mm) et b et h sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette (en mm).

$$E_{fl} = \frac{P_R l_v^3}{10 b h^3 (f_2 - f_1)} \quad \text{éq(5.8)}$$

Où : P_R , b , h et l_v représentent les mêmes caractéristiques que l'équation 5.6. Et f_1 et f_2 sont respectivement la flèche correspondant à $P_R/10$ et $P_R/2$ (en mm). La flèche correspond à la distance parcourue pendant l'essai par un point de la face inférieure ou supérieure de l'éprouvette, au milieu de sa portée mesurée à partir de sa position initiale.

Les valeurs de module ainsi que les contraintes de rupture de ces essais sont présentés dans le Tableau 5-4 récapitulatif. Ces essais présentent une bonne reproductibilité avec une contrainte à la rupture égale à 1800 MPa.

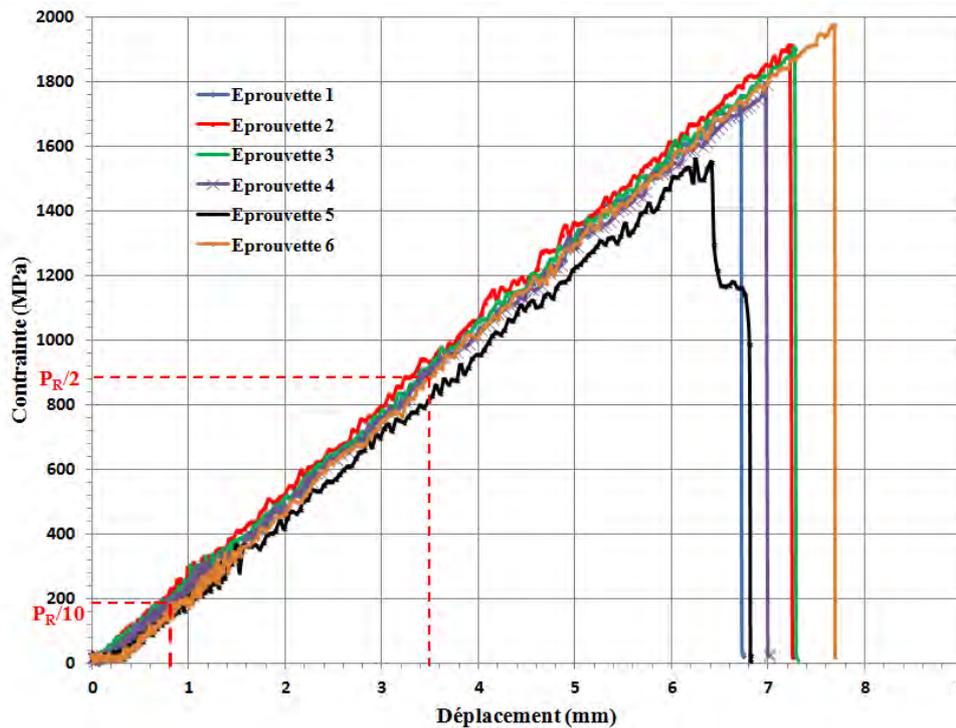


Figure 5-15 : Courbes obtenues pour les essais de flexion 3 points sur le composite PEEK/Fibres de carbone

➤ **Essais de compression**

Les essais de compression réalisés au sein de l'ICA suivent la norme EN 2850. Les cinq éprouvettes testées ont pour dimensions 80 x 12,5 x 2 (L x l x e) et sont munies de talons verre/époxyde. La Figure 5-16 présente le montage expérimental de ces essais.

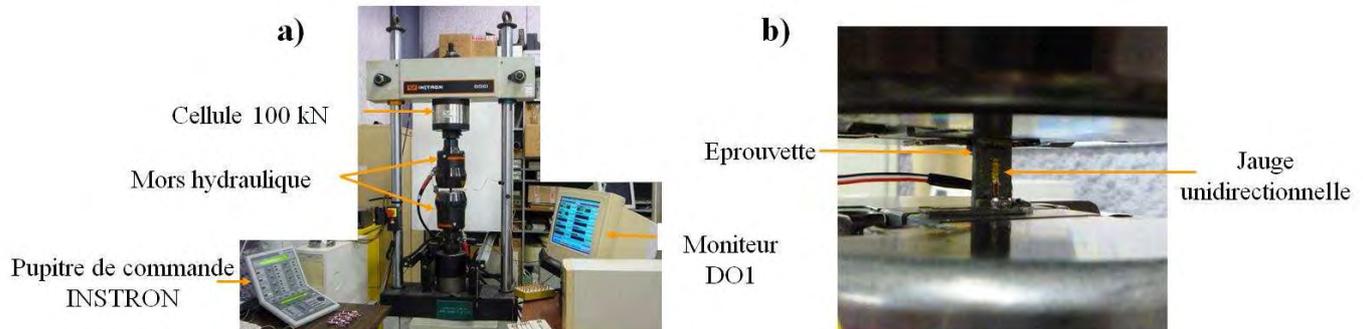


Figure 5-16 : Photos a) du montage expérimental et b) agrandissement sur la zone instrumentée de l'éprouvette

Les éprouvettes sont instrumentées d'une jauge d'extensométrie unidirectionnelle destinée à mesurer les déformations dans le sens longitudinal des fibres et parallèles à la direction de sollicitation (voir Figure 5-16b)).

La Figure 5-17 présente les courbes de contraintes/déplacement obtenues lors de ces essais dans le sens des fibres de carbone. Les valeurs de contraintes à rupture σ_{11} et de modules d'Young E_{11} sont respectivement obtenues en utilisant les équations 5.1 et 5.2 décrites précédemment.

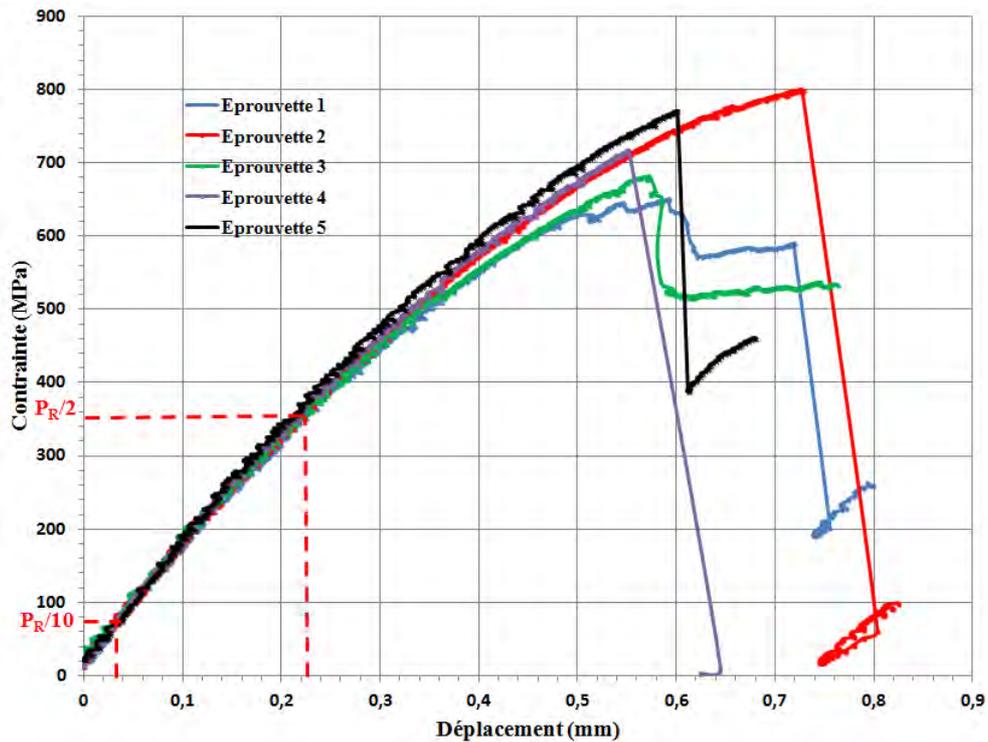


Figure 5-17 : Courbes obtenues lors des essais de compression sur le composite PEEK/Fibres de carbone

Les valeurs de contraintes et de modules obtenues lors de ces essais sont présentées dans le Tableau 5-4.

➤ *Bilan des essais mécaniques*

Le Tableau 5-4 dresse le bilan de tous les essais mécaniques réalisés sur le composite PEEK/fibres de carbone de Toho-Tenax. La première constatation est qu'il existe des différences du point de vue mécanique entre les plaques PEEK/fibres de carbone fabriquées à la presse chauffante et à l'autoclave. En effet, les valeurs de contraintes à rupture pour les essais de traction sens travers σ_{22} passent du simple au double entre les deux procédés de fabrication. Si l'on se réfère aux valeurs de la littérature, la contrainte à rupture de la plaque issue de la presse chauffante est plus proche ($\sigma_{22} [6, 7] \approx 80$ MPa). Les valeurs de module issues de la littérature [6, 7] donnent un module $E_{11} \approx 140000$ MPa pour le composite AS4/PEEK ($V_f = 60\%$). Là encore, cette valeur est plus proche du module trouvé pour la plaque conçue à la presse ($E_{11} = 136938 \pm 11647$ MPa).

Tableau 5-4 : Récapitulatif des valeurs des différentes propriétés mécaniques du composite PEEK/Fibres de carbone

Procédé de fabrication	Stratification	Type d'essais	P_R (N)	Modules (MPa)	Contraintes à rupture (MPa)	V_f (%)	
Presse à plateaux chauffants	[0] ₁₆	Traction	36164 ± 2784	$E_{11} = 136938 \pm 11647$	$\sigma_{11} = 1715 \pm 100$	55,4	
		[6]	—	$E_{11} = 124000$	$\sigma_{11} = 1500$	61	
		[7]	—	$E_{11} = 143463$	$\sigma_{11} = 1600$	60	
	[90] ₁₆	[8]	—	$E_{11} = 138000$	$\sigma_{11} = 2070$	60	
		Traction	1766 ± 312	$E_{22} = 8819,5 \pm 622,0$	$\sigma_{22} = 87,8 \pm 13,3$	55,4	
		[6]	—	$E_{22} = 9370 \pm 427$	$\sigma_{22} = 38,9 \pm 7,2$	—	
	Autoclave	[90] ₁₆	[7]	—	$E_{22} = 8400$	$\sigma_{22} = 75$	61
			[8]	—	$E_{22} = 9417$	$\sigma_{22} = 81$	60
			[8]	—	$E_{22} = 10300$	$\sigma_{22} = 86$	60
		[±45] _{2s}	Cisaillement	9338 ± 184	$G_{lt} = 2060 \pm 409$	$\tau = 158,8 \pm 11,5$	—
			[6]	8160	$G_{lt} = 15000$	$\tau = 130$	61
			[7]	—	$G_{lt} = 5794$	$\tau = 164,5$	60
[0] ₁₆	[8]	—	$G_{lt} = 5700$	$\tau = 186$	60		
	Flexion	800 ± 105	$E_{fl} = 130948 \pm 6795$	$\sigma_{fl} = 1816 \pm 150$	59		
	[8]	—	$E_{fl} = 124000$	$\sigma_{fl} = 2000$	60		
[0] ₁₆	Compression	20905 ± 1588	$E_{11} = 117862 \pm 15263$	$\sigma_{11} = 723,7 \pm 58,5$	59		
	[8]	—	$E_{11} = 124000$	$\sigma_{11} = 1360$	60		

D'après les résultats du Tableau 5-4, toutes nos valeurs d'essais pour le composite PEEK/HTS40 ont des valeurs proches de celles trouvées dans la littérature [6-8]. Les deux procédés de fabrication (presse et autoclave) sont donc adaptés à notre étude.

5.2.3 Caractérisation électrique

Afin de pouvoir faire ultérieurement une comparaison avec les différents composites PEEK/fibres de carbone/NTC, il apparaît nécessaire de caractériser convenablement, du point de vue de la conductivité électrique, le composite PEEK/fibres de carbone. Des essais de SDD et des essais en courant continu ont donc été réalisés.

➤ Mesures SDD

Les mesures de SDD réalisées sur le composite PEEK/fibres de carbone ont permis de déterminer la conductivité électrique dans l'épaisseur de ce composite. Ces essais sont effectués à température ambiante à des fréquences allant de 1.10^{-2} à 1.10^6 Hz. La Figure 5-18

présente le comportement de la partie réelle σ' de la conductivité complexe en fonction des fréquences appliquées. Cette courbe montre une conductivité σ' indépendante de la fréquence (cas des matériaux conducteurs) et affiche une valeur $\sigma' = 75 \text{ S/m}$.

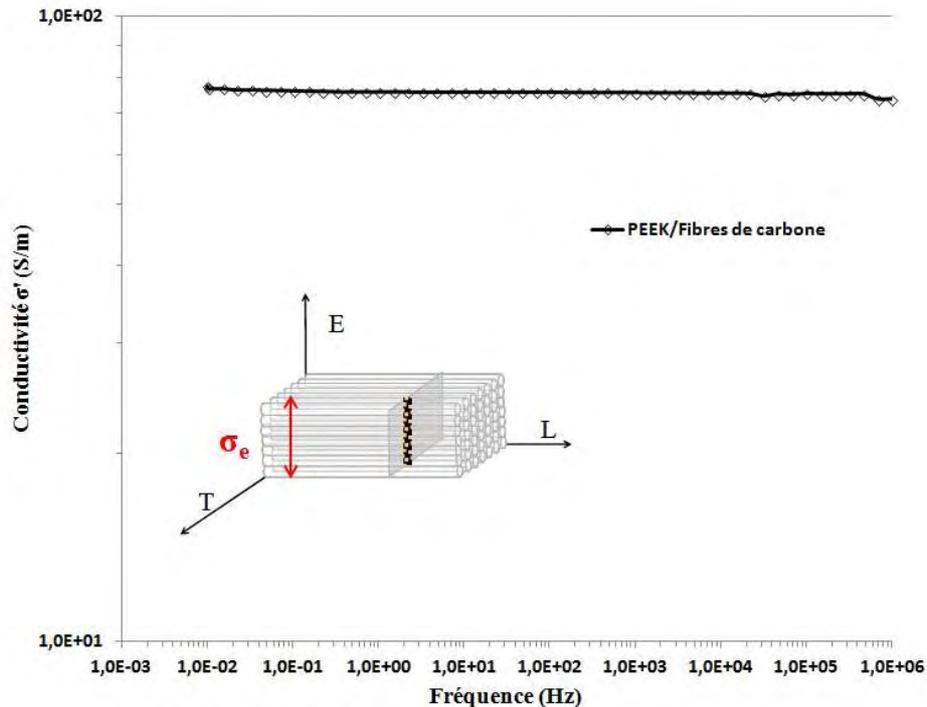


Figure 5-18: Courbe obtenue par SDD sur le composite PEEK/fibres de carbone dans l'épaisseur

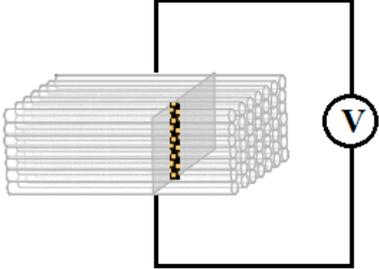
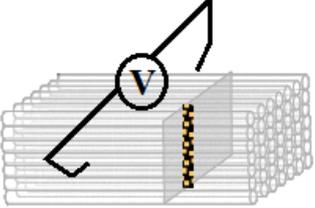
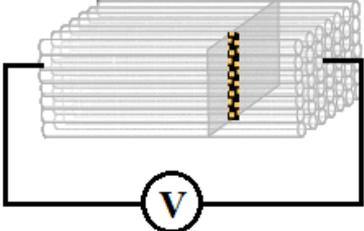
Afin de corréliser ces résultats de conductivités, des mesures en courant continu sont réalisées dans les trois directions du composite PEEK/fibres de carbone.

➤ Mesures DC

Les mesures de conductivité réalisées au sein de l'ICA sont effectuées à l'aide d'une source de courant continu. On effectue un balayage de courant de 100 mA à 200 mA sur des plaques de PEEK/fibres de carbone à température ambiante. L'échantillon est légèrement poncé afin d'enlever la couche de résine isolante. De la laque d'argent est ensuite déposée sur les faces dont la conductivité est mesurée. Pour chaque direction trois échantillons sont testés. Les résultats sont présentés dans le Tableau 5-5. Ces résultats confirment ce qui avait été énoncé dans le contexte industriel, c'est-à-dire, que le composite PEEK/fibres de carbone présente une anisotropie du point de vue de la conductivité électrique. En effet, le composite présente la meilleure conductivité électrique dans le sens long des fibres de carbone. Ce résultat est tout à fait logique puisque le courant est conduit tout au long de la fibre sans discontinuité. Cette conductivité chute de près de 98% (perte de plus de deux décades) dans le sens

transverse aux fibres. En effet, le courant doit dans ce cas traverser toute la largeur des fibres et il peut y avoir des zones où les fibres de carbone sont séparées par la matrice PEEK qui constitue une interface isolante. Enfin, cette conductivité diminue de près de 80% dans l'épaisseur du composite. Dans ce cas, la conductivité n'est assurée que par les contacts entre les différentes fibres dans l'épaisseur du composite. C'est précisément sur cet aspect que l'ajout des NTC dans la matrice PEEK doit permettre d'obtenir des meilleures conductivités dans ces deux directions.

Tableau 5-5 : Mesures de conductivité dans les différentes directions du composite PEEK/fibres de carbone

<i>Sens de la mesure</i>	<i>Géométrie (mm)</i>	<i>Conductivité σ' (S/m)</i>
	<i>Plaque (10 x 10 x 2)</i>	$6,0 \pm 1,4$
	<i>Plaque (10 x 10 x 2)</i>	$26,1 \pm 0,4$
	<i>Plaque (10 x 10 x 2)</i>	$1409,3 \pm 137,4$

5.3 Composite PEEK/fibres de carbone/NTC

Comme nous l'avons déjà expliqué dans le Chapitre 3, du fait du retrait des deux partenaires industriels du projet INMAT, deux solutions de repli ont été mise en place : un composite à structure « sandwich », et l'imprégnation d'un tissu UD sec par des films de PEEK/NTC.

5.3.1 Composite « Sandwich »

Le composite « sandwich » développé dans le cadre de notre étude consiste à alterner un pli de prepreg PEEK/fibres de carbone avec un film de PEEK/NTC. De manière à pouvoir comparer les propriétés mécaniques avec le composite PEEK/fibres de carbone, un empilement de 15 plis au total est prévu soit 8 plis de prepreg PEEK/fibres de carbone et 7 films de PEEK/NTC. Le but de cet empilement est d'arriver à faire diffuser les NTC jusqu'au pli de prepreg PEEK/fibres de carbone afin de créer un réseau percolant du point de vue de la conductivité électrique. La Figure 5-19 présente un cliché MEB détaillant la structure de ce composite « sandwich ».

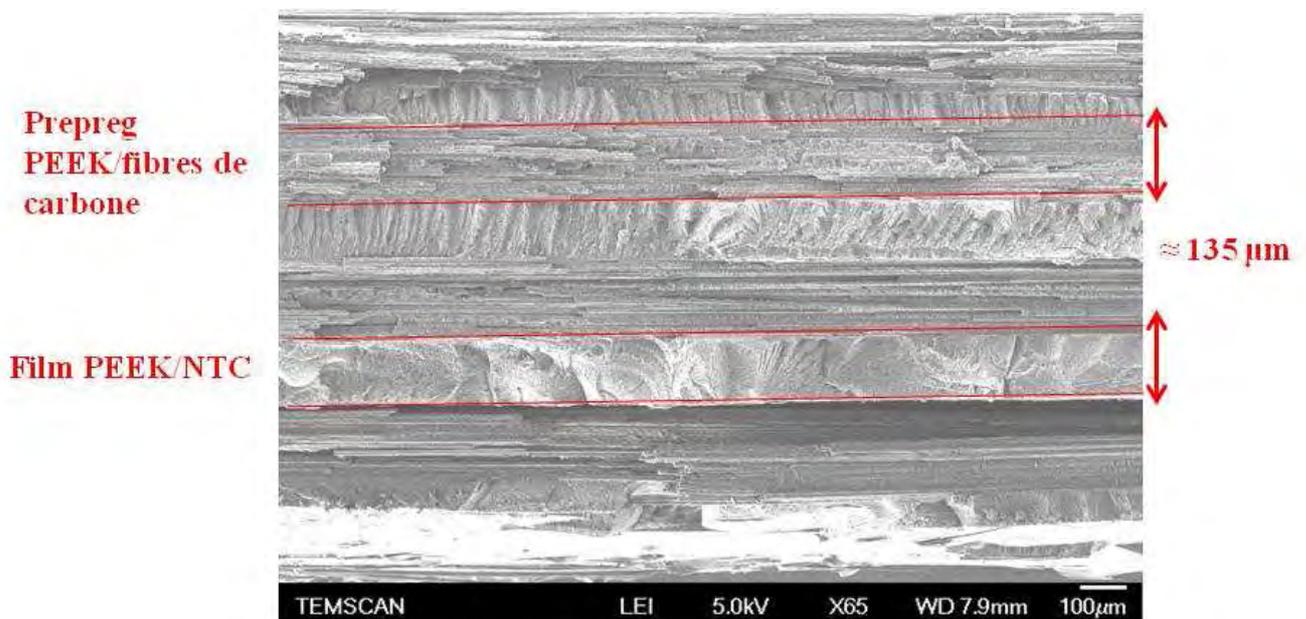


Figure 5-19 : Cliché MEB montrant la structure du composite « sandwich » PEEK/fibres de carbone/NTC
Imprégnation fibres sèches

➤ *Essais préliminaires (composite première génération)*

Lors de ces premiers essais, des plaques composites de dimensions 100 x 100 (mm) ont été réalisées. Ces plaques sont constituées de 15 plis, 8 plis de prepreg PEEK/fibres de carbone et 7 films de PEEK/NTC. Les films de PEEK/NTC utilisés lors de ces essais préliminaires sont issus d'un masterbatch dilué à 2 et 8 wt% en NTC de la société LABTECH. Cette mise en œuvre s'avère particulièrement difficile à maîtriser. En effet, comme en témoigne la Figure 5-20, les films de PEEK/NTC, constitués à 98 ou 92 wt% de polymère, engendrent un débordement de matière et des plis hors du moule, dû au surplus de matrice dans le composite. Dans ces conditions, il n'est pas possible d'obtenir un composite convenable, que ce soit du

point de vue de l'épaisseur ou des caractéristiques mécaniques et électriques (trop de perte de matière). Ce problème est récurrent quelle que soit la pression imposée sur le moule (de 0 à 6 bars).



Figure 5-20 : Composite sandwich PEEK/fibres de carbone/NTC 3%wt avec surplus de résine

Il faut donc trouver une nouvelle piste de travail. Dans un premier temps, il apparaît logique et simple de diminuer la dimension des films de PEEK/NTC afin que ceux-ci s'étalent correctement sur le pli de prepreg lors de la mise en œuvre et la mise sous pression.

➤ **Optimisation de la fabrication (composite seconde génération)**

❖ *Premier essai*

Dans un souci d'économie de matière, et de manière à mieux comprendre ce qu'il se passe au sein de ce composite « sandwich », il a été décidé d'effectuer des tests sur un seul pli de prepreg PEEK/fibres de carbone et un seul film de PEEK/NTC. Un pli de 100x100 mm² est disposé dans le moule en INVAR sur lequel on vient poser en son centre un film carré de 40x40 mm² de PEEK/NTC comme le montre la Figure 5-21a). Une pression de 1 bar est appliquée dans un premier temps de manière à éviter le débordement de résine. La température de mise en œuvre ainsi que les vitesses de chauffe restent les mêmes que pour le cycle habituel de conception du composite PEEK/ fibres de carbone (380°C). Le cycle fini, les plis sont démoulés et observés. La première constatation est que le film de PEEK/NTC s'est étalé sur le pli de prepreg le long des fibres de carbone comme le montre la Figure

5-21b). Ainsi, le film PEEK/NTC a correctement imprégné le pli de prepreg suivant la longueur des fibres mais pas dans le sens transverse aux fibres.

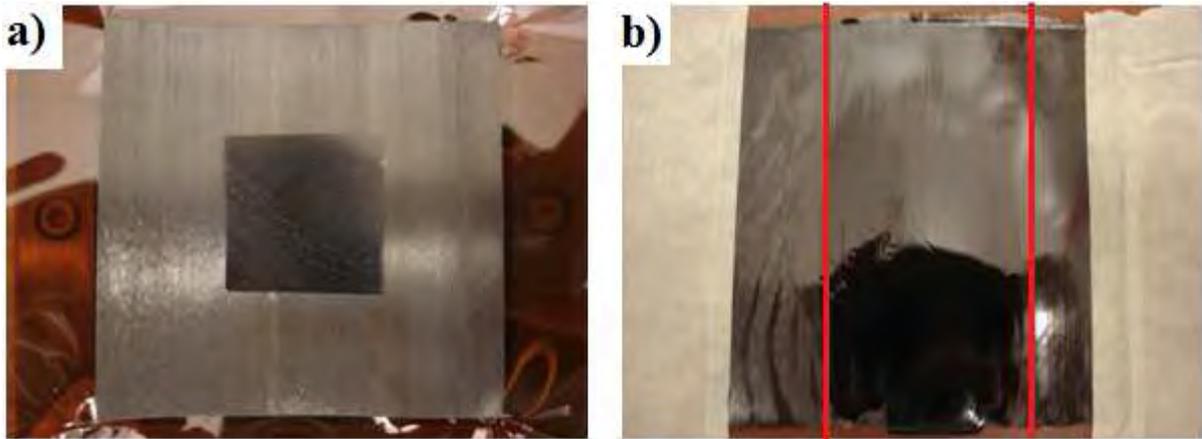


Figure 5-21 : Pli de prepreg avec film PEEK/NTC chargé à 2 wt% a) avant la mise en œuvre ; b) après la mise en œuvre

❖ *Second essai*

De manière à résoudre ce problème d'écoulement de polymère, les dimensions des films PEEK/NTC sont réduites. Ainsi, le film PEEK/NTC devient une bandelette de 40 x 100 mm². Celle-ci est disposée au centre du pli de prepreg perpendiculairement aux fibres de carbone comme en atteste la Figure 5-22a). Les conditions de mise en œuvre sont conservées à savoir, une pression de 1 bar et une température de 380°C. Ce second essai s'avère concluant au niveau de l'imprégnation du pli de prepreg par le film PEEK/NTC comme le montre la Figure 5-22b). En effet, mis à part une petite zone où le film de PEEK/NTC n'a pas bien imprégné le pli de prepreg (voir Figure 5-22b) et c)) le reste du film s'est correctement étalé sur l'ensemble du pli de prepreg PEEK/fibres de carbone.

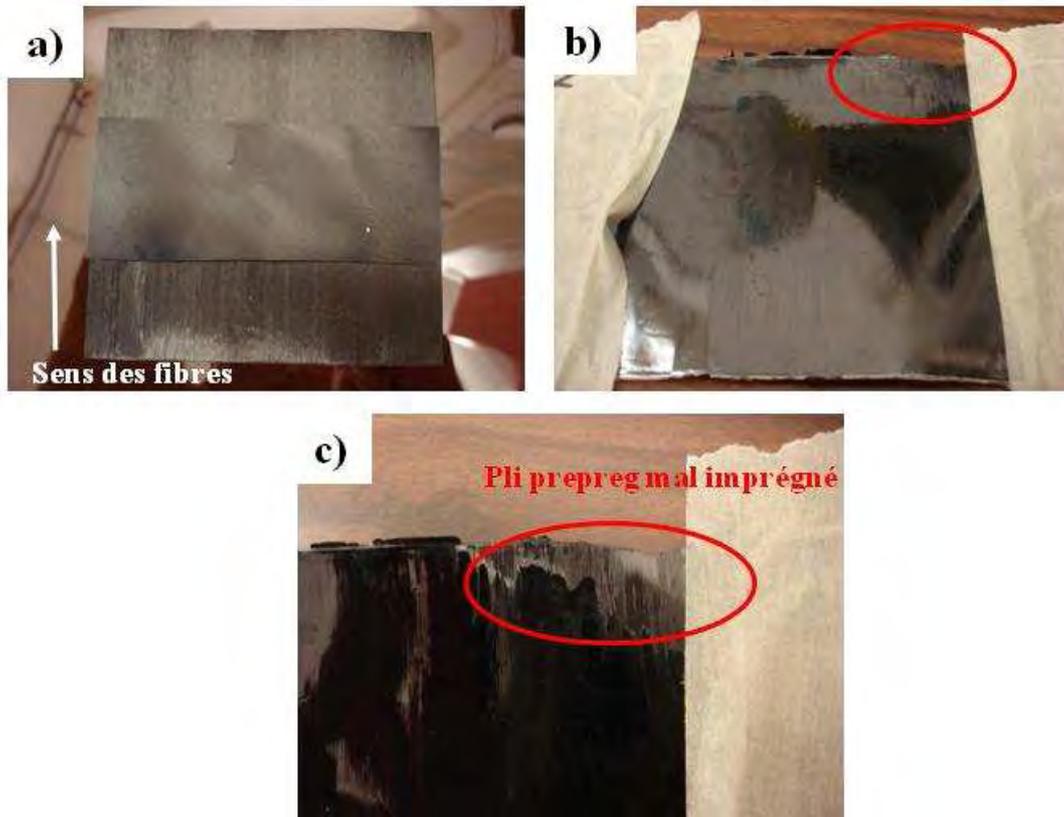


Figure 5-22 : Pli de prepreg PEEK/carbone et film PEEK/NTC de 40x100 mm² a) avant mise en œuvre ;b) après mise en œuvre ;et c) zoom de la partie mal imprégnée

❖ *Troisième essai*

Maintenant que l'on obtient une bonne imprégnation du pli de prepreg par le film PEEK/NTC, il est important de revenir à une échelle plus macroscopique du problème. En effet, dans des conditions réelles de mise en œuvre, et à partir du moment où l'on aura plusieurs plis de prepreg, il va falloir augmenter la pression. Le cycle classique pour ce type de composite et qui donne un bon taux de porosité < 2% exige une pression de 2 bars en chauffe et 6 bars à partir du palier de température. Cet essai consiste donc à réaliser la même chose mais sous une pression beaucoup plus importante. Pour éviter un risque de débordement de matière hors du moule, il est décidé de repartir sur un échantillon de film de 40x40 mm². En effet, le transport de matière du film se faisant le long des fibres (sans doute par capillarité), il est important de regarder si l'augmentation de pression ne va pas engendrer un surplus de matrice au bout du pli. Finalement, comme le montre la Figure 5-23, la même observation que le premier essai est constatée. En effet, on a encore une fois un étalement du film PEEK/NTC le long des fibres de carbone mais pas dans le sens transverse. L'augmentation de pression ne

suffit donc pas à annihiler ce phénomène. De plus, la perte de matière liée à cette augmentation de pression est légèrement plus importante que dans le premier essai mais ne porte pas à conséquence étant donné que ce n'est que du PEEK/NTC qui s'écoule, et non le pli de prepreg avec les fibres de carbone.



Figure 5-23 : pli de prepreg et film PEEK/NTC 40x40 mm² après mise en œuvre sous 6 bars

❖ Quatrième essai

Ce quatrième essai est conduit par précaution de manière à évaluer plusieurs risques, sans perdre trop de matière avant de se lancer dans la fabrication d'une plaque de composite sandwich de 16 plis. En effet, il est important de comprendre comment se comporte le film de PEEK/NTC lorsqu'il est placé entre deux plis de prepreg PEEK/carbone. Ainsi, on peut supposer que le phénomène d'écoulement du film par capillarité le long des fibres va s'accroître étant donné qu'il y en a des deux côtés. Il est donc important de s'assurer d'une imprégnation correcte des fibres sans pour autant avoir trop de perte de matière. Cet essai s'effectue donc avec une bandelette de PEEK/NTC de 40x100 mm² et à une pression de 6 bars.

Lors de ce quatrième essai, le surplus de matière est plus important que dans les cas précédents. En effet, ce débordement de matière s'est effectué sur le côté de la plaque avec, en plus du PEEK/NTC, la présence de fibres de carbone, comme le montre la Figure 5-24. Ceci

est plus problématique car le but de ces essais est justement d'éviter de perdre de la matière au niveau du pli de prepreg PEEK/fibres de carbone.

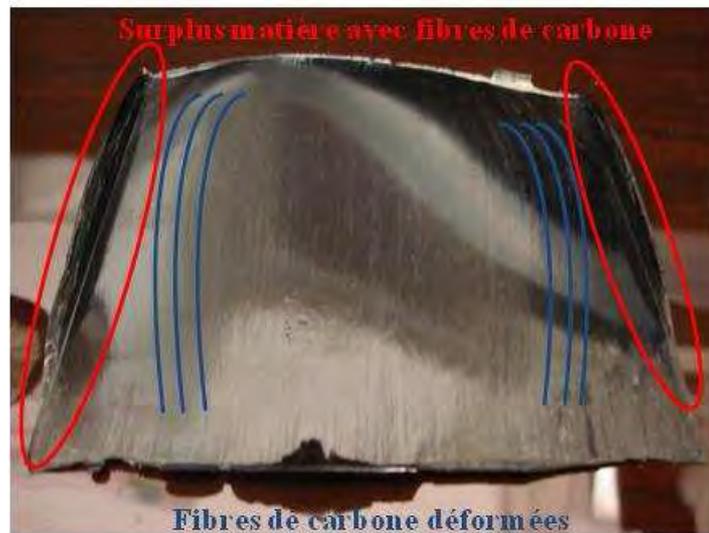


Figure 5-24 : Composite PEEK/fibres de carbone avec film PEEK/NTC(3%wt) de 40x100 mm²

Cet essai met en valeur le fait que les fibres de carbone s'écartent et changent de direction. Ceci est dû à l'écoulement du film PEEK/NTC qui entraîne avec lui les fibres de carbone. Ainsi, il n'y a qu'au centre de la plaque que ce phénomène n'est pas constaté.

➤ *Caractérisation électrique*

Au vu de ces différents essais, il apparaît que la conception de composite « sandwich » n'est pas la mieux adaptée pour la problématique du projet INMAT. En effet, les problèmes liés à la réalisation de tels composites sont nombreux : perte de matière, hétérogénéité de l'épaisseur, perte de l'orientation des fibres de carbone. Cependant, des plaques « sandwich » de PEEK/fibres de carbone/NTC ont tout de même été réalisées afin de comparer les valeurs de conductivité électrique par rapport au composite PEEK/fibres de carbone. Ces plaques comportent donc 8 plis de prepreg PEEK/fibres de carbone et 7 films de PEEK/NTC chargés à 2 et 8 wt% en NTC. Les mesures de conductivités électriques ont été réalisées par mesures SDD, sur des échantillons de dimensions 20 x 20 x 2 mm (L x l x e). La Figure 5-25 présente les résultats de conductivités électriques obtenus.

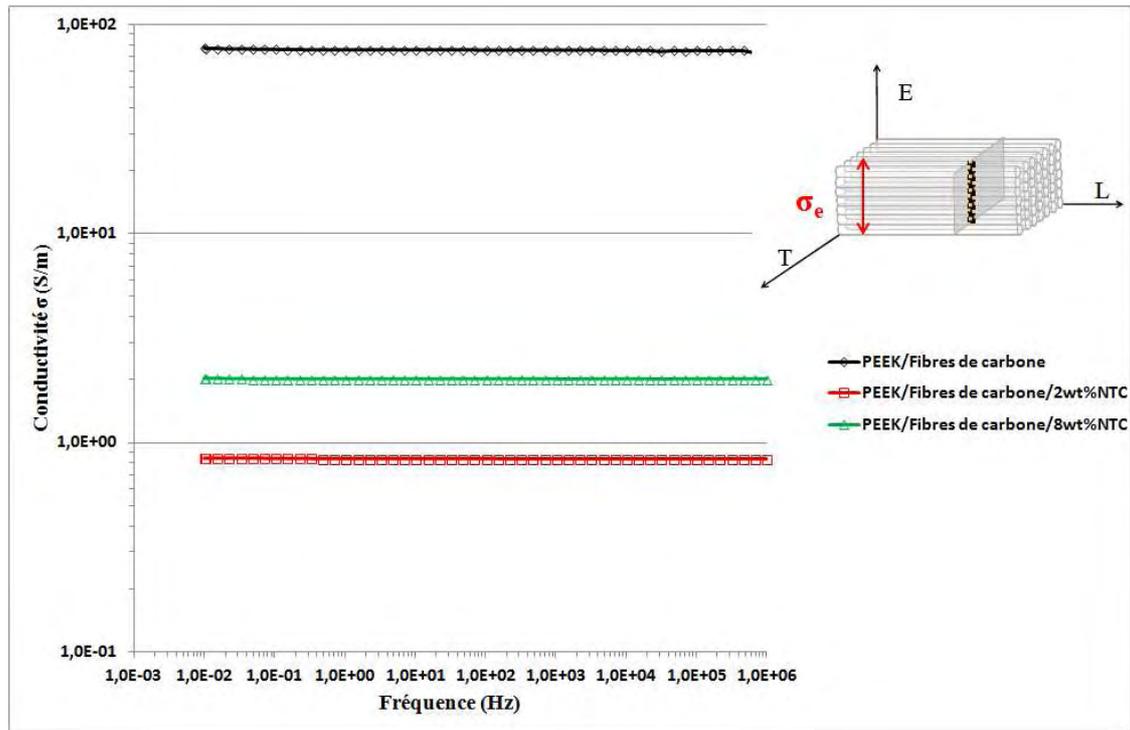


Figure 5-25 : Courbes de conductivités électriques obtenues par SDD sur les composites PEEK/fibres de carbone et PEEK/fibres de carbone/NTC (chargé à 2 et 8 wt%)

Force est de constater que le composite PEEK/fibres de carbone présente une meilleure conductivité électrique que les composites PEEK/fibres de carbone/NTC. En effet, un décalage de presque deux décades sépare les deux types de composites. Le composite PEEK/fibres de carbone présente ainsi une conductivité $\sigma = 75$ S/m contre des conductivités égales à 0,8 S/m et 2 S/m pour les composites PEEK/fibres de carbone/NTC chargés respectivement à 2 et 8 wt%. Cette baisse de conductivité des composites « sandwich » par rapport au composite initial PEEK/fibres de carbone peut s'expliquer par une interface entre les plis de prepreg PEEK/fibres de carbone créée par la présence des films de PEEK/NTC. En effet, comme l'illustre la Figure 5-19 cette interface représente $\approx 135 \mu\text{m}$ où seuls les NTC permettent la conduction du courant.

Ces résultats de conductivité électrique permettent de confirmer la nécessité de trouver un autre moyen de conception du composite PEEK/fibres de carbone/NTC. En effet, ce composite « sandwich » se révèle trop compliqué à mettre en œuvre, pour des résultats de conductivité électrique inférieurs au composite initial PEEK/fibres de carbone.

5.3.2 Imprégnation tissu sec

Une solution alternative au composite « sandwich » est d'essayer d'imprégner à l'aide de films de PEEK/NTC un tissu UD sec de fibres de carbone. Pour essayer de déterminer si cette solution est viable et industrialisable un essai de « film stacking » a été réalisé. Cette technique de production de composite consiste à empiler, à la manière d'un composite « sandwich », des plis de fibres de carbone sèches avec des films de PEEK/NTC. Cette méthode est largement employé dans le cas des composites à matrice thermoplastiques, et de nombreux travaux y font référence dans la littérature [9, 10]. Un premier essai a été réalisé en utilisant le procédé de « presse-clave ». Cette première plaque de dimensions 100 x 100 (mm) est composée de 8 films de PEEK/NTC (chargé à 3 wt%) et 7 plis de fibres de carbone sèches. Comme l'illustre la Figure 5-26, les fibres de carbone semblent bien imprégnées par les films de PEEK/NTC. Cependant, contrairement aux plaques PEEK/fibres de carbone issues de prepreg, la plaque réalisée par « film stacking » présente un écoulement (ou fluage) des fibres et de la matrice dans le sens travers de la plaque de plus de 50 mm (voir Figure 5-26).



Figure 5-26 : Photo de la plaque obtenue par « film stacking »

Même si le procédé n'est pas totalement au point nous décidons, par rapport aux échéances du projet INMAT, de réaliser deux plaques de dimensions 250 x 200 (mm) avec des films de PEEK non chargé et chargé à 3 wt% de NTC. Ces plaques permettront de caractériser mécaniquement et électriquement ces composites PEEK/fibres de carbone/NTC par rapport

au composite PEEK/fibres de carbone. Les deux plaques sont donc réalisées à l'autoclave avec le même cycle de cuisson que précédemment. Malheureusement, comme en témoigne la Figure 5-27, la perte du vide lors de la cuisson a engendré une très mauvaise imprégnation des fibres de carbone sèches par les films de matrice. De par la qualité de ces plaques la caractérisation mécanique et électrique est impossible à réaliser.



Figure 5-27 : Photo échec de la conception des plaques réalisées par film stacking à l'autoclave

Après cet échec et pour une solution plus pérenne pour le projet INMAT, il est décidé de repartir sur des essais de film stacking d'un pli de fibres de carbone sèches. Cela revient à essayer de réaliser notre propre préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC. La Figure 5-28 illustre le premier essai convaincant réalisé avec un film de PEEK non chargé. En effet, l'ensemble des fibres de carbone semblent bien imprégnées par la matrice PEEK. Afin de s'assurer de la bonne imprégnation des fibres de carbone par la matrice PEEK une analyse au microscope optique a été réalisée. Un cliché est présenté à la Figure 5-29. Cette figure permet de constater que l'imprégnation des fibres par la matrice PEEK est homogène sur 213 μm d'épaisseur. Seule une épaisseur de 14 μm présente uniquement des fibres sèches. Cette zone non imprégnée correspond à la face opposée du tissu sec où le film de PEEK est déposé. Une analyse statistique réalisée à partir d'une dizaine de clichés montre un taux de fibres égal à 61,5% ce qui est tout à fait acceptable pour un pli de préimprégné PEEK/fibres de carbone. Cette technique de préimprégnation semble donc une solution viable qui mérite d'être développée de manière plus importante afin d'avoir une quantité suffisante de ce préimprégné pour réaliser des plaques composites PEEK/fibres de carbone/NTC. Ne disposant pas de

moyens de production suffisamment efficace pour produire cette quantité de préimprégné les différents partenaires du projet ont décidé de faire appel à la société COGIT Composites (situé à Bourges) pour réaliser cette tâche.



Figure 5-28 : Photo d'un pli de fibres sèches imprégné avec un film de PEEK pur

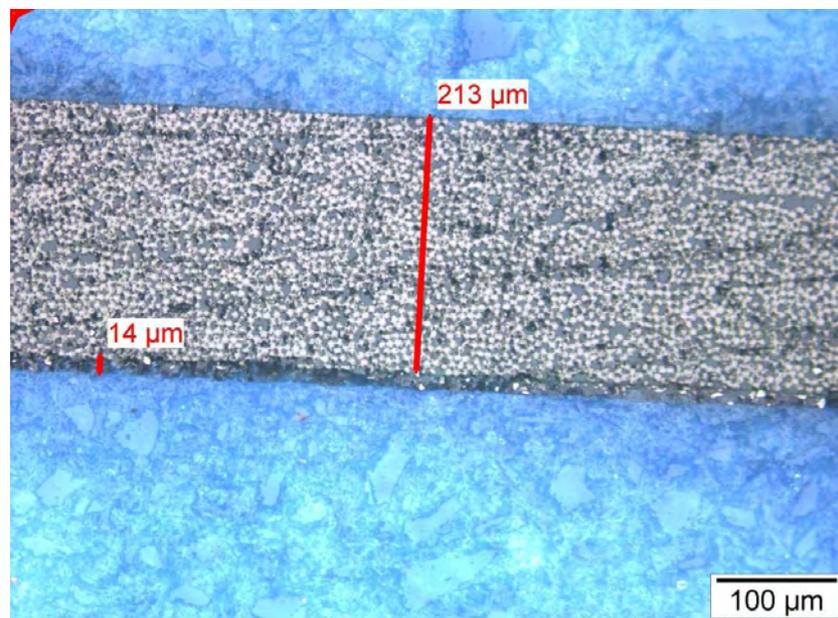


Figure 5-29 : Microscopie optique (x 20) du pli de fibres sèches imprégné avec un film de PEEK pur

Cependant, cette nappe de préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC est encore en cours de production pendant la rédaction de ce mémoire et ne pourra donc pas être caractérisée dans le cadre de cette thèse.

5.4 Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, deux types de composites ont été étudiés. Dans un premier temps, le composite PEEK/fibres de carbone a été caractérisé du point de vue mécanique et électrique. Pour la caractérisation mécanique, tous les types d'essais exigés par le cahier des charges d'AIRBUS ont été effectués. Ces essais ont permis de mettre en évidence que les plaques composites réalisées dans un moule à la presse étaient légèrement mieux consolidées que les plaques réalisées à l'autoclave. La caractérisation électrique a permis de confirmer que la conductivité électrique dans l'épaisseur et dans le sens transverse aux fibres est bien plus faible que celle mesurée dans le sens longitudinal aux fibres de carbone.

La seconde partie de ce chapitre concernait l'élaboration du composite PEEK/fibres de carbone/NTC. Une tentative de composite « sandwich » a d'abord été effectuée en alternant des plis de prepreg PEEK/fibres de carbone avec des films de PEEK/NTC. Cette tentative a révélé des problèmes de mise en œuvre liés à un surplus de matrice. Ce surplus de matrice entraînait un débordement de matière hors du moule et une perte d'orientation des fibres de carbone. De plus, les mesures de SDD ont permis de voir que ce composite présentait de moins bonnes conductivités électriques dans les trois directions que le composite PEEK/fibres de carbone.

L'imprégnation de tissu sec UD de fibres de carbone a donc été étudiée comme solution palliative. Après un test de film stacking entre 7 plis de prepreg et 8 films de PEEK/NTC peu concluant (fluage de la matière dans le sens transverse aux fibres), l'élaboration d'un préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC semble être la solution la plus facilement industrialisable. Cependant cette nappe étant encore en cours d'élaboration aucune caractérisation mécanique ou électrique n'a pu être réalisée sur ce composite.

Références bibliographiques

1. Antonucci, V., et al., *Autoclave manufacturing of thick composites*. Polymer Composites, 2002. **23**(5): p. 902-910.
2. Campbell, F.C., *Manufacturing Processes for Advanced Composites*. 2003: Elsevier Science.
3. Ciriscioli, P.R. and G.S. Springer, *Smart Autoclave Cure of Composites*. 1990: Technomic Publishing Company.
4. Walczyk, D., J. Koppers, and C. Hoffman, *Curing and Consolidation of Advanced Thermoset Composite Laminate Parts by Pressing Between a Heated Mold and Customized Rubber-Faced Mold*. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2011. **133**(1): p. 011002-7.
5. Lystrup, A. and T.L. Andersen, *Autoclave consolidation of fibre composites with a high temperature thermoplastic matrix*. Journal of Materials Processing Technology, 1998. **77**: p. 80-85.
6. El Kadi, H. and J. Denault, *Effects of Processing Conditions on the Mechanical Behavior of Carbon-Fiber-Reinforced PEEK*. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2001. **14**(1): p. 34-53.
7. Lachaud, F. and R. Barriol, *DELAMINAGE DE MATERIAUX COMPOSITES A FIBRES DE CARBONE ET A MATRICES ORGANIQUES*. 1997, Université Paul Sabatier Toulouse, N° national de thèse 1997TOU30237.
8. Cytec, E.M., *APC-2 PEEK Thermoplastic Polymer*. 2012; www.cemselectorguide.com/pdf/APC-2_PEEK_031912.pdf.
9. Jespersen, S.T., et al., *Film stacking impregnation model for a novel net shape thermoplastic composite preforming process*. Composites Science and Technology, 2008. **68**: p. 1822-1830.
10. Wu, C.M., et al., *Optimum consolidation of all-polyester woven fabric-reinforced composite laminates by film stacking*. Polymer Composites, 2012. **33**(2): p. 245-252.

Conclusions générales et perspectives

Le travail accompli au cours de cette thèse a été consacré au développement et à la caractérisation de nouvelles générations de nanocomposites et composites à matrice thermoplastique PEEK.

De par les attentes industrielles du projet INMAT un premier bilan est réalisé en fonction des objectifs et des tâches qui nous étaient assignés. Le second bilan concernera plus précisément le bilan scientifique et les résultats originaux qui ont pu être développés pendant ces trois années de travail. Enfin les perspectives qu'ouvrent ces travaux seront développées.

➤ *Bilan sur les objectifs industriels du projet INMAT*

Les deux tâches principales (5 et 6), dont l'ICA était responsable initialement, ont été traitées totalement ou en partie. En plus de ces tâches, nous avons essayé d'apporter des éléments de réponse quant à la production de nappes de préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC (tâche 4).

Concernant « la production de stratifiés et les essais de caractérisation » (tâche 5), elle a été accomplie sur les plaques stratifiées de PEEK/Fibres de carbone. Après l'utilisation de plusieurs procédés (autoclave, presse, presse-clave), la qualité des plaques a pu être vérifiée par deux méthodes (microscopie optique et dissolution chimique). Les résultats de la caractérisation complète (mécanique et électrique) du composite PEEK/fibres de carbone permettent aux différents partenaires de disposer d'une base de données, avant l'ajout de NTC dans la matrice PEEK Evonik, c'est-à-dire, autre que le matériau AS4/PEEK, pour lequel la littérature fournit de nombreux résultats. Malheureusement, à l'heure actuelle cette caractérisation n'a pas pu être effectuée sur les plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone/NTC. En effet, les solutions alternatives élaborées, et présentées dans le Chapitre 5, suite au retrait du projet des partenaires industriels chargés de la production des nappes PEEK/fibres de carbone/NTC, n'ont pour l'instant pas donné satisfaction.

Concernant « les éléments sur la durabilité de la conductivité » (tâche 6), seule la caractérisation électrique à l'ambiante a été réalisée sur les plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone. Etant donné l'indisponibilité de tester des plaques PEEK/fibres de carbone/NTC,

nous avons décidé de réorienter une partie de notre étude sur le nanocomposite PEEK/NTC, tout en suivant au plus près les objectifs et les tâches du projet INMAT.

➤ *Bilan sur les résultats scientifiques*

Ainsi, afin d'arriver à produire par nous même des plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone/NTC de qualité, il nous est apparu nécessaire de bien connaître le nanocomposite PEEK/NTC. Ce nanocomposite PEEK/NTC subit plusieurs transformations (granulés, films, éprouvettes injectées) avant d'être utilisé dans le composite final. Pour déterminer l'influence des procédés sur les propriétés du nanocomposite PEEK/NTC plusieurs analyses ont été réalisées (DMA, DSC) et présentées dans le Chapitre 3. Les essais en DSC ont ainsi révélé un important changement de la température de transition vitreuse (T_g) entre les différents moyens de mise en œuvre. En effet, la T_g varie de près de 20°C et évolue de 145°C pour les granulés à 164°C pour les éprouvettes injectées. Ces changements ne sont pas observés sur les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c). L'état de l'art sur le PEEK, présenté au Chapitre 1, a rappelé l'influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du polymère. Il est donc important de maîtriser cette cristallinité pour que celle-ci n'ait pas d'influence sur les propriétés du nanocomposite PEEK/NTC. L'étude en DSC a ainsi permis de mettre en évidence que la cristallinité est environ égale à 32%, quelle que soit la forme du nanocomposite PEEK/NTC et donc le procédé utilisé.

De manière à faire l'analogie avec les objectifs d'INMAT, la caractérisation complète du nanocomposite PEEK/NTC a été menée. Cette caractérisation a concerné les éprouvettes injectées PEEK/NTC. Ces éprouvettes d'une épaisseur de 4 mm représentent une échelle macroscopique du nanocomposite PEEK/NTC. Il nous est donc apparu intéressant de déterminer la distribution spatiale des NTC dans ces éprouvettes. Pour cela, deux méthodes, la nanoindentation et la spectroscopie Raman, ont été utilisées. Le couplage de ces deux méthodes est une approche originale qui n'a (à notre connaissance) pas de précédents connus, sur ce type de nanocomposites et d'applications. La corrélation des résultats entre les différentes méthodes a permis de montrer une présence plus importante de NTC à cœur plutôt qu'en surface des éprouvettes.

La caractérisation du nanocomposite PEEK/NTC, présentée dans le Chapitre 4, a permis de montrer que d'un point de vue mécanique, l'ajout des NTC dans la matrice change le comportement ductile du PEEK en fragile pour le nanocomposite PEEK/NTC. De plus, l'augmentation du taux massique de NTC dans la matrice n'engendre pas de grande

amélioration au niveau du module de Young contrairement à ce qui a pu être présentée dans l'état de l'art du Chapitre 1. D'un point de vue de la conductivité électrique, la caractérisation à l'ambiante d'échantillons issus des éprouvettes injectées a révélé que le nanocomposite PEEK/NTC n'était pas tout à fait isotrope dans les trois directions de l'espace. Des éléments sur la durabilité de la conductivité (Tâche 6) ont également été apportés. La conductivité a ainsi tendance à augmenter avec la température et à diminuer, quand le matériau est sous contraintes mécaniques.

Enfin, l'étude de l'endommagement du nanocomposite PEEK/NTC et son suivi par émission acoustique et mesures de résistance électrique, constitue là encore un couplage inédit de méthodes expérimentales pour de tels nanocomposites. Ainsi, l'ajout des NTC dans la matrice fragilise le nanocomposite PEEK/NTC. Le suivi par émission acoustique met bien en évidence de nombreux signaux sonores synonymes de ruptures internes au matériau avant la fracture ultime. Les NTC, qui rendent le polymère conducteur, permettent donc de mesurer des résistances $< 10^6 \Omega$ et donc de rentrer dans les plages de capacité des appareils de mesures.

➤ *Perspectives*

Les résultats de conductivité, observés sur les nanocomposites PEEK chargés à 2 et 3 wt% de NTC, sont de l'ordre du S/m et sont très encourageants et confortent les différents partenaires dans ce choix de composite. Cependant les verrous technologiques liés à la production de nappes préimprégné PEEK/fibres de carbone/NTC restent le principal frein au développement et à l'optimisation de tels composites. Après l'échec de la conception en « sandwich », l'imprégnation de tissu UD sec de carbone semble être la solution la plus adaptée à notre problématique. Les prochains efforts doivent donc être portés sur cette production de nappe et une solution est en train de voir le jour avec la collaboration de la société COGIT Composites.

Une autre solution envisageable serait la vaporisation d'une solution aqueuse de NTC sur une nappe de préimprégné PEEK/fibres de carbone. Cependant, par manque de temps, cette solution n'a pas été traitée dans le cadre de cette thèse. De plus, cette solution pose des problèmes supplémentaires liés à la sécurité qu'une telle vaporisation engendrerait. Elle semble donc compliquée à réaliser à une échelle industrielle.

Enfin, au sujet de la distribution spatiale des NTC dans les éprouvettes injectées, un travail de modélisation du comportement des NTC pendant l'injection pourrait être effectué pour tenter de faire l'analogie avec l'injection de fibres courtes.

ANNEXES

Annexe 1 Fiche Technique de la nappe PEEK/HTS 40


TEIJIN

 Product Description
 Tenax® TPUD PEEK-HTS40

Brand name		Tenax®
Production site		E
Product designation		TPUD PEEK-HTS40
 Semi-finished product		
Prepreg areal weight	[g/m ²]	220
Fibre areal weight	[g/m ²]	145
Matrix content	[% weight]	34
Nominal thickness (60% FVC)	[mm]	0.136
Width	[mm]	6,35 (1/4") – 300
 Fibre		
		Tenax®-E HTS40 12K
Density	[g/cm ³]	1.77
 Matrix		
		PEEK (Vestakeep® 2000)
Density	[g/cm ³]	1.30
 Manufacturing recommendations		
Consolidation temperature	[°C]	360 – 410
Consolidation pressure	[bar]	10 – 40
Consolidation time	[min]	10 – 30

Annexe 2 Préparation des éprouvettes pour les essais mécaniques

Les éprouvettes nécessaires aux différentes caractérisations sont découpées à l'aide d'une fraiseuse à commande numérique dans des plaques stratifiées PEEK/fibres de carbone (Figure A-1). La commande numérique utilisée est une MECANUMERIC MF 150 (appartenant au CRITT Mécanique & Composites) avec une vitesse d'usinage pouvant aller de 4000 à 24000 tr/min. Une vaporisation à l'eau est effectuée lors de la découpe de manière à éviter tout échauffement de la matière. Les caractéristiques de la fraise de découpe sont présentées dans le Tableau A-3.

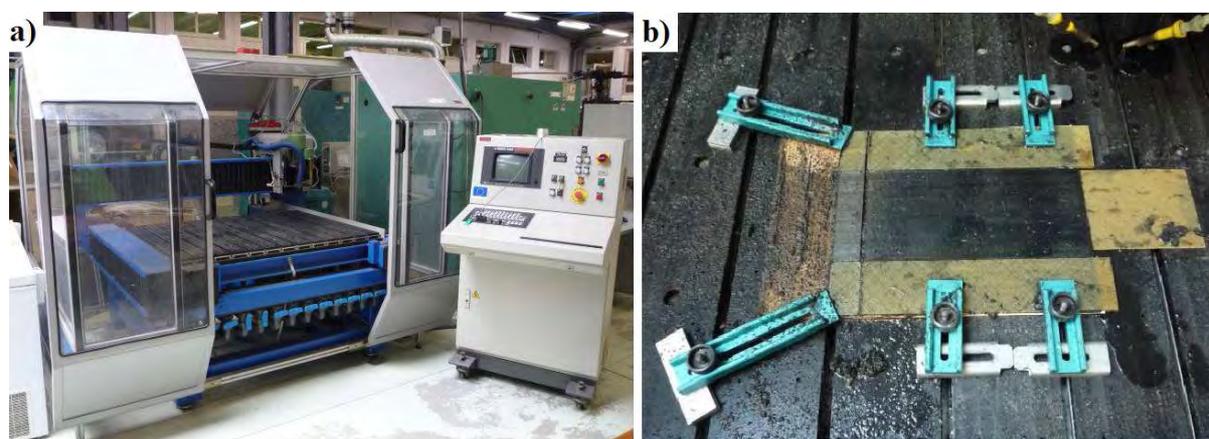
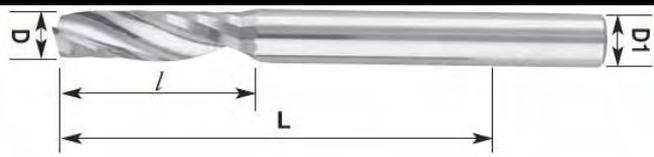


Figure A-1 : Photos présentant a) la machine de découpe CN et b) l'usinage des éprouvettes PEEK/fibres de carbone

Quatre plaques ont été nécessaires pour la réalisation des différents essais. Trois plaques ont une stratification $[0^\circ]_{16}$ ce qui signifie que ce sont des plaques UD composées de 16 plis de prépreg PEEK/Fibres de carbone. Ces trois plaques seront utilisées pour fournir les éprouvettes des essais de traction (sens long et sens travers), de flexion et de compression. La quatrième plaque a une configuration un peu particulière à $[\pm 45^\circ]_{4s}$ et servira exclusivement à la détermination des propriétés en cisaillement du composite PEEK/fibres de carbone. Les essais de traction (sens long et sens travers) ont été réalisés à partir d'une plaque composite PEEK/fibres de carbone produite à la presse chauffante. Les autres essais concernent des plaques consolidées à l'autoclave.

Tableau A-3 : Caractéristiques de la fraise de découpe carbure monobloc BELIN



The diagram shows a carbide end mill with a diameter D at the cutting edge and a diameter $D1$ at the shank. The cutting length is l and the total length is L .

Référence	D1 (mm)	D2 (mm)	l (mm)	L (mm)	Z
Belin 33040	4	4	12	60	1

Afin de minimiser les contraintes dans les extrémités des éprouvettes de traction prises dans les mors de serrage de la machine de traction, il est nécessaire d'augmenter la section des éprouvettes en leur extrémité. Cet épaissement de l'éprouvette destiné à minimiser le risque de rupture dans les mors est assuré par le collage de talons en stratifié verre époxyde. Ces talons sont issus d'une plaque stratifiée constituée de plis de préimprégné verre époxyde drapés à $\pm 45^\circ$. Des bandes adaptées aux différentes dimensions des éprouvettes sont ensuite découpées au disque à éclats de diamant et collées sur les plaques du matériau à caractériser, avec l'adhésif structural Araldite 2011 (Huntsman). Après polymérisation du collage à température ambiante pendant 24H, les éprouvettes pour les différents essais sont découpées sur la fraiseuse à commande numérique.

Annexe 3 Liens internet pour les différentes vidéos

Traction PEEK non chargé :

http://www.institut-clement-ader.org/fichiers/doc/Traction_PEEK_non_charge.mp4

Traction PEEK/NTC :

http://www.institut-clement-ader.org/fichiers/doc/Traction_PEEKNTC.mp4

Caméra IR sur échantillon PEEK/1wt%NTC :

http://www.institut-clement-ader.org/fichiers/doc/Camera_IR_PEEK1_NTC.mp4

Caméra IR sur échantillon PEEK/2wt%NTC :

http://www.institut-clement-ader.org/fichiers/doc/Camera_IR_PEEK2_NTC.mp4

Caméra IR sur échantillon PEEK/3wt%NTC :

http://www.institut-clement-ader.org/fichiers/doc/Camera_IR_PEEK3_NTC.mp4

Résumé et Abstract

Développement de nanocomposites et composites de fibres de carbone/PEEK/nanotubes de carbone : caractérisations mécanique et électrique

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet INMAT qui est un programme de recherche en collaboration avec différents partenaires académiques, piloté par AIRBUS Operations. Ce projet est labellisé par le pôle de compétitivité AESE. Il consiste à concevoir un composite d'un nouveau genre à savoir matrice thermoplastique PEEK / fibres de carbone/ nanotubes de carbone sans employer d'agents compatibilisants. Le principal but de ce projet est de produire un stratifié PEEK/carbone qui verrait ses propriétés électriques transverses (suivant son épaisseur) améliorées par l'incorporation de NTC. En effet, l'ajout de NTC dans la matrice permettrait d'obtenir des propriétés proches de l'isotropie du point de vue de la conductivité électrique. Les NTC sont donc dans un premier temps mélangés à la matrice PEEK puis extrudés de manière à obtenir différents mélanges de granulés chargés à 0,5 ; 1 ; 2 et 3 wt%. Des éprouvettes et des films sont réalisés à partir de ces mélanges de manière à pouvoir les caractériser électriquement (par spectroscopie diélectrique au CIRIMAT) et mécaniquement (essais conventionnels normalisés et DMA). Deux tentatives d'élaboration du composite PEEK/fibres de carbone/NTC ont ainsi été étudiées (composite « sandwich » et imprégnation de tissu sec).

Mots clés : Nanocomposites, PEEK, NTC, Thermoplastiques, Composites

Abstract :

This study is a part of our on-going research in the frame of the INMAT project managed by AIRBUS Operation (certified by AESE competitiveness pole) and in partnership with some other academic institutions, consisting of a composite thermoplastic PEEK/carbon fibers/carbon nanotubes. The ultimate aim of INMAT is to produce carbon / PEEK laminates with enhanced electrical properties by integrating MWCNT without using compatibilizers. Indeed the addition of CNT's in the matrix will confer isotropic properties in term of electrical conductivity. Thus, Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) were dispersed into a PEEK matrix to manufacture first granulates. The MWCNT weight contents were 0,5; 1; 2 and 3 wt%. Tests specimens and films were then synthesized in order to carry out mechanical and electrical characterization, using DDS and DMA equipments. The next step is to produce carbon fibers/ PEEK/ MWCNT laminates by two different methods. First one consist in a composite "sandwich". During plies collation, films of PEEK/ MWCNT were staked between two plies of carbon/ PEEK prepreg. Several laminates were thus hot-pressed for 20 minutes at 380°C: i- free carbon/ PEEK laminates [0°₁₆]; ii- carbon/PEEK/PEEK film MWCNT laminates containing 8 plies of carbon /PEEK with fibers oriented at 0° and 7 plies made of PEEK/MWCNT films. Second one consist to impregnate carbon cloth with PEEK/MWCNT films.

Key-words : Nanocomposites, PEEK, CNT, Thermoplastics, Composites