

# THÈSE

Présentée devant

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
UFR sciences et techniques

Pour l'obtention du grade de :

**DOCTEUR**

Par

**Matthieu GUEHENEC**

Ecole doctorale : *Ecole Doctorale des Sciences exactes et leurs applications (ED 211)*  
Spécialité : Physico-chimie des polymères

---

## **Etude de nanocomposites réalisés par extrusion bi-vis : cas d'un polymère thermostable et d'une charge nanométrique**

---

Soutenue le 19 décembre 2012 à l'Université de PAU et des Pays de l'Adour devant la commission d'examen composée de :

**P. DEMONT**, professeur Université Paul Sabatier de Toulouse  
**C. ZAKRI**, Professeur Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) Pessac  
**J. C MAJESTE LABOURDENNE**, professeur Université Jean Monnet de Saint Etienne  
**C.DERAIL**, Professeur Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**F.LEONARDI**, Maître de conférences Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**S.DAGREOU**, Maître de conférence Université de Pau et des Pays de l'Adour  
**F. PONS**, Matériaux et procédés Laboratoire, ESWCT AIRBUS

Président  
Rapporteur  
Rapporteur  
Directeur de thèse  
Directeur de thèse  
Examineur  
Examineur



« Toute passion et toute action s'accompagnent logiquement de plaisir ou de peine. »

*Aristote*



## REMERCIEMENTS

Ce travail est l'aboutissement de trois années de recherche, réalisé au sein de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM) dans l'équipe physique et chimie des polymères (EPCP).

Je tiens tout d'abord à remercier et exprimer toute ma reconnaissance à mes trois encadrants de thèse, Pr. Christophe DERAÏL, Dr. Frédéric LEONARDI, et Dr. Sylvie DAGREOU, pour leur encadrement exemplaire, pour m'avoir accordé leur confiance, et m'avoir laissé une autonomie importante tout en restant présent quotidiennement. Je repense à nos discussions de couloir avec Frédéric. Lorsque je me replonge dans ces trois années passées, je revois les nombreuses étapes franchies ensemble et dieu sait qu'il y en a eut !!

Je souhaite également remercier l'ensemble des membres de mon jury de thèse : Pr. Philippe DEMONT, Pr. Cécile ZAKRI, Pr. Jean Charles MAJESTE, ainsi que François PONS.

J'adresse mes remerciements à Gérald CLISSON, pilier du parc machine, sans qui les résultats de DSC, ATG, de ce travail n'auraient pas vu le jour. La rigueur, la passion sont ses fers de lance. Je tiens également à remercier le Pr. Philippe DEMONT et Pauline VANDURMEN du centre inter-universitaire de recherche et d'ingénierie des matériaux (CIRIMAT), le Pr. Philippe OLIVIER et François BOYER de l'institut Clément ADER (ICA) ainsi que le Pr Wolfgang BACSA et Victoria TISHKOVA du centre d'élaboration de matériaux et d'études structurales (CEMES), avec qui nous avons eu une belle collaboration tout au long de ce projet et sans qui ce travail n'aurait pas été aussi complet. Nous avons réussi à allier les compétences de chacun pour réaliser des expériences de qualité afin de faire avancer ce projet au mieux.

De sincères remerciements vont à Xabi MORATINOS ainsi qu'à Laurent PERRIER, les deux stagiaires qui ont réalisé un excellent travail, et qui ont su s'investir et faire avancer le projet. Merci les gars et bonnes continuations dans vos thèses!!

Un grand merci à Sébastien DOMINGUEZ et Axel SALINER avec qui j'ai partagé mes galères. Je pense surtout aux nombreux moments à se battre, s'entraider pour faire fonctionner cette extrudeuse comme il le fallait et cela n'a pas été de tout repos!!!! Courage Messieurs pour la suite.

Merci pour ces moments de convivialité aux membres de l'EPCP, mais aussi et surtout à l'équipe du rez de chaussée (Axel avec qui j'ai partagé mon bureau et de super moments, Fabien toujours présent, Olivier, Eddit, Sébastien, les deux Julien, Sylvio, et Coralie avec lesquels j'ai eu un grand plaisir à travailler et ce, dans une bonne ambiance, à partager ces occupations du midi (Sarbacane, trou du Q, WORMS, fléchettes, poker, et j'en passe..... Ces moments vont me manquer.

Que toute ma famille, ma bibi d'amour qui m'a supporté dans les moments difficiles, mes parents, mon frère, mes amis, reçoivent ma plus grande reconnaissance pour leur soutien constant et leurs conseils avisés tout au long de ce travail.



## Résumé du mémoire

---

Ce mémoire a pour objectif l'étude de la réalisation de nanocomposites polyétherétherkétone (PEEK) /nanotubes de carbone (NTC) par mélange en voie fondue. Il s'est articulé autour de trois axes principaux, qui sont : l'impact du pourcentage de nanotubes de carbone sur les propriétés rhéologiques et électriques, l'influence du procédé d'extrusion baxis sur l'état de dispersion, ainsi que la réalisation du composite hybride renforcé en fibres longues de carbone. Un modèle rhéologique (loi de Carreau-Yasuda à seuil) et un modèle électrique (loi puissance), ont été utilisés pour caractériser quantitativement le seuil de percolation ainsi que le degré de dispersion. L'état de dispersion par le procédé d'extrusion dépend des conditions opératoires (vitesse de rotation  $N$  et débit d'alimentation  $Q$ ). Les relations entre le procédé et l'état de dispersion ont également été étudiées à l'aide de la distribution des temps de séjour, et des énergies mécaniques spécifiques. Enfin, le comportement mécanique et électrique des composites hybrides a été exploré. L'étude des temps de dégradation, de relaxation a permis d'établir une fenêtre de mise en œuvre du composite hybride.

**Mots clés :** Composites, Polymère chargé, Nanotubes de Carbone, Viscoélasticité linéaire, Rhéologie, Percolation, Propriétés électriques

## Abstract

---

The aim of this dissertation is the study of the formation of polyetheretherketone (PEEK) / carbon nanotubes (NTC) nanocomposites via melt compounding. It focused on three major part which are the following: the effect of CNT content on rheological and electrical properties, the effect of twin screw extrusion parameters on CNT dispersion, and the manufacture of hybrid composite reinforced with carbon fibers as well. A Carreau-Yasuda rheological model with a yield stress and power law model are used to characterize quantitatively the rheological and electrical percolation threshold and the state of dispersion. The state of dispersion is depending on the operating conditions (screw speed  $N$  and feed rate  $Q$ ). The relationships between processing conditions and the state of dispersion are also investigated, using the residence time distribution and the specific mechanical energy. Finally, the mechanical and the electrical behavior of the hybrid composite have been studied. The degradation time and relaxation time studies drew a process window for the hybrid composite.

**Keywords:** Filled polymer, Carbon nanotubes, Linear viscoelasticity, Rheology, Percolation, Electrical Properties



# Sommaire

<b>Remerciements</b> .....	V
<b>Résumé</b> .....	Vii
<b>Introduction générale</b> .....	1
 <b>Chapitre I : Rapport bibliographique</b>	
Introduction.....	11
1.1 Les polymères thermostables.....	11
1.1.1 Généralité sur la famille des PAEKs.....	12
1.1.1.1 Le poly éther éther cétone (PEEK) : .....	13
1.2 Caractéristiques du PEEK.....	14
1.2.1 Cristallisation .....	14
1.2.2 Cinétique de cristallisation.....	14
1.2.2.1 Cristallisation isotherme.....	14
1.2.2.2 Cristallisation non isotherme.....	16
1.2.3 Dégradation thermiques .....	17
1.2.3.1 Décomposition et inflammabilité du PEEK.....	17
1.2.3.2 Décomposition du PEEK : Produits et mécanisme .....	18
1.3 Description des nanotubes de carbone (NTC).....	19
1.3.1 Structure des nanotubes de carbone .....	19
1.3.2 Synthèse des nanotubes de carbone .....	21
1.3.2.1 Synthèses haute température .....	22
1.3.2.2 Synthèse moyenne température (< 600°C) .....	23
1.3.3 Propriétés des nanotubes de carbone .....	24
1.3.3.1 Propriétés mécaniques.....	24
1.3.3.2 Propriété électronique et électrique.....	25
1.3.4 Caractéristiques des nanotubes de carbones GRAPHISTRENGH d'ARKEMA ..	27
1.3.4.1 Caractérisation thermique .....	27
1.3.4.2 Morphologie des nanotubes de carbone par analyses M.E.B.....	28
1.4 Phénomène de percolation électrique.....	29
1.5 Nanocomposites NTC/polymères thermoplastiques.....	34
1.5.1 Méthodes de mise en œuvre.....	35
1.5.1.1 Mélange mécanique.....	36
1.5.1.2 Modification chimique des nanotubes de carbone .....	40
1.5.2 Propriétés physiques des nanocomposites NTC/polymère .....	45
1.5.2.1 Propriétés électriques des nanocomposites .....	45

1.5.2.2 Propriétés mécaniques des nanocomposites.....	49
1.6 Composites thermoplastiques renforcés en fibres de carbone.....	54
1.6.1 Caractéristiques générales.....	55
1.6.2 Caractéristiques thermiques.....	55
1.6.3 Caractéristiques mécaniques.....	57
1.6.4 Caractéristiques électriques.....	58
1.6.5 Dégradation.....	59
Conclusion.....	60

## **Chapitre II : Présentation des techniques expérimentales et caractérisation des matrices polymères**

Introduction.....	71
2.1 Technique de mise en œuvre.....	71
2.1.1 L'extrusion baxis.....	71
2.1.2 Généralité sur l'écoulement dans une extrudeuse baxis corotative.....	74
2.1.3 Choix du profil de vis pour notre étude.....	76
2.1.4 Notions de distribution temps de séjour (DTS) et d'énergies mécaniques spécifiques (EMS) .....	78
2.2 Techniques de caractérisation.....	84
2.2.1 Analyses rhéologiques.....	84
2.2.2 Analyses Enthalpiques Différentielles (AED).....	90
2.2.3 Analyses Thermo Gravimétrique (ATG).....	93
2.2.4 Mesure de conductivité.....	95
2.3 Présentation et caractérisation des deux grades de PEEK.....	98
2.3.1 Caractérisation rhéologique des polymères étudiés.....	99
2.3.2 Caractérisations thermiques.....	103
2.3.3 Cinétique de cristallisation isotherme et non isotherme du PEEK lors du refroidissement .....	105
2.3.3.1 Cristallisation isotherme.....	105
2.3.3.2 Cristallisation anisotherme.....	109
2.3.3.3 Microscopie optique de la croissance des cristaux en anisotherme.....	113
2.3.4 Dégradation thermique du PEEK.....	116
2.3.4.1 Dégradation par perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique ....	116
Conclusion.....	123

## **Chapitre III : Réalisation des nanocomposites PEEK chargés en NTC par le procédé d'extrusion baxis**

Introduction.....	131
3.1 Préparation des nanocomposites PEEK/NTC.....	131
3.1.1 Pré-mélange poudre-poudre.....	132
3.1.2 Conditions d'extrusion.....	133

3.2 Etude de la dispersion des mélanges PEEK/NTC .....	134
3.2.1 Comportement rhéologique des nanocomposites-percolation mécanique .....	134
3.2.2 Mesure de rhéologie en régime non linéaire .....	140
3.2.3 Loi de comportement .....	142
3.2.4 Modèle rhéologique des nanocomposites .....	143
3.2.5 Conductivités électriques DC/AC-percolation électrique.....	146
3.2.6 Stabilité thermique des nanocomposites .....	158
3.2.7 Conclusion et discussion sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK .....	160
3.3 Influence des paramètres d'extrusion (vitesse de vis et débit d'alimentation) sur l'état de dispersion des NTC dans les nanocomposites.....	162
3.3.1 Caractérisation de l'état de dispersion par analyse rhéologique .....	162
3.3.2 Caractérisation de l'état de dispersion par mesure de conductivité électrique .....	168
3.3.3 Observation par spectroscopie RAMAN .....	170
3.3.4 Conclusion et discussion sur l'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion.....	173
3.4 Influence du débit d'alimentation et de la vitesse d'extrusion sur les paramètres d'écoulement.....	174
3.4.1 Influence de la vitesse d'extrusion et du débit d'alimentation sur la température matière .....	175
3.4.2 Etude de l'Energie Mécanique Spécifique (EMS).....	176
3.4.3 Etude de la Distribution Temps de Séjour (DTS) .....	178
3.4.4 Modélisation des courbes DTS : .....	182
Conclusion.....	185

## **Chapitre IV : Réalisation du composite hybride PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone par compression à chaud**

Introduction.....	193
4.1 Approche multi-physique .....	196
4.1.1 Etude de la dégradation des nanocomposites PEEK/NTC.....	196
4.1.1.1 Suivi cinétique.....	196
4.1.2 Etude des temps de diffusion des chaînes de polymères dans le PEEK, et les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% par rhéologie.....	201
4.1.3 Etude de la cristallisation des nanocomposites PEEK/NTC .....	203
4.1.3.1 Températures caractéristiques .....	203
4.1.3.2 Cinétique de cristallisation non isotherme des nanocomposites .....	205
4.2 Mise en œuvre du composite hybride (PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone) .....	207
4.2.1 Paramètres de mise en œuvre des composites .....	209
4.2.2 Mesure des taux de porosités .....	212
4.2.3 Imagerie M.E.B.....	215
4.3 Mesure de conductivité électrique des composites hybrides.....	217
4.3.1 Etude préliminaire de conductivité sur les nanocomposites:.....	217
4.3.1.1 Conductivité électrique selon la direction X .....	219
4.3.1.2 Evolution de la température avec la tension.....	222
4.3.1.3 Conductivité dans l'épaisseur Z .....	226
4.3.2 Conductivité électrique des stratifiés hybrides et comparaison avec les nanocomposites	

.....	229
4.4 Caractérisation mécanique statique des stratifiés hybrides.....	231
Conclusion.....	235
<b>Conclusions générales :</b> .....	239
<b>Annexes</b>	
Annexe 1 : Procédure de manipulation nanoparticules.....	246
Annexe 2 : Caractérisation mécanique.....	250
Annexe 3 : Calibration DTS.....	258

# Introduction générale



Un matériau composite est composé généralement de deux phases non miscibles dans le but de combiner les propriétés de chacune d'elles. L'ajout d'un second matériau non-miscible à une matrice polymère peut permettre d'obtenir de nouvelles fonctions. On différencie les matrices thermodurcissables (polymère dont les propriétés finales après polymérisation sont irréversibles) des matrices thermoplastiques (plasticité thermoréversible).

Du fait de leur grande surface spécifique qui permet une bonne interface charge/matrice, les composites chargés en particules de taille nanométrique (nanocomposites) connaissent, ces dernières années, un essor important dans le domaine de la recherche et intéressent fortement l'industrie automobile et aéronautique [1]. Les nanoparticules qui nous intéressent dans cette étude sont les nanotubes de carbone découverts par Iijima en 1991 [2]. Depuis cette découverte, les études sur ses nanoparticules ne cessent de croître. Leur structure et leur surface spécifique confèrent à celles-ci des propriétés électriques et mécaniques exceptionnelles. Grâce à ces propriétés, elles font d'excellents candidats en tant que charges pour la mise en œuvre d'un composite à propriétés spécifiques (propriétés électriques, propriétés mécaniques). Les obstacles à leur utilisation sont toutefois encore nombreux et complexes à résoudre. En effet, bien que les méthodes de synthèse et de purification se développent, leur coût d'achat reste élevé. Le second obstacle à leur utilisation est la difficulté à les désenchevêtrer (les démêler) pour bien les disperser. Par conséquent, les propriétés obtenues avec ces charges restent pour le moment en dessous des attentes.

Afin de répondre à de nouvelles exigences et pour remplacer les matériaux métalliques actuellement utilisés, les matériaux composites se développent de façon très significative notamment dans le domaine aéronautique [3]. L'objectif de ces matériaux, au-delà d'un allègement des structures, est l'apport de performances croissantes voire de fonctions innovantes.

Les connaissances scientifiques et techniques des technologies thermodurcissables sont bien plus avancées que celles des thermoplastiques pour les applications hautes performances. L'évolution des structures métalliques vers des structures composites entraîne de nouveaux concepts pour la fabrication d'avions d'un triple point de vue : Design, Matériaux et Procédés. Afin de répondre à ce challenge, de nouvelles technologies mettant en œuvre les matériaux thermoplastiques doivent être envisagées. En théorie, cette classe de matériaux devrait concurrencer les matériaux traditionnels d'un point de vue mécanique mais surtout, elle possède

déjà une excellente résistance au feu ainsi qu'une réelle aptitude au recyclage. Leur coût en maintenance est moins coûteux grâce à leur thermo-réversibilité qui leur permet d'être re-souder.

Le projet INMAT (INnovative MATerials) dans lequel s'inscrit ce travail de thèse envisage l'utilisation d'une nouvelle génération de thermoplastiques multifonctions afin de réussir la mutation des structures métalliques vers les structures composites. Nous avons spécifiquement participé au développement de nouveaux matériaux multifonctions à matrice thermostable (thermoplastique hautes performances) en y incorporant des nanocharges de carbone. Il s'agit de remplacer les matériaux métalliques ainsi que les composites à matrice thermodurcissable (qui représentent une part importante dans la structure de l'avion) par des matrices thermoplastiques. Notre choix, en concertation avec les partenaires du projet INMAT s'est porté sur l'étude d'un polymère thermoplastique thermostable haute performance : le Poly Ether Ether Cétone (PEEK). Les nanotubes de carbone ont été choisis comme charges nanométriques conductrices.

Un des objectifs de la thèse est d'étudier la faisabilité du dopage de la matrice thermostable PEEK par des NanoTubes de Carbone (NTC), afin de rendre le composite électriquement conducteur. Le challenge technologique important à lever, au cours de ce projet concerne l'obtention d'une bonne dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK (qui permettrait d'obtenir de bonnes propriétés électriques et mécaniques avec un faible taux massique en NTC).

Nous nous sommes intéressés à la réalisation de nanocomposites par mélange en voie fondue. Cette technique, permet de travailler en l'absence de solvant et de réaliser les nanocomposites en continu à l'échelle industrielle, ce qui offre un avantage non négligeable en matière de sécurité et de production de masse. La manière de procéder pour réaliser les nanocomposites a un impact important sur la dispersion et la morphologie des NTC et, par conséquent, sur les propriétés finales du nanocomposite.

Le travail de recherche que nous allons réaliser dans le cadre de cette thèse se consacre à la réalisation de nanocomposites par le procédé d'extrusion baxis. Notre objectif est de comprendre l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur la dispersion des NTC par le procédé d'extrusion. Un compromis entre dispersion efficace (obtenue par un cisaillement important) et conservation du facteur de forme des NTC est à trouver.

En parallèle, des études sur le comportement rhéologique et électriques des nanocomposites seront menées dans le but de mieux caractériser les propriétés rhéologiques et électriques (selon les axes X et Z) en fonction du taux massique de NTC.

Après un état de l'art consacré à la matrice thermostable PEEK et ses propriétés ainsi qu'à la synthèse et aux propriétés des nanotubes de carbone, nous présentons dans la partie II, les matériaux et méthodes utilisés au cours de ce travail. La troisième partie et la quatrième partie sont consacrées à la présentation des résultats expérimentaux, incluant l'influence des différents paramètres opératoires sur les propriétés rhéologiques et électriques des nanocomposites fabriqués. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus avec des produits commerciaux. Le dernier chapitre présente la réalisation du composite hybride PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone par la technique de compression à chaud.

Finalement nous proposerons une conclusion générale à nos travaux ainsi que des perspectives visant à compléter nos investigations.

[1] Dominique Carlach, Yves Hemery. Etude prospective sur les nanomatériaux 2004.

[2] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991;354:56-58.

[3] Pyrénée Rm. Dossier de presse Les composites en Midi-Pyrénées. mars 2012.



# Chapitre I : Bibliographie



## Sommaire

Introduction.....	11
1.1 Les polymères thermostables.....	11
1.1.1 Généralité sur la famille des PAEKs.....	12
1.1.1.1 Le poly éther éther cétone (PEEK) :.....	13
1.2 Caractéristiques du PEEK.....	14
1.2.1 Cristallisation.....	14
1.2.2 Cinétique de cristallisation.....	14
1.2.2.1 Cristallisation isotherme.....	14
1.2.2.2 Cristallisation non isotherme.....	16
1.2.3 Dégradation thermique.....	17
1.2.3.1 Décomposition et inflammabilité du PEEK.....	17
1.2.3.2 Décomposition du PEEK : Produits et mécanisme.....	18
1.3 Description des nanotubes de carbone (NTC).....	19
1.3.1 Structure des nanotubes de carbone.....	19
1.3.2 Synthèse des nanotubes de carbone.....	21
1.3.2.1 Synthèses haute température.....	22
1.3.2.2 Synthèse moyenne température (< 600°C).....	23
1.3.3 Propriétés des nanotubes de carbone.....	24
1.3.3.1 Propriétés mécaniques.....	24
1.3.3.2 Propriété électronique et électrique.....	26
1.3.4 Caractéristiques des nanotubes de carbones GRAPHISTRENGH d'ARKEMA.....	27
1.3.4.1 Caractérisation thermique.....	27
1.3.4.2 Morphologie des nanotubes de carbone par analyses M.E.B.....	28
1.4 Phénomène de percolation électrique.....	29
1.5 Nanocomposites NTC/polymères thermoplastiques.....	34
1.5.1 Méthodes de mise en œuvre.....	35
1.5.1.1 Mélange mécanique.....	36
1.5.1.2 Modification chimique des nanotubes de carbone.....	40
1.5.2 Propriétés physiques des nanocomposites NTC/polymère.....	45
1.5.2.1 Propriétés électriques des nanocomposites.....	45
1.5.2.2 Propriétés mécaniques des nanocomposites.....	49
1.6 Composites thermoplastiques renforcés en fibres de carbone.....	54
1.6.1 Caractéristiques générales.....	55
1.6.2 Caractéristiques thermiques.....	55
1.6.3 Caractéristiques mécaniques.....	57
1.6.4 Caractéristiques électriques.....	58
1.6.5 Dégradation.....	59
Conclusion.....	60



## *Introduction*

---

Dans ce premier chapitre, nous présentons un état de l'art concernant la réalisation de nanocomposites à matrice thermoplastique chargés en nanotubes de carbone (NTC). Nous commençons par une description des polymères thermostables, en particulier la famille des PAEK (poly aryl éther cétones) et parmi eux le PEEK (poly éther éther cétone). Nous présentons ensuite les nanotubes de carbone (NTC) (synthèse, propriétés...). Le but est de comprendre l'intérêt de l'incorporation des nanotubes de carbone dans une matrice thermoplastique. Les diverses techniques expérimentales existantes pour disperser ses nanocharges dans une matrice polymère sont décrites, en particulier le mélange en voie fondue. Une partie est ensuite consacrée aux composites à matrice thermoplastique renforcés de fibres longues décrits dans la littérature.

### *1.1 Les polymères thermostables*

L'utilisation du mot « thermostable » dépend, en particulier, du domaine d'application souhaité, pour un temps et une température donnés. Des critères importants permettent d'estimer un matériau du point de vue de la thermo-stabilité. Un polymère sera dit thermostable s'il est utilisable, pour l'industrie aéronautique en remplissant les conditions suivantes :

- Plus de 30000h à 220°C
- Plus de 1000h à 300°C
- Quelques heures à 400°C
- Quelques minutes à 600°C

En conséquence, les polymères thermostables doivent obéir à des critères physiques et chimiques stricts. En dehors de leurs hautes résistances à la température, ceux-ci doivent aussi respecter d'autres facteurs importants comme :

- La résistance à l'oxydation : ces polymères ont pour application des utilisations en milieu extérieur.
- La bonne résistance mécanique à haute température.
- La mise en œuvre à haute température ne doit pas constituer un obstacle.

1.1.1 Généralité sur la famille des PAEKs

Les poly aryl éther cétones (PAEK) désignent une famille de thermoplastiques techniques aux propriétés thermomécaniques élevées (thermostables). Ils sont constitués de cycles aromatiques liés par des liaisons éther ou des groupements cétone. Il en existe différents types (Figure I. 1).

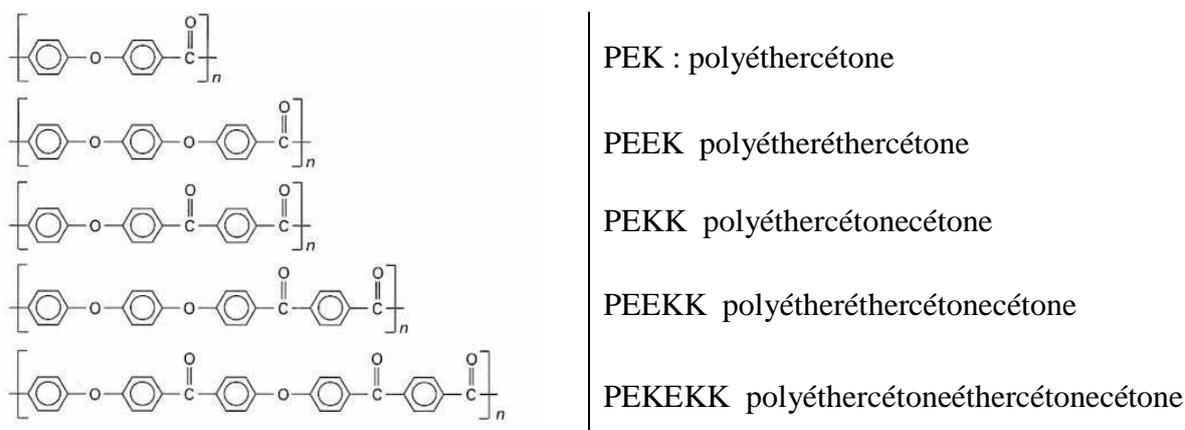


Figure I. 1 : Différents types de PEAK [1]

Les PEAKs sont synthétisés par polycondensation. Les monomères choisis dépendent du type de PEAK auquel on veut aboutir. En effet, leurs propriétés en température dépendent fortement de leur structure et du rapport N, défini comme le rapport entre le nombre d'éthers et de cétones présents dans la chaîne polymère, comme le montre le Tableau I. 1.

Polymères	N	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)
PEKK	0,5	187	400
PEKEKK	2/3	163	380
PEK, PEEKK	1,0	161	360
PEEK	2,0	136	333
PEEEK	3,0	132	317

Tableau I. 1: Températures de fusion (T<sub>f</sub>) et de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) de différents PEAK en fonction du rapport N (éther/cétone)[1]

Plus le rapport N est faible, et plus la température de transition vitreuse ainsi que la température de fusion augmentent. Lorsque le taux de groupements cétone augmente, les PEAKs deviennent plus résistants en température, et leur mise en œuvre s'en trouve plus difficile. Les PEAKs peuvent être semi-cristallins ou amorphes. Leur mise en œuvre va déterminer le taux de cristallinité. Comme pour les autres polymères, il est nécessaire de

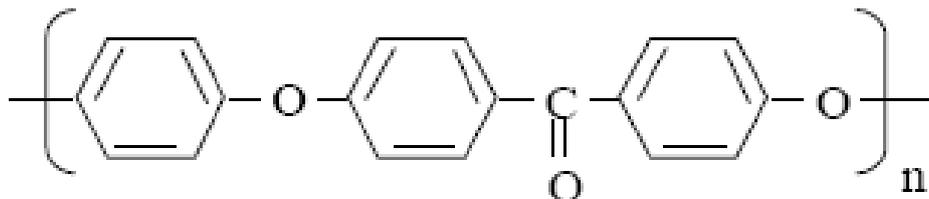
refroidir lentement pour obtenir des PEAKs semi-cristallins. Dans le cas des PEAKs, ce point particulier nécessite des aménagements spéciaux sur les outils de mise en œuvre. Il est par exemple précisé dans la littérature [1, 2] que la température du moule, dans le cas de l'injection, doit être réglée aux alentours de 200°C, afin de permettre la formation de cristaux lors du refroidissement.

Une des autres caractéristiques des PEAKs est leur très bonne résistance aux solvants. Ils font aussi d'excellents isolants diélectriques, et leur bonne tenue au feu permet une utilisation sur un large domaine d'applications :

- Électronique et génie électrique (gainage de câbles, cartes de circuits imprimés),
- Construction (éléments d'installations d'eau chaude),
- Transports (aéronautique),
- Médical (prothèses).

#### 1.1.1.1 Le poly éther éther cétone (PEEK) :

Le poly-éther-éther-cétone, dénommé PEEK, est un polymère thermoplastique semi-cristallin dit hautes performances, qui a été développé et commercialisé par la société Imperial Chemical Industries (I.C.I.) au début des années 1980, après qu'Union Carbide ait déposé les premiers brevets en 1963. Aujourd'hui, plusieurs fabricants proposent différents grades (c'est-à-dire, différentes longueurs de chaînes de polymères, et donc différentes viscosités), afin de satisfaire aux cahiers des charges des différentes applications. Le PEEK est un polymère aromatique à chaîne linéaire dont la formule chimique est présentée *Figure I. 2*. On trouvera des détails de synthèse de ce polymère dans la littérature technique [1, 3]. On y apprend notamment qu'il existe deux voies pour mener celle-ci : la substitution électrophile et la substitution nucléophile que Daoust *et al.* [4] ont décrites.



*Figure I. 2: Unité monomère du poly-éther-éther-cétone (PEEK)*

La haute résistance chimique de ce matériau est un avantage important pour les applications. Cependant, cette caractéristique très intéressante complique fortement sa caractérisation moléculaire par des techniques classiques d'analyse pour lesquelles le polymère est analysé en phase solvant (GPC par exemple). Ainsi, Daoust *et al.* [4] ont dû sulfoner les chaînes de PEEK dans des acides forts pour en déterminer les masses molaires et les conformations des chaînes de polymère.

## 1.2 Caractéristiques du PEEK

### 1.2.1 *Cristallisation*

Le PEEK a une structure cristalline orthorhombique [5]. La densité de cette phase cristalline est comprise entre 1,36 et 1,41 g/cm<sup>3</sup> [6]. Ces variations de densité s'expliquent avec les variations du taux cristallinité (Tableau I. 2). La densité de la phase amorphe est de 1,26 g/cm<sup>3</sup> [7].

PEEK amorphe (kg/m <sup>3</sup> )	1,264
PEEK 20% cristallin (kg/m <sup>3</sup> )	1,291
PEEK 40% cristallin (kg/m <sup>3</sup> )	1,318
PEEK entièrement cristallin (théorie) (kg/m <sup>3</sup> )	1,4

*Tableau I. 2: Densité du PEEK en fonction de sa cristallinité [7]*

Comme beaucoup de polymères à hautes masses molaires, le taux de cristallinité du PEEK dépend de son histoire thermique, c'est-à-dire de sa mise en œuvre. Par exemple, un PEEK totalement amorphe peut être produit par un refroidissement très rapide en eau froide [8].

### 1.2.2 *Cinétique de cristallisation*

#### 1.2.2.1 *Cristallisation isotherme*

La théorie d'Avrami-Evans (Equation I. 1) décrit les cristallisations isothermes. En plus des hypothèses communes à toutes les théories cinétiques «globales», la théorie

d'Avrami-Evans fait l'hypothèse supplémentaire que la fréquence d'activation des germes  $q$  et les vitesses de croissance des entités semi-cristallines  $G$  sont constantes.

En 1986, Velisaris et Seferis [6] se sont intéressés à la cinétique de cristallisation de plaques moulées de PEEK par mesure DSC. Les données ont suggéré deux phases de nucléation. La première phase de nucléation fournit un début de cristallisation à une température de 320°C avec un exposant d'Avrami de 2.5. La deuxième phase fournit une cristallisation à une température plus élevée de 342°C avec un exposant d'Avrami de 1,5.

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-K_{\text{avrami}}(t)] * t^n$$

*Equation I. 1: Expression d'Avrami*

$\alpha(t)$  représente la cinétique de cristallisation,  $n$  représente l'exposant d'Avrami, qui dépend des caractéristiques géométriques de la croissance des cristaux et  $K_{\text{avrami}}$  est la constante d'Avrami qui dépend de façon complexe de la température, de la géométrie et de la concentration des germes. Ces deux constantes dépendent aussi du type de germination.

En 1994, Bas, A.C. Grillet, F, Thimon et N.D Alberola [9] ont proposé un diagramme TTT (temps, température, transformation) décrivant la nucléation et le phénomène de croissance de cristaux, en représentant l'évolution de la cristallisation au cours du temps et de la température. Cela permet d'optimiser les conditions de mise en œuvre des polymères. Ko et Woo [10] ont étudié le changement et la distribution des lamelles dans les sphérolites de PEEK par DSC, M.E.B et rayons X. Ils ont réalisé des isothermes de 230°C jusqu'à 310°C tous les 20°C. Ils ont démontré que les deux points de fusion du PEEK sont liés aux multiples distributions des épaisseurs des lamelles. Ils modélisent la cristallisation par la moyenne pondérée de deux processus d'Avrami. Dernièrement, à l'école des mines d'Albi, dans l'équipe de Gérard Bernhart (Université de Toulouse, Mines Albi, ICA (Institut Clément Ader)), Emeline BESSARD a travaillé sur l'étude de la cinétique de cristallisation du PEEK Victrex lors du refroidissement anisotherme [11] dans le cadre du projet INMAT 2. Elle a établi un modèle pour la cristallisation isotherme du PEEK en combinant deux processus d'Avrami généralisées comme décrit dans l'Equation I. 2.

$$\alpha(t) = w_1 * \alpha_1(t) + w_2 * \alpha_2(t)$$

Avec  $w_1 + w_2 = 1$

$$\alpha(t) = \sum_i w_i * (1 - \exp(-(K_i * t)^{n_i}))$$

*Equation I. 2: Expressions d'Avrami généralisées*

Où  $\alpha_1$  est la cristallinité associée au premier mécanisme de cristallisation et  $\alpha_2$  au second.  $K_i$  est la vitesse de cristallisation du mécanisme  $i$ ,  $n_i$ , l'exposant d'Avrami pour le mécanisme  $i$  associé,  $t$  est le temps,  $w$  est le pourcentage de chaque mécanisme, cela permet de déterminer l'importance de chaque mécanisme de cristallisation.

#### 1.2.2.2 Cristallisation non isotherme

La théorie d'Ozawa décrit les cristallisations où la vitesse de refroidissement est constante. Puisque la température varie, la vitesse de croissance  $G$  des entités cristallines, ainsi que la fréquence d'activation  $q$  ne peuvent plus être considérées comme constantes. Par contre, la théorie d'Ozawa fait l'hypothèse que  $G$  et  $q$  varient de la même façon avec la température. C'est l'hypothèse isocinétique qui se traduit par l'équation :

$$G/q = \text{constante}$$

Ces mêmes auteurs, cités précédemment, ont également étudié la cristallisation non isotherme du PEEK. La maîtrise de celle-ci est cruciale lors de la transformation d'un matériau, puisque les propriétés du matériau à l'état solide dépendent de la cristallinité, elle-même liée au processus de refroidissement. Velisaris et Seferis [6] ont réalisé des cristallisations non isothermes sur du PEEK 450P de chez Victrex, par DSC. Les échantillons de PEEK sont chauffés jusqu'à 375°C pendant 15 min puis refroidis à différentes vitesses (10, 20, 40 et 60°C/min). Ils ont aussi mesuré le taux de cristallinité par la densité. Choe et Lee ne sont pas partis de l'expression d'Avrami mais de celle de Tobin [12] pour modéliser la cristallisation du PEEK. Cette cinétique de cristallisation représente une combinaison de deux expressions de Tobin. Bas, Grillet, Thimon et Alberola [9] ont repris et poursuivi ces

travaux en réalisant des exothermes sur du PEEK K200 ICI (UK). A partir de leurs résultats, ils ont construit un diagramme de Transformation en Refroidissement Continu (TRC) représentant la température, en fonction du temps pour trois vitesses de refroidissement différentes. Ces diagrammes sont très utiles pour expliquer les structures multicouches que l'on peut rencontrer sur des échantillons injectés.

### 1.2.3 Dégradation thermiques

#### 1.2.3.1 Décomposition et inflammabilité du PEEK

Pour mettre en œuvre le PEEK, il est nécessaire de connaître les limites de température de ce matériau afin d'éviter la dégradation par oxydation. Chen *et al.* [13] ont étudié la dégradation du PEEK par thermogravimétrie (ATG) avec une vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Sous azote, jusqu'à  $415^{\circ}\text{C}$  et pendant un temps de chauffe allant jusqu'à 30 minutes, aucune dégradation du PEEK n'a été observée. Une perte de masse notable s'observe seulement au dessus de  $510^{\circ}\text{C}$  sous azote. Le taux de perte augmente graduellement jusqu'à un taux maximum à  $540^{\circ}\text{C}$ , puis chute rapidement en laissant 57% de résidu. L'augmentation de la température jusqu'à  $900^{\circ}\text{C}$ , à une vitesse de chauffe de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , cause 10% de réduction de masse supplémentaire. Dans l'air, le PEEK est stable jusqu'à  $450^{\circ}\text{C}$  pendant une courte période et s'est totalement décomposé à  $570^{\circ}\text{C}$ .

Lorsque le PEEK est porté en température au dessus de  $385^{\circ}\text{C}$ , au bout de plusieurs minutes dans une atmosphère oxydante, il a été observé que sa dégradation thermique est caractérisée par une augmentation de la masse molaire [14]. Un mécanisme de dégradation proposé consiste en un processus de scission de chaînes qui produit des radicaux attaquant les chaînes proches pour former des branches, voire une réticulation. Ceci est d'ailleurs confirmé par une augmentation de la  $T_g$  pendant les réactions thermo-oxydatives.

Lamèthe [15] a vérifié la non dégradation du PEEK Victrex sous atmosphère contrôlée à  $420^{\circ}\text{C}$ . Dès que le flux d'azote est supprimé, on observe une montée en modules ( $G'$  et  $G''$ ). La dégradation par oxydation est rapide (Figure I. 3).

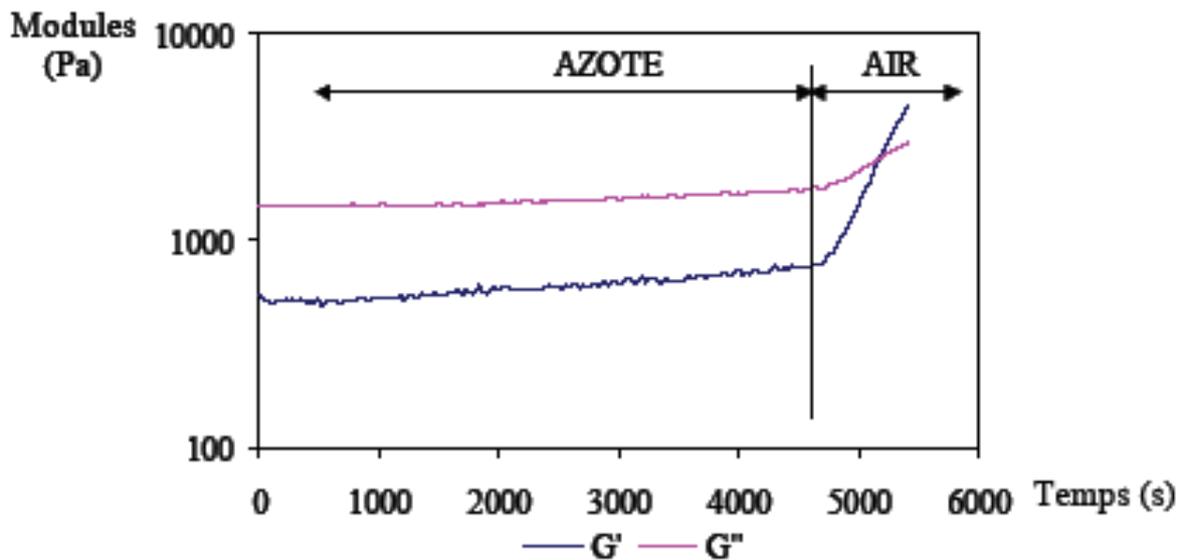


Figure I. 3: Suivi cinétique d'un échantillon de PEEK sous azote puis sous air à 420°C sur un Rhéomètre ARES[15]

#### 1.2.3.2 Décomposition du PEEK : Produits et mécanisme

Une récente étude [16] sur le mécanisme de décomposition du PEEK a été réalisée par Patel *et al.*[17]. Elle montre, grâce à la combinaison des analyses ATG couplées à un spectromètre de masse [18] et une chromatographie en phase gazeuse [19], qu'il y a scission des chaînes qui conduisent à des composants volatils. Dans la première étape de décomposition se situant aux alentours des 450°C, les auteurs ont identifié du 4-Phenoxyphenol et du 1,4-Diphenoxybenzene (Figure I. 4). Cela indique que la décomposition du PEEK se fait de deux manières : soit par le clivage de la chaîne principale, suivi des bouts de chaînes, soit, simplement par les liaisons en bout de chaînes. La dégradation à plus haute température (après 450°C) décompose les éléments de plus faible masse molaire tels que le Benzene, Diphenyl ether and methylbenzene. D'autres produits volatils apparaissent, tels que le dioxyde et le monoxyde de carbone, lorsqu'on monte encore en température. Cette étude montre aussi les premières étapes de décomposition du PEEK à 400°C au bout de 30min, 4h et 6h sous air. Les liaisons hydrogène des carbones 4 et 5 se cassent : cela laisse des liaisons carbonées libres (Figure I. 5). Les unités de PEEK se lient entre elle grâce à ces liaisons libres et forment alors des liaisons carbone-carbone, ce qui explique l'augmentation observée du module de cisaillement.

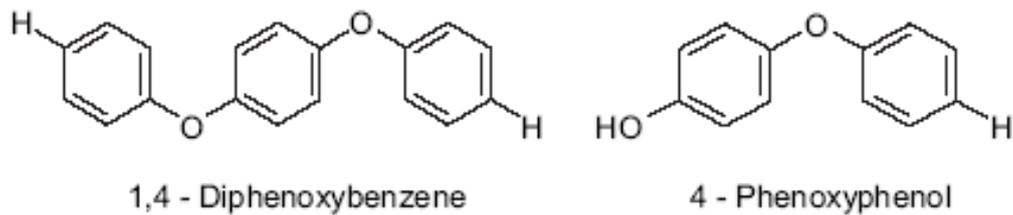


Figure I. 4: Principale dégradation du PEEK à 450°C[17]

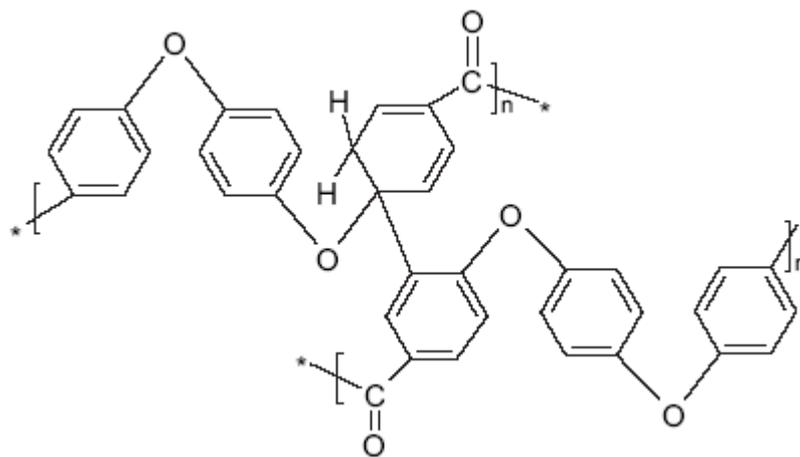


Figure I. 5: Pontage des unités de PEEK par les carbones 4 et 5[20]

### 1.3 Description des nanotubes de carbone (NTC)

#### 1.3.1 Structure des nanotubes de carbone

Le nanotube mono-paroi peut être comparé à un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et fermé aux extrémités par un demi-fullerène (Figure I. 6). Les nanotubes ont une longueur comprise entre une dizaine de microns et une centaine de microns, et un diamètre de l'ordre du nanomètre. Le facteur de forme est compris entre 100 et 1000.

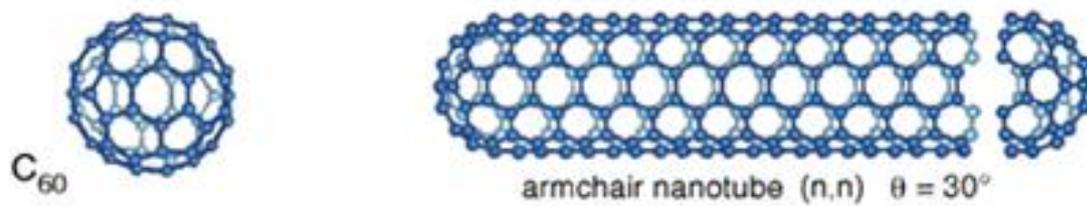


Figure I. 6: Représentation d'un nanotube de carbone et d'un fullerène  $C_{60}$

L'angle de pliage du feuillet (hélicité) définit la structure du nanotube. Cet angle permet de différencier les différents types de nanotubes qu'on peut trouver. La structure du graphène est en nid d'abeille. On peut ainsi définir le vecteur de chiralité  $\vec{C}_h$ , qui représente l'axe sur lequel le graphène est enroulé (Figure I. 7). Ce vecteur peut se définir en deux composantes d'après les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  tel que  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ ,  $n$  et  $m$  étant des scalaires. Trois types d'enroulements de nanotubes de carbone peuvent être décrits suivant les valeurs des 2 scalaires.

- $m = 0$ , le nanotube a une structure de type « zig-zag »
- $m = n$ , le nanotube a une structure de type « chaise »
- Dans les autres cas, le nanotube est « chiral ».

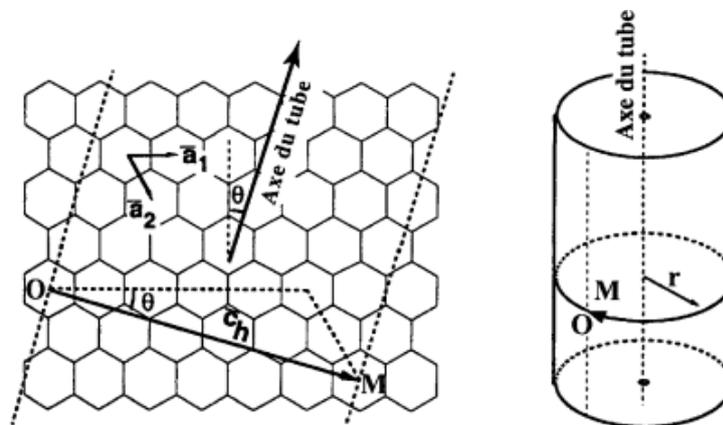


Figure I. 7: Représentation du facteur de chiralité  $C_h$

Ces différences d'hélicité donnent aux nanotubes de carbone des propriétés électriques différentes. Un nanotube de carbone de chiralité  $(n, m)$  sera métallique si  $(2n + m)$  est un multiple de 3. Sinon, il sera semi-conducteur. Donc un nanotube de carbone « chaise » sera

toujours métallique (car on a  $2m + m$ ) tandis qu'un nanotube « zig-zag » ou « chiral » sera soit métallique, soit semi-conducteur.

Il existe deux types de nanotubes de carbones (Figure I. 8)

- Les NTC mono paroi (SWCNT) constitués d'un seul feuillet de graphène
- Les NTC multi-parois (MWCNT) composés de plusieurs feuillets de graphène s'emboîtant les un aux autres de manière concentrique.

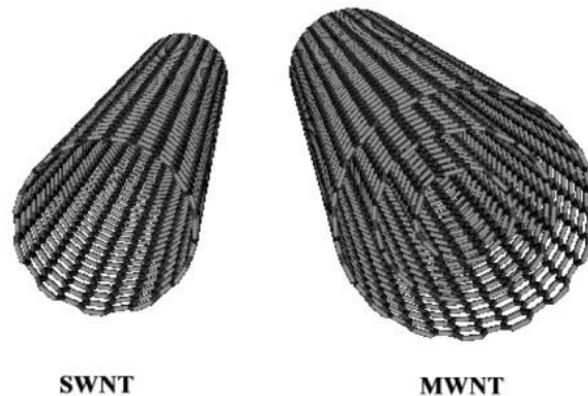


Figure I. 8: Représentation d'un nanotube monoparois et multiparois

### 1.3.2 Synthèse des nanotubes de carbone

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des nanotubes de carbone. Celles-ci peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse à haute température qui est basée sur la sublimation du carbone à  $3200^{\circ}\text{C}$  sous atmosphère inerte. Technique par l'arc électrique ou par ablation laser.
- La synthèse à moyenne température se fait par décomposition catalytique d'hydrocarbures.

Ces deux techniques de synthèses donnent des nanotubes de carbones avec des caractéristiques en nombres de parois mais aussi en tailles différentes. La quantité d'impuretés diffère aussi dans les échantillons mais rend indispensable l'étape de purification après la synthèse.

### 1.3.2.1 Synthèses haute température

➤ Technique de l'arc électrique (arc discharge evaporation)

Cette technique est découverte par Sumio Iijima en 1991 [21]. Le principe est de créer un arc électrique avec deux électrodes en graphite sous une atmosphère inerte (argon...). La cathode est composée d'un barreau de graphite fixe alors que l'anode, elle, est constituée d'un barreau de graphite mobile. Celle-ci se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre les 6000°C. Ce plasma se condense sur la cathode en un dépôt filamenteux et caoutchouteux très dense contenant les nanotubes de carbone en multi-parois (Figure I. 9).

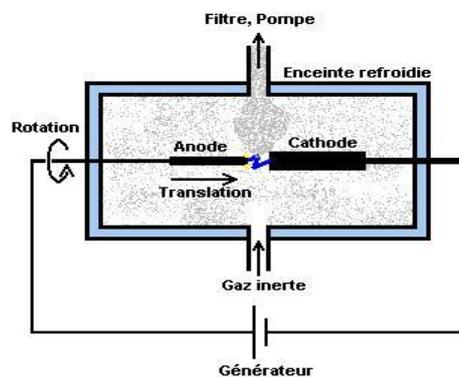


Figure I. 9: Schéma du dispositif permettant la synthèse de graphène par le procédé de Kratschmer et Hoffmann

Par la suite, des études avec un catalyseur métallique [22] ont été réalisées afin d'obtenir des nanotubes de carbone avec des propriétés différentes mais aussi pour augmenter le rendement. Le principe est d'enrichir l'anode par un catalyseur métallique (ex: le Cobalt). Le dépôt est alors essentiellement formé de nanotubes mono parois, de fullerènes, et de carbone amorphe. La purification des NTC se révèle délicate car ils se sont enchevêtrés lors de la condensation. Ce procédé est simple et permet des modifications [23] afin d'obtenir différents types de NTC. Les paramètres influents le plus sont la nature et la pression du gaz, la tension, l'intensité du courant imposé. La nature et la proportion des catalyseurs jouent aussi un rôle.

➤ Ablation laser

L'ablation laser est le second procédé. Mise au point à partir de 1992, cette méthode a permis la découverte de variétés différentes de nanotubes [24]. Elle consiste à ablater une cible de graphite sous gaz inerte avec un rayonnement laser de forte énergie (Figure I. 10) (30mJ) [25]. Le carbone est alors sublimé et entraîné dans un collecteur où il se condense. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la qualité des NTC de plus grande diversité et avec moins de phases amorphes. Elle permet aussi d'en produire une grande quantité. En 1996, Smalley *et al.* [26] ont synthétisé des SWCNT avec des électrodes en graphites et un peu de nickel et de Cobalt à 1200°C. Les images au T.E.M ont montré que les NTC étaient purs et avaient une distribution de diamètre uniforme.

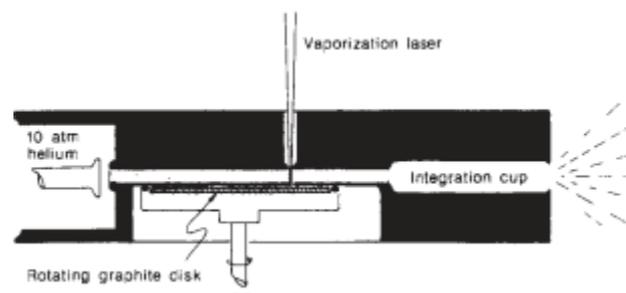


Figure I. 10: Principe de l'ablation laser

1.3.2.2 Synthèse moyenne température (< 600°C)

➤ Les méthodes catalytiques

Ces méthodes consistent à décomposer un hydrocarbure ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , et  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) généralement mélangé avec  $\text{H}_2$  à la surface de particules de catalyseur métallique. Tout cela dans un four à pression atmosphérique. Cette voie de synthèse provient des méthodes catalytiques et pyrolytiques généralement utilisées lors de la synthèse de fibres de carbone. Rodriguez [27] et Laurent *et al.* [28] ont passé en revue les avancées les plus marquantes dans la synthèse de ces nanostructures. On peut noter que les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont plus longs (de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) que ceux obtenus par la méthode de décharge d'un arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser [26]. Les méthodes passées en revue font généralement appel à des supports catalytiques préparés par imprégnation d'un substrat (graphite, alumine, silice, ou encore fibres de carbone) avec un sel du métal choisi. L'entité « métal- carbone »

ainsi formée peut se dissocier au niveau de l'interface métal-support et former ainsi le commencement d'un feuillet de carbone. De nombreux paramètres, dont la température et la durée du traitement, la composition et le débit du mélange gazeux, la nature et la taille des particules catalytiques, jouent sur la nature des espèces carbonées qui sont produites. Il est important d'avoir une taille nanométrique pour les particules de catalyseur afin de synthétiser des NTC. Cette méthode a pour avantage une synthèse en continu. En revanche, les NTC présentent plus de défauts structuraux. Certains auteurs [29] se sont focalisés sur l'optimisation du procédé en utilisant divers supports (graphite, silice) des particules métalliques différents (Fe, Co, Ni, Cu) bien dispersés. L'association Co-SiO<sub>2</sub> a conduit aux meilleurs résultats pour la synthèse de NTC multi-feuillets. Des chercheurs [30, 31] ont voulu optimiser la méthode de préparation du catalyseur en mettant au point une méthode d'échange ionique - précipitation qui permet d'obtenir une meilleure dispersion des métaux sur la silice. De ce fait ils signalent aussi une diminution de la température de réaction 600°C au lieu 700°C.

### *1.3.3 Propriétés des nanotubes de carbone*

Les nanotubes de carbone font l'objet de nombreuses études. Ils sont, à ce jour les matériaux les plus fins et les plus durs conçus par l'homme. Dans ce paragraphe, nous nous focaliserons uniquement sur les propriétés les plus intéressantes pour notre étude, c'est-à-dire les propriétés mécaniques et électriques.

#### *1.3.3.1 Propriétés mécaniques*

De nombreuses études théoriques et expérimentales concernant le comportement mécanique des NTC ont été réalisées, mais les résultats montrent des incohérences entre ces études. En effet ils montrent une plage de modules d'Young allant de 0,5 à 5TPa. Les résultats théoriques sont surestimés. Cela est dû à la présence de défauts lors de la synthèse des NTC. Il a été conclu dans un article de Keka Talukdar, et A.K. Mitra [32] que ces défauts dégradent les propriétés mécaniques des NTC. Les liaisons entre atomes de carbone confèrent aux NTC des propriétés mécaniques exceptionnelles, nettement supérieures aux autres matériaux utilisés comme charge (Tableau I. 3).

Charges	Silice	Verre	Graphite	Fibre de carbone	NTC
E (GPa)	107	69	30	200>E< 500	1 100

Tableau I. 3: Propriétés mécaniques des charges communes

De par leur facteur de forme élevé, les nanotubes de carbones possèdent de bonnes propriétés en flexibilité. Poncharal *et al.* [33] ont montré à travers des expériences de flexion induite par un champ électrique sous un microscope électronique à balayage (MET), qu'un nanotube multi parois de 20 nm de diamètre peut se courber jusqu'à atteindre un rayon de courbure de 80 nm sans dépasser sa limite élastique. Cette étude montre aussi que le module d'Young d'un nanotube multi-parois, déterminé à partir de ces essais de flexion, est d'autant plus faible que son diamètre est grand. Des chercheurs ont montré, par des expériences de traction uniaxiales sous AFM, que les NTC mono parois ont un comportement élastique linéaire jusqu'à un taux de déformation compris entre 5 et 10% et qu'au-delà, ils présentent un régime plastique [34]. La déformation plastique peut s'expliquer par la formation de défauts structuraux à leur surface (*Figure I. 11*)

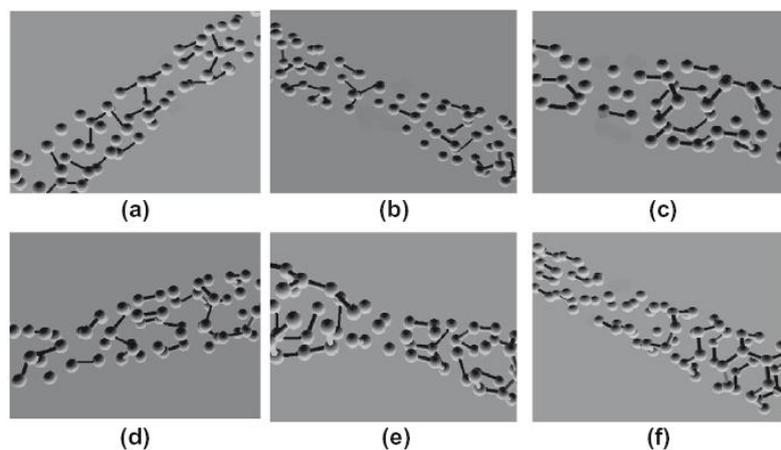


Figure I. 11: Mécanisme de fracture des SWCNTs: (a) sans défaut TB1, (b) avec 1 défaut TB1, (c) avec 2 défauts TB1, (d) sans défaut TB2, (e) avec 1 défaut TB2 et (f) avec 2 défauts TB2[34].

En ce qui concerne les nanotubes multi-parois, il peut arriver que des phénomènes de télescopage des tubes interviennent. Cela a pour conséquence de mettre en jeu les liaisons de Van der Waals qui existent entre les parois des tubes [35].

### 1.3.3.2 Propriété électronique et électrique

Les propriétés électroniques des nanotubes de carbones mono-parois sont principalement liées à l'hélicité et au diamètre du NTC [36]. Deux principaux cas de figure se présentent (Figure I. 12) :

- les nanotubes pour lesquels le vecteur de chiralité  $(n, m)$  est tel que  $n - m$  est un multiple de 3 non nul sont métalliques.
- les autres nanotubes sont des semi-conducteurs.

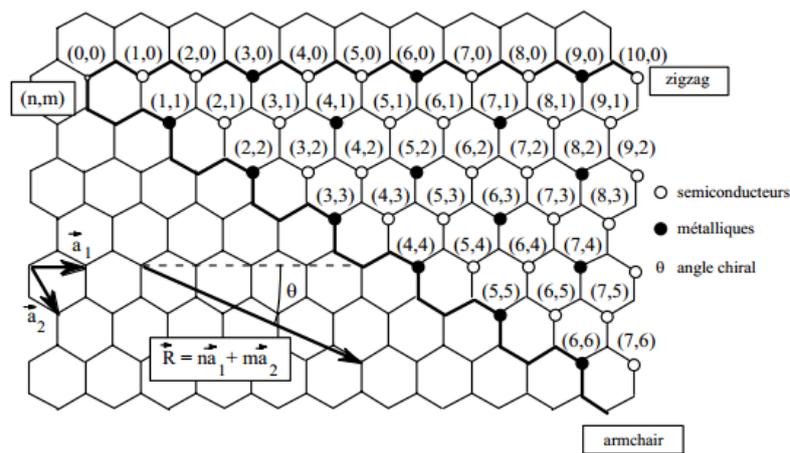


Figure I. 12: Propriétés électroniques des nanotubes de carbone monocouches en fonction de leurs indices de chiralité  $(n,m)$  [37]

Notons que la largeur de la bande d'énergie interdite (ou *gap*) entre bande de conduction et bande de valence est inversement proportionnelle au diamètre du tube. Les propriétés électroniques des nanotubes multi-parois, et en particulier celles des nanotubes bi-parois, sont plus complexes à modéliser, du fait des interactions entre électrons  $\pi$  appartenant à des parois adjacentes. La conductivité électrique élevée des nanotubes de carbone les rend potentiellement intéressants comme charges conductrices dans des matrices isolantes. La conductivité d'un NTC métallique peut atteindre  $10^5 S.cm^{-1}$  et celle d'un NTC semi-conducteur est généralement comprise entre 0,1 et  $100 S.cm^{-1}$ . Il faut également noter que les conductivités électriques mesurées sur des pastilles de NTC sont en général inférieures à celle des NTC constituant la pastille [38] : la perte de conductivité est associée à la résistance de contact tube-tube, qui est fonction de la géométrie et de la chiralité des tubes, ainsi que de la force de pressage des tubes lors de la préparation de la pastille.

### 1.3.4 Caractéristiques des nanotubes de carbones GRAPHISTRENGTH d'ARKEMA

Cette partie traite de la caractérisation des nanotubes de carbone utilisés pour doper la matrice PEEK. Il s'agit des C100 d'ARKEMA commercialisés sous le nom de GRAPHISTRENGTH®. Les résultats décrits dans ce paragraphe proviennent de la thèse de Antoine LUCAS [39] qui a travaillé sur la dispersion et le filage continu par coagulation de nanotubes de carbone.

#### 1.3.4.1 Caractérisation thermique

Les nanotubes C100 sont synthétisés par CCVD (Catalytic Chemical Vapour Deposition). Ils se présentent sous forme aérosol. Ils contiennent des impuretés issues de la synthèse telle que le catalyseur utilisé (fer) et les substrats (particules d'alumine). Antoine LUCAS a travaillé sur la teneur en impuretés, car celles-ci peuvent affecter les propriétés de dispersion des nanotubes mais également celles de la matrice. Il a réalisé des analyses thermogravimétriques (ATG) (Figure I. 13 et Figure I. 4) avec le programme de température suivant : montée jusqu'à 800°C avec une rampe de 5°C.min<sup>-1</sup>, suivie d'une isotherme pendant 1h. Les analyses ont été réalisées sous air pour dégrader les nanotubes de carbone à haute température.

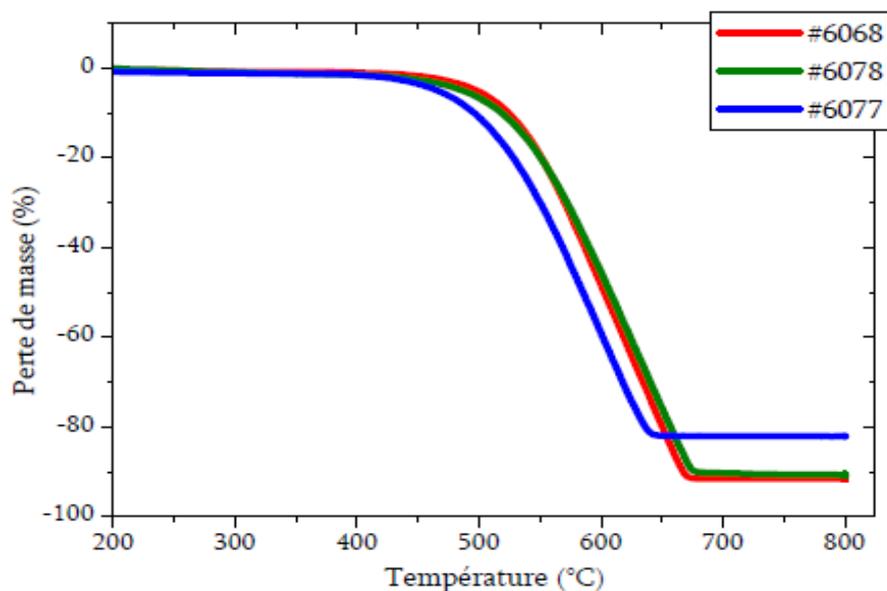


Figure I. 13: Analyses thermogravimétriques sous air des différents lots de NTC

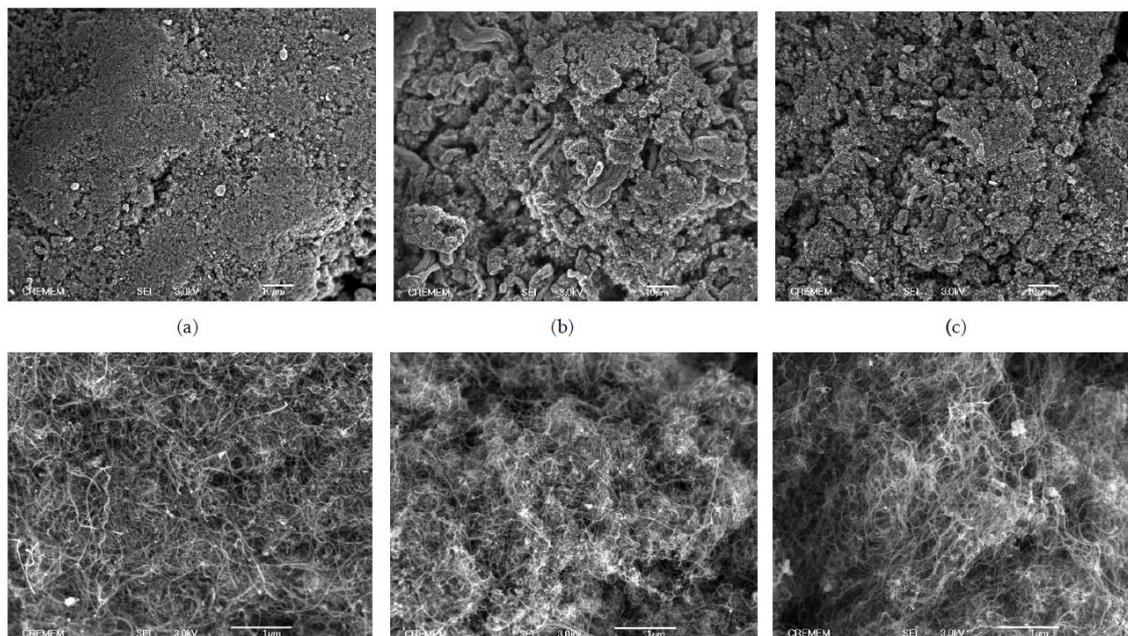
Référence	Taux de cendre (GRL) (wt%)
#6068	7
#6078	10
#6077	20

*Tableau I. 4: Pertes de masse (%) en Analyses ThermoGravimétriques sous air pour les MWNTs Arkema #6068 (rouge) ; #6078 (vert) ; et #6077 (bleu) issus de la synthèse. La deuxième colonne répertorie les valeurs de taux de cendres fournies par le GRL (Groupement Recherche de Lacq [39]).*

Les résultats révèlent des taux de cendres allant de 8 à 19 % en masse selon les conditions de synthèse. Le lot de nanotubes de carbone dédié à notre projet a toujours été le même : réf : 10197. Arkema annonce un taux d'impureté en carbone de 10%.

#### 1.3.4.2 Morphologie des nanotubes de carbone par analyses M.E.B

La morphologie des nanotubes de carbone a été étudiée par microscopie électronique à balayage (M.E.B). Antoine LUCAS a mené des observations sur les trois lots de MWNTs Arkema #6077, #6068, #6078, dans le but d'analyser l'enchevêtrement de chaque lot. Les poudres ont été au préalable dispersées dans l'éthanol à l'aide d'un bain à ultrasons pendant une durée de 5 minutes puis séchées. Les MWNTs ayant une conductivité suffisante n'ont pas été métallisés. Même si notre lot de nanotubes n'est pas identique, cette étude permet de donner un premier aperçu des nanotubes de carbone qui nous sont fournis.



*Figure I. 14: Clichés de Microscopie Electronique à Balayage des MWNTs Arkema #6068 (a), #6078 (b), #6077 (c) avant purification. Accélération : 3kV Echelles : 10μm (haut) et 1μm (bas)[39]*

On constate que les trois lots sont fortement enchevêtrés (Figure I. 14). Les MWNTs #6078 (b) et surtout les #6077 (c) semblent légèrement moins compacts que les #6068 (a). Les impuretés sont visibles en microscopie électronique à balayage et ce dans les trois échantillons. Les particules catalytiques (fer) sont repérables par leur forte émission. Cependant, il est difficile de différencier les longueurs et les états d'enchevêtrement des MWNTs par ces observations. Les nanotubes de carbone des trois lots ont par ailleurs des diamètres comparables de l'ordre de  $d \approx 10nm$ .

#### 1.4 Phénomène de percolation électrique

Le terme de percolation a été introduit dans les années 50 par Broadbent et Hammersley afin de définir le passage d'un fluide dans un filtre partiellement obstrué. Ce terme est maintenant utilisé dans beaucoup de domaines, et fait appel à la notion de diffusion dans un système aléatoire partiellement connecté : eau à travers le café dans un percolateur, propagation d'incendie dans une forêt, ... Supposons un réseau quelconque formé de sites et de liens, occupé ou non (Figure I. 15). Un site est défini comme le point d'intersection entre segments, et un lien correspond à un segment du réseau.

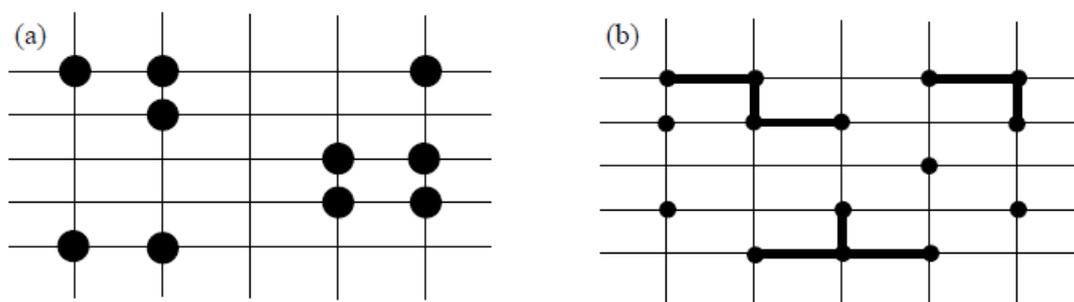


Figure I. 15: Percolations par sites (a) ou par liaisons (b) dans un réseau 2D

Intéressons-nous à la percolation par liens dans un réseau 2D. Soit  $p$  la probabilité pour qu'un lien soit occupé. Si  $p = 0$ , tous les liens sont inoccupés. Quand  $p$  augmente, il apparaît des liens occupés puis quelques structures isolées de plusieurs liens occupés, appelées amas. Si  $p$  augmente encore, la taille de l'amas augmente et d'autres amas apparaissent encore. Pour une valeur critique de  $p$ , appelée seuil de percolation  $p_c$ , un amas

permet le passage d'un côté à l'autre du réseau. On le qualifie d'amas infini ou percolant. On note alors un brusque changement des propriétés du réseau.

Deux grandeurs principales permettent de décrire un amas du réseau :

- $P(p)$  : la probabilité pour qu'un lien appartienne à l'amas infini ;
- $\xi(p)$  : la longueur de corrélation, que l'on peut définir comme la distance moyenne entre deux sites appartenant à un même amas de taille finie. D'après la définition du seuil de percolation  $p_c$ , la longueur de corrélation diverge lorsque  $p$  tend vers  $p_c$ . Le fait que la longueur de corrélation soit infinie à partir du seuil implique que l'amas est fractal [40].

Au-dessus du seuil de percolation, ces grandeurs caractéristiques obéissent à des lois en puissance. Les exposants critiques suivent l'hypothèse d'universalité : ils ne dépendent que de la dimension de l'espace considéré (Tableau I. 5).

Paramètres	Exposant	2D	3D
$P(p) \propto (p-p_c)^\beta, p \rightarrow p_c^+$	$\beta$	5/36	0,41
$\xi(p) \propto (p-p_c)^{-\nu}, p \rightarrow p_c$	$\nu$	4/3	0,88

*Tableau I. 5: Valeurs universelles des exposants critiques en fonction de la dimension d'espace [41]*

Il a été démontré que le seuil dépend de la dimension de l'espace (1D, 2D ou 3D), du type de réseau, de la forme et du facteur de forme (rapport longueur sur diamètre) des inclusions formant les amas [42]. Dans le cas de réseaux ordonnés, les seuils de percolation (de liens ou de sites) peuvent être déterminés à partir de considérations géométriques. Pour la percolation de liens par exemple, le seuil décroît avec le nombre de coordination  $Z$ , qui est le nombre de liens connectés à un même site. Ainsi,  $p_c$  varie entre  $\approx 0,65$  pour un réseau en nid d'abeille (pour lequel  $Z = 3$ ), et  $\approx 0,12$  pour un réseau cubique face centrée (pour lequel  $Z = 12$ ). Le seuil dépend également du facteur de forme des inclusions. Yi et Sastry ont par exemple montré que, pour des ellipses de tailles et de formes uniformes, la fraction volumique critique  $p_c$  décroît exponentiellement lorsque le facteur de forme augmente (Figure I. 16) [43]

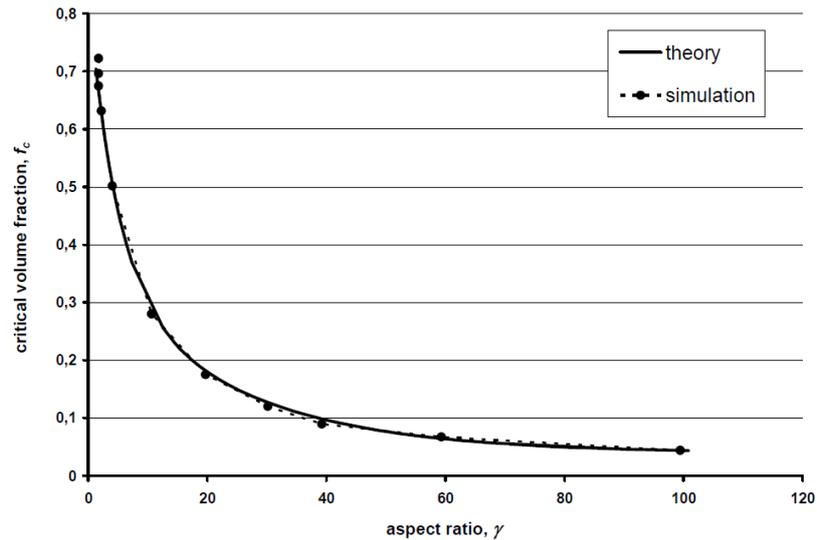


Figure I. 16: Evolution de la fraction critique en 2D en fonction du facteur de forme des charges [43]

La théorie statistique de la percolation est avant tout une loi géométrique. Elle a pu également être utilisée dans de nombreux domaines scientifiques. Elle a ainsi été employée pour décrire la percolation d'objets dispersés en surface ou en volume. Afin de traduire le brusque changement en réponse à une variation même très faible des conditions extérieures, il a été montré de façon semi-empirique que pour des fractions proches du seuil de percolation, les propriétés évoluaient selon l'expression :

$$X \propto (p - p_c)^{\pm \text{exposant}}$$

Nous allons maintenant préciser la manière dont cette théorie peut s'appliquer aux propriétés électriques et mécaniques des matériaux composites. Dans le cas d'un mélange isolant/conducteur électrique, les propriétés de transport électrique peuvent être décrites dans le cadre de la théorie de la percolation. Kirkpatrick a par exemple utilisé ce concept en 1973 et a montré que l'évolution de la conductivité électrique avec la fraction volumique de liens actifs pouvait être modélisée en supposant que les liens actifs sont des résistances [44]. Son modèle conduit à la loi suivante pour la conductivité électrique  $\sigma$  de systèmes hétérophasés, dans le cas d'une dispersion aléatoire de particules conductrices de tailles et de formes homogènes dans une matrice isolante :

$$\text{pour } p > p_c, \sigma \propto (p - p_c)^t$$

$p$  et  $p_c$  désignent ici la fraction volumique du système et la fraction volumique au seuil de percolation, respectivement.

Dans ce modèle, l'exposant  $t$  est associé aux propriétés de transport, et dépend uniquement de

la dimension de l'espace dans lequel on se place. Il est qualifié d'universel ou d'invariant dimensionnel. Des simulations numériques prévoient des valeurs de l'exposant  $t$  de l'ordre de 1,3 en 2D et comprises entre 1,6 et 2,0 en 3D. La valeur de l'exposant  $t$  n'est pas déduite de la probabilité  $P(p)$ , puisque tous les liens de l'amas infini ne sont pas utiles à la conduction électrique (bras morts) :

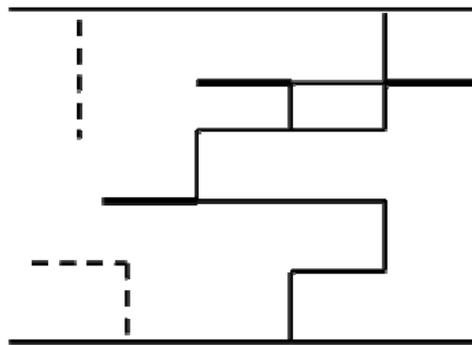


Figure I. 17: Représentation schématique d'un réseau percolant : amas infini (trait continu), bras morts (gras) et amas isolés (pointillés)

Il existe cependant un certain nombre d'études expérimentales pour lesquelles l'exposant critique de conductivité est significativement éloigné de sa valeur « universelle ». Les valeurs de  $t$  supérieures à 2 sont généralement associées à la conduction par effet tunnel. L'effet tunnel est un phénomène où un électron peut traverser une barrière isolante même si son énergie cinétique est plus faible que l'énergie de bande interdite. La mécanique quantique permet d'expliquer ce phénomène par la délocalisation de l'électron : la nature ondulatoire de l'électron incident conduit à une probabilité non nulle de le trouver de l'autre côté de la barrière, quand l'épaisseur de celle-ci est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde associée à l'électron. A titre d'exemple, dans le cas de composites au noir de carbone/polymère, Rubin *et al.* mettent en évidence une valeur de l'exposant critique de percolation de 6,4 [45]. Ils l'attribuent au fait que le déplacement des électrons, d'un amas à un autre, se fait par effet tunnel, avec :

$$t = t_{un} + \left(\frac{a}{d} - 1\right)$$

Dans cette expression,  $t_{un}$  est l'exposant de conductivité dans le cas universel,  $a$  la distance entre 2 particules sphériques et  $d$  la distance tunnel du système (distance que les électrons parcourent dans la bande interdite). S'il n'y a pas d'effet tunnel,  $a/d = 1$  et  $t = t_{un}$ . Dans les composites charges conductrices/polymère, les mesures de la conductivité en fonction de

la fraction de charges font souvent apparaître des écarts importants avec les valeurs prévues par la théorie de la percolation. Lux a ainsi mis en évidence le rôle des interactions entre charges et polymère [46]. Une bonne affinité chimique entre la charge et la matrice facilite la dispersion des charges, mais empêche la formation d'un réseau formé uniquement de particules conductrices. De la même manière, une bonne mouillabilité des charges par une matrice isolante entraîne le recouvrement de la charge par la matrice, ce qui a tendance à minimiser les contacts entre charges conductrices, et retarde par conséquent l'apparition de la percolation. La théorie de la percolation est également utilisée, dans le cas des polymères chargés, pour modéliser l'évolution du module d'Young et du module de cisaillement avec le taux de charges. En supposant une fraction  $p$  de liens constitués de ressorts, baignant dans un milieu ne possédant pas d'élasticité, on montre que les propriétés élastiques des composites obéissent, comme la conductivité, à une loi de puissance, valable au-delà du seuil de percolation (Equation I. 3) [47] :

$$\text{Pour } p > p_c, E \propto (p - p_c)^f \text{ et } G \propto (p - p_c)^f$$

*p et  $p_c$  désignent ici la fraction volumique du système et la fraction volumique au seuil de percolation, respectivement.*

*Equation I. 3: Loi puissance sur les modules*

La valeur de  $f$  dépend des hypothèses faites sur le type de sollicitation pouvant s'appliquer aux liens formant le réseau percolant. Si l'on considère une force isotrope (invariante par rotation) entre proches voisins dans le réseau, on aboutit à une valeur de l'exposant  $f$  comprise entre 1,7 et 1,9 [48]. Par contre, si l'on considère une force centrale (qui ne dépend que de la distance entre particules) entre proches voisins, on trouve une valeur de  $f$  de 4,4 pour un réseau 3D cfc (cubique face centrée) [49]. Dans le modèle de Kantor et Webman, deux types de contributions sont pris en compte dans l'énergie élastique : une force centrale et une force de flexion [50]. Pour des matériaux macroscopiquement inhomogènes, c'est-à-dire avec des régions rigides et souples, l'exposant  $f$  est égal à 2,85. Dans le cas d'un système homogène,  $f \sim 3$ . Les résultats expérimentaux obtenus sur des composites peuvent faire apparaître des valeurs de l'exposant  $f$  significativement plus élevées. C'est ce qui a été observé par exemple pour des élastomères renforcés par du noir de carbone par Heinrich *et al.*, qui mettent en évidence une valeur de  $f$  de l'ordre de 3,5 [51]. Ces auteurs émettent l'hypothèse que les différences entre théorie et résultats expérimentaux proviennent du

développement d'agrégats, considérés comme la phase renforçante. Dans le cas d'élastomères renforcés par de la silice précipitée, Cassagnau a récemment établi des valeurs de l'exposant  $f$  encore plus importantes ( $\approx 4,5$ ) et proches de celles publiées par Rueb ou Piau sur des gels physiques silicone – silice ou des gels colloïdaux de silice [52-54]. Ces différentes valeurs sont attribuées au mode de croissance des agrégats. Les valeurs les plus importantes correspondent à des agrégats fortement structurés, alors que les agrégats plus compacts présentent des exposants  $f \sim 3,5$ . La théorie de la percolation, appliquée aux propriétés de conductivité et d'élasticité de composites charges/polymère, montre que les seuils de percolation et les lois d'évolution des propriétés au voisinage du seuil sont liés à la forme du réseau, au facteur de forme des charges, aux interactions charges-polymère et à la dispersion des charges dans la matrice. Les propriétés physiques de ces matériaux dépendent donc fortement de leur structure à l'échelle micro et nanométrique. Cette structure est en partie liée, dans le cas de nanocomposites nanotubes de carbone/polymère, au mode de préparation des composites : nous allons d'abord nous intéresser à cet aspect, avant de détailler l'état de l'art concernant les propriétés physiques de ces nanocomposites.

### 1.5 Nanocomposites NTC/polymères thermoplastiques

Un matériau composite désigne un matériau associant deux phases immiscibles. Une phase continue, appelée matrice, enrobe une seconde phase qualifiée de phase dispersée. Dans les composites, la phase dispersée est constituée de particules solides, de taille micrométrique ou nanométrique (on parle alors de nanocomposites). Elle est qualifiée de renfort quand elle confère au matériau des propriétés mécaniques supérieures aux propriétés du polymère seul. Le besoin de matériaux à performances élevées entraîne un effort de recherche constant sur l'élaboration de nouveaux composites. L'idée maîtresse de ces études est de combiner deux phases aux propriétés souvent très contrastées, afin d'obtenir une synergie des propriétés dans un matériau associant les performances de chacun de ses constituants. Un intérêt croissant est porté aux nanocomposites inorganique/organique dans lesquels des particules nanométriques inorganiques sont dispersées dans une matrice organique polymère.

La première étude de composites NTC/polymère a été présentée en 1994 par Ajayan *et al.* [55]. Mais ce n'est qu'en 1998 que les travaux sur ces nanocomposites se sont réellement amplifiés. L'objectif de l'introduction de nanotubes de carbone comme renforts dans des polymères est l'obtention d'un composite combinant les propriétés des polymères (légèreté,

facilité de mise en forme, coût réduit) tout en tirant avantage des propriétés physiques (en particulier électriques et mécaniques) exceptionnelles des NTC. On cherche notamment à fabriquer des composites conducteurs à des taux de NTC les plus faibles possibles.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux différentes méthodes d'élaboration des nanocomposites NTC/polymère, ainsi qu'à leurs propriétés électriques et mécaniques.

### *1.5.1 Méthodes de mise en œuvre*

Avec un facteur de forme élevé, les nanotubes de carbone permettent d'atteindre le seuil de percolation électrique avec de très faibles taux massiques. Pour y arriver, il est nécessaire de disperser correctement les NTC dans la matrice polymère, ce qui représente le challenge, étant donné la tendance des nanotubes à s'organiser en faisceaux, sous l'effet des forces de van der Waals entre tubes voisins.

La mauvaise affinité entre les NTC et la matrice polymère est un autre problème. Les polymères peuvent interagir avec les nanotubes de carbone par l'intermédiaire d'interactions électrostatiques, de recouvrement  $\pi$ , de liaisons covalentes ou de liaisons hydrogènes. Les polymères présentant l'affinité la plus importante avec les NTC sont donc les polymères conducteurs, tels que le poly acétylène, la poly aniline et le poly paraphénylène vinylène [56]. En effet, les nanotubes et les polymères conducteurs sont des systèmes conjugués qui peuvent interagir par l'intermédiaire d'interactions  $\pi$ - $\pi$ . Le cas des composites NTC/polymère à matrice de polymère conducteur dépasse le cadre de cette étude : nous nous sommes intéressés à l'élaboration de composites NTC/polymère à matrice isolante.

De nombreuses études sont donc consacrées à la mise au point de techniques de dispersion efficaces des NTC dans une matrice polymère: nous allons maintenant passer en revue les plus significatives. La façon la plus simple de disperser des charges dans une matrice polymère est de mettre les deux phases en présence et de fournir de l'énergie mécanique : nous présentons en premier lieu les difficultés rencontrées par l'utilisation de méthodes mécaniques dans le cas de composites NTC/polymère. Les méthodes proposées pour répondre à ces difficultés reposent sur la modification de l'interface nanotubes/matrice, par l'utilisation de surfactants, ou par la fonctionnalisation de la surface des nanotubes : nous passons ces méthodes en revue dans un second temps.

Cette revue s'est limitée aux polymères thermoplastiques, qui sont l'objet de cette thèse.

### 1.5.1.1 Mélange mécanique

Le mélange mécanique correspond à l'apport d'énergie sous forme mécanique pour disperser les nanotubes de carbone dans une matrice polymère. On distingue deux méthodes de mélanges mécaniques :

- Le mélange en phase fondue : méthode qui se rapproche le plus des procédés industriels de transformation des matières plastiques, en particulier l'extrusion.
- Le mélange en voie solvant : utilisé par de nombreuses équipes de recherche ; la dissolution de la matrice dans un bon solvant permet de diminuer la viscosité de la phase continue, et par conséquent, l'énergie mécanique nécessaire pour obtenir une bonne dispersion. Cette technique impose une étape finale d'évaporation du solvant.

#### ➤ Mélange en phase fondue

Dans le contexte industriel, la méthode généralement employée pour la préparation de nanocomposites est le mélange en voie fondue par le procédé d'extrusion. L'extrusion bi-vis est l'une des méthodes pour mettre en œuvre des composites NTC/polymère thermoplastique sous forme finie ou semi finie à l'échelle industrielle. Elle permet la fabrication de compounds (mélange à concentration souhaité) ou de masterbatches (mélange à haute concentration destiné à la dilution) directement et en grande quantité. Des essais de mélanges en phase fondue ont été réalisés avec la plupart des thermoplastiques couramment utilisés: polystyrène (PS) [57], polyacide lactique (PLA) [58], poly(caprolactone) (PCL) [59] , polypropylène (PP) [60, 61], polycarbonate (PC) [62-66] , polyamide (PA) [66, 67], polyéthylène (PE) [66] mélanges polycarbonate/polyéthylène (PC/PE) [68] , polyéthylène téréphtalate (PET) [69], polybutylène téréphtalate (PBT) [66], mais aussi dans des matrices hautes performances avec le PEI ou le PEEK [70-72]. Bangarusampanth *et al.* [73], Diez-Pascual *et al.* [71] et Rong *et al.* [74] dispersent des NTC dans une matrice PEEK au moyen d'une extrudeuse bi-vis corotative, ou d'un mélangeur interne, à des vitesses de rotation de l'ordre de 200 rpm et des températures comprises entre 350 et 380°C. Ces études montrent des seuils de percolation électrique à des concentrations massiques en NTC comprises entre 0,5% et 2%*m*.

Bauhofer et Kovacs [75] ont étudié les diverses méthodes de préparation des nanocomposites NTC/polymère thermoplastique, et ont montré que les mélanges en voie

fondu conduisent à des seuils de percolation électrique systématiquement plus élevés en comparaison avec les mélanges en voie solvant.

De plus il a été mis en évidence que des cisaillements trop importants pouvaient endommager les nanotubes de carbone. La déstructuration des amas de nanotubes de carbone, liés entre eux par les liaisons de Van der Waals est une étape essentielle afin d'obtenir une bonne dispersion. Pour cela, il faut fournir, par l'intermédiaire du cisaillement provoqué par les vis de l'extrudeuse, une énergie au mélange. Cette énergie est d'autant plus importante que la viscosité du polymère fondu est élevée. L'apport d'énergie lors de la phase de mélange est essentiellement influencé par la vitesse de vis. La solution d'extruder à des vitesses de vis élevées est souvent retenue. Cependant, utiliser beaucoup d'énergie pour désenchevêtrer les nanotubes peut avoir des conséquences. En effet, la longueur moyenne des nanotubes diminue lorsque l'énergie de mélange augmente, comme cela a été mis en évidence par Andrews *et al.* [76]. En d'autres termes, l'énergie importante nécessaire lors d'un mélange en phase fondue peut suffire à casser les nanotubes de carbone. Cela représente un inconvénient majeur de cette méthode, car on dégrade alors fortement les propriétés électriques et mécaniques des nanotubes de carbone, et par conséquent celles des composites.

L'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion des nanotubes de carbone a été étudiée par Pötschke *et al.* [57-59, 62-64, 66, 67] et Tambe *et al.* [61]. Ces auteurs ont étudié l'influence des paramètres d'extrusion comme l'alimentation de la trémie, les vitesses de vis ou encore le profil de vis et de température. Ils ont utilisé les réponses à ces paramètres (c'est à dire l'Energie Mécanique Spécifique (EMS) et la distribution des temps de séjour) pour la compréhension de la dispersion des nanocharges dans une extrudeuse bi-vis. La dispersion des NTC dans la matrice a été évaluée par différentes caractérisations comme : la microscopie optique, la microscopie électronique en transmission M.E.T, par des mesures de conductivité électrique corrélées avec les mesures de rhéologie. Ils montrent que le fait d'augmenter l'EMS, (en diminuant le débit, en augmentant la vitesse de vis ou en faisant varier le profil de vis) amènent toujours à une meilleure dispersion.

Un autre résultat important de ces auteurs est la dispersion des NTC en deux mécanismes durant la phase de mélangeage : rupture des gros agglomérats et érosion des tubes individuels se situant entre l'agglomérat et la matrice [62-64, 67]. Le premier mécanisme de rupture apparaît aux fortes énergies mécaniques alors que le second est dominant pour les faibles niveaux d'énergie.

Hwang *et al* ont étudié l'influence des vitesses de vis sur la dispersion des NTC dans la matrice polymère. Les échantillons sont préparés à partir d'un masterbatch PP/15wt%MWCNT [77] préparé par extrusion. Les auteurs trouvent un optimum des propriétés rhéologiques et électriques, qui n'est pas obtenu avec la vitesse de vis la plus élevée mais pour une vitesse intermédiaire. Ils attribuent ces résultats à une dégradation causée par la trop forte vitesse de vis, qui induit un trop fort cisaillement ayant pu endommager les nanotubes de carbone.

Un autre point à signaler est l'augmentation de la viscosité du mélange NTC/polymère avec la fraction massique de nanotubes, comme c'est le cas pour tout type de polymère chargé [78]. Cependant, dans le cas des NTC, cette augmentation est beaucoup plus rapide que dans le cas de charges conventionnelles telles que les fibres courtes ou le noir de carbone [65], pour des raisons tenant au facteur de forme élevé des nanotubes. Ceci accroît encore la difficulté d'obtention, par cette méthode, d'une dispersion homogène des nanotubes. D'autre part, les fortes viscosités des composites NTC/polymère fondu induisent de forts taux de cisaillement lors du mélange, pouvant provoquer une dégradation du polymère, comme cela a été observé par Pötschke *et al.* dans le cas de mélanges nanotubes de carbone multi-parois/polycarbonate et poly acide lactique [58, 65].

En résumé, la fabrication de composites NTC/polymère par mélange en phase fondue est rendue difficile par la viscosité élevée de la matrice polymère, et par le fait que cette viscosité augmente fortement avec l'ajout de nanotubes de carbone. D'autre part, la dispersion des nanotubes ainsi obtenue est généralement inhomogène, altérant les propriétés physiques recherchées pour ce type de composites.

Préparer les échantillons en voie solvant permet alors de s'affranchir des problèmes relatifs à la viscosité des composites. Certaines équipes utilisent une combinaison du mélange en phase fondue et du mélange en voie solvant, afin de combiner les avantages des deux méthodes [79]. Cependant, le mélange en voie solvant est très souvent utilisé, à l'échelle du laboratoire, comme méthode pour incorporer les nanotubes à une matrice polymère, comme nous allons le voir maintenant.

### ➤ Mélange en voie solvant

Le principe de cette méthode consiste à solubiliser les NTC et la matrice polymère dans des solvants communs, puis d'évaporer le solvant afin d'obtenir un film de composite.

Les nanotubes ayant tendance à s'agglomérer entre eux, un des avantages de cette méthode est que l'agitation d'une suspension de nanotubes, de viscosité plus faible qu'un mélange NTC/polymère en phase fondue, facilite le désenchevêtrement et la dispersion des NTC. Des articles récents passent en revue les composites fabriqués en utilisant cette méthode [80]. En particulier, Coleman *et al.* [80] montrent que la plupart des méthodes par voie solvant sont des variantes de la procédure suivante :

1. Dispersion des nanotubes soit dans un solvant, soit dans une solution de polymère par agitation mécanique
2. Mélange des nanotubes et du polymère en solution par agitation mécanique
3. Evaporation contrôlée du solvant et obtention d'un film de composite.

L'énergie mécanique nécessaire pour désenchevêtrer les nanotubes est apportée par un agitateur magnétique, en utilisant un mélangeur ou encore avec des ultrasons [81]. L'utilisation d'un doigt à ultrasons permet alors l'apport localisé d'une énergie importante. Il faut toutefois optimiser le temps d'application de ces méthodes car s'il est trop long, il y a risque de casser les NTC.

Il est important de noter que la méthode de mélange en voie solvant repose sur la bonne dispersion des NTC dans le solvant utilisé. Le choix du solvant se fait généralement sur des critères de solubilité du polymère. Toutefois, les nanotubes purs sont difficiles à disperser dans la plupart des solvants. Pour résoudre ce problème, de nombreux groupes utilisent un surfactant afin de mieux disperser les nanotubes dans le solvant [82, 83]. L'utilisation d'un surfactant est une première approche de modification chimique, non covalente, de la surface des nanotubes : nous l'étudierons donc en détails ultérieurement.

Quelques articles décrivent l'élaboration de nanocomposites à matrice thermostable par voie solvant. Tianxi Liu *et al.* ont réalisé des nanocomposites Poly(Ether-Imide) PEI/MWCNT en dispersant les agglomérats de MWCNT dans une solution d'acide polyamique par mélange mécanique [70]. Les films minces de nanocomposites polyamique chargés à 2 % en masse sont obtenus après évaporation du solvant. Cette méthode de dispersion en voie solvant est parfaitement adaptée en laboratoire, car elle utilise les NTC en suspension dans un solvant, éliminant la voie sèche qui est contraignante du point de vue hygiène et sécurité. Par contre, cette méthode devient peu rentable et difficile à mettre en œuvre comme procédé industriel. Diez Pascual *et al.* [71] se sont intéressés à la dispersion de nanotubes de carbone dans la matrice PEEK en les mélangeant tous les deux à de l'éthanol. Le PEEK n'est pas soluble dans l'éthanol : les auteurs obtiennent donc une pâte qu'ils passent

aux ultrasons avant de les faire sécher puis extrudent ce mélange poudre/poudre. Ils obtiennent des taux de percolation électrique relativement bas (inférieurs à 1% massique). Diez-Pascual *et al.* [84] se sont également intéressés à l'utilisation de PEI comme agent compatibilisant. Des SWCNTS sont dispersés mécaniquement et par ultrasons dans une solution PEI/chloroforme ; le mélange PEI/SWCNT est ensuite dispersé avec le PEEK au moyen de l'extrudeuse. Il est important de rappeler que la voie solvant pour disperser directement des NTC dans la matrice PEEK est inopérante. La pré-dispersion dans le PEI des NTC par voie solvant est donc tout à fait indiquée, le PEI étant miscible avec le PEEK.

La principale limitation à la méthode de mélange en voie solvant est la difficulté d'application aux procédés industriels standards, qui cantonnent son usage à l'échelle du laboratoire. D'autre part, bien que la dispersion de NTC obtenue par cette technique soit plus homogène que celle obtenue en phase fondue, il reste le problème de compatibilité entre les nanotubes et la matrice polymère. Afin d'améliorer la qualité de l'interface, et donc les interactions entre les nanotubes et la matrice polymère, on peut modifier chimiquement la surface des nanotubes. Nous allons détailler dans le paragraphe suivant les différentes techniques utilisées.

### 1.5.1.2 Modification chimique des nanotubes de carbone

La préparation de nanocomposites nanotubes de carbone/polymère par simple agitation mécanique, que ce soit en phase fondue ou en voie solvant, est limitée par les fortes interactions de van der Waals entre nanotubes de carbone, à l'origine de la formation des amas. De nombreuses méthodes de modification de la surface des nanotubes de carbone ont été proposées dans la littérature, afin de pallier ce problème. Ces modifications chimiques visent également à améliorer la compatibilité entre les NTC et la matrice polymère, ou en d'autres termes, la qualité de l'interface entre charge et matrice : on peut alors s'attendre à une optimisation de transfert de contraintes à l'interface, comme nous le verrons dans le paragraphe consacré aux propriétés mécaniques des nanocomposites.

Les méthodes de modification de l'interface sont souvent regroupées sous le terme générique de « fonctionnalisation » des nanotubes de carbone [85]. On peut distinguer plusieurs grands types de méthodes :

- La modification chimique de la surface des nanotubes après leur synthèse ;

- L'utilisation de molécules (surfactifs ou polymères) jouant le rôle d'agent de surface ;
- La polymérisation in situ de la matrice, ainsi que le greffage de polymère à la surface des nanotubes de carbone.

La forte viscosité des polymères empêche la bonne dispersion des nanotubes de carbone. Afin d'éviter ce problème, il est possible de synthétiser le polymère en présence des NTC, ceux-ci étant plus facilement dispersables dans le monomère. Cette technique de polymérisation in situ peut alors aboutir au greffage du polymère à la surface des NTC.

➤ Modification post-synthèse de la surface des nanotubes de carbone

Le manque de groupements fonctionnels à la surface des nanotubes de carbone rend difficile leur dispersion dans un solvant ou dans une matrice polymère. Une des solutions proposées pour remédier à ce problème est de modifier chimiquement la surface des NTC, à l'issue de leur synthèse, afin de créer des groupements fonctionnels, et de les rendre plus compatibles avec un solvant ou une matrice polymère.

Des travaux ont été menés afin d'incorporer dans une matrice polymère des nanotubes chimiquement modifiés contenant différents groupes fonctionnels. Par exemple, Liu et al. ont fonctionnalisé les nanotubes par traitement acide, avec un mélange d'acides nitrique et chlorhydrique [86]. Ce type de traitement conduit à l'oxydation des NTC et permet d'introduire des groupements acides carboxyliques et hydroxyles aux extrémités des tubes, ou encore au niveau des défauts structuraux des feuillets [86]. Les groupements introduits peuvent alors réagir avec les groupements fonctionnels du polymère par estérification [87, 88], ce qui permet d'améliorer la compatibilité entre les NTC et la matrice polymère.

Un des inconvénients de la fonctionnalisation est qu'elle diminue fortement la déformation maximale du nanotube, à cause de la formation de défauts structuraux lors de l'accrochage des groupements fonctionnels à la surface des NTC, et par conséquent dégrade les propriétés mécaniques du composite final [89].

➤ Utilisation d'agents de surface

L'idée est ici d'utiliser un agent de surface qui vient s'adsorber sur les NTC, et créer entre eux des répulsions stériques ou électrostatiques afin de contrebalancer les forces

attractives de van der Waals. Cette technique permet d'obtenir une meilleure dispersion ainsi qu'un système stable, sans altérer de façon significative les propriétés des composites.

L'utilisation de tensio-actifs comme agent de surface est fréquente lors de la préparation de mélanges NTC/polymère thermoplastique par voie solvant [80]. Les surfactifs sont également très utilisés pour disperser de façon homogène des nanotubes de carbone dans le pré-polymère, lors de la préparation de nanocomposites NTC/polymère thermodurcissables[90].

Certains polymères, présentant, de part leur structure chimique, une bonne affinité avec la surface des nanotubes, peuvent également servir d'agents de surface. C'est le cas des polymères conducteurs [91] mais également du Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) [92] ou de structures plus complexes comme le copolymère styrène-(éthylène-co-butylène)-styrene greffé anhydride maléique [93]. Les nanotubes et le polymère compatibilisant sont généralement mis en présence par voie solvant, puis séchés. Le mélange avec la matrice polymère, de nature différente de celle du compatibilisant, se fait alors en voie fondu.

### ➤ Polymérisation in situ et Greffage de Polymère sur les NTC

Durant ces dernières années, la polymérisation in situ en présence de nanotubes pour la préparation de matériaux composites a été abondamment étudiée. Le principe de cette technique est de mélanger dans un premier temps les NTC et le monomère. Il est en effet plus facile de disperser les nanotubes dans le monomère que dans le polymère, du fait de la plus faible viscosité. De plus, les molécules du monomère, qui ont un encombrement stérique plus faible que celle du polymère, ont un meilleur accès à la surface des nanotubes de carbone. La polymérisation est ensuite réalisée, permettant alors de conserver une bonne qualité de dispersion des nanotubes dans le polymère. Un autre avantage de cette méthode est de pouvoir désenchevêtrer les nanotubes lors de la croissance des chaînes de polymère entre les tubes, ce qui améliore la qualité de la dispersion. Cette technique permet également la préparation de composites à de fortes concentrations de NTC. Elle est particulièrement importante pour la préparation de polymères insolubles et thermiquement instables, pour lesquels on ne peut utiliser les méthodes de fabrication de composites NTC/polymère par mélange mécanique. Les procédés de polymérisation in situ (polymérisations par transfert de chaîne, radicalaire ou anionique) doivent être adaptés à la nature de la matrice, à la masse moléculaire et la distribution de masses moléculaires visées. La technique de polymérisation

in situ a été utilisée pour différentes matrices thermoplastiques dont le poly (methacrylate de méthyle) [94-96].

L'un des premiers essais de polymérisation radicalaire in situ en présence de nanotubes a été la synthèse de composites de nanotubes multi-parois/PMMA par Jia et al [94]. Dans cette étude, la polymérisation in situ a été réalisée en utilisant un amorceur radicalaire, le 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN). Les auteurs supposent que cet amorceur initie les NTC en ouvrant les liaisons  $\pi$ . Les nanotubes peuvent alors former des liaisons C-C avec le PMMA. Les nanotubes peuvent par conséquent participer à la polymérisation du PMMA, en formant une interface compatible entre les NTC et la matrice PMMA.

Lors d'un processus de polymérisation in situ, les nanotubes peuvent former des liaisons covalentes ou non covalentes avec la matrice polymère. Lorsque les liaisons sont non covalentes, l'enveloppe de polymère formée autour des nanotubes interagit avec ces derniers par des interactions de type van der Waals et de type  $\pi$ - $\pi$ . Ces liaisons permettent d'obtenir une interface compatible entre les nanotubes et la matrice polymère, et donc améliorer les propriétés des composites.

Lorsque les liaisons NTC-polymère sont covalentes, on parle de greffage des chaînes de polymère sur les nanotubes de carbone.

Les deux principales techniques de greffage sont le « grafting from » et le « grafting to ». La méthode du « grafting from » (ou « greffage à partir de ») est basée sur l'immobilisation de l'amorceur de polymérisation à la surface du tube. On réalise ensuite la polymérisation in situ du polymère, lié au nanotube par des liaisons covalentes (Figure I. 18). L'avantage de cette technique est que des composites NTC/polymère avec une densité de greffage élevée, peuvent être ainsi obtenus. Le contrôle de la réaction se fait par l'intermédiaire du contrôle des quantités d'amorceur et de substrat, ainsi que des conditions de la réaction de polymérisation.

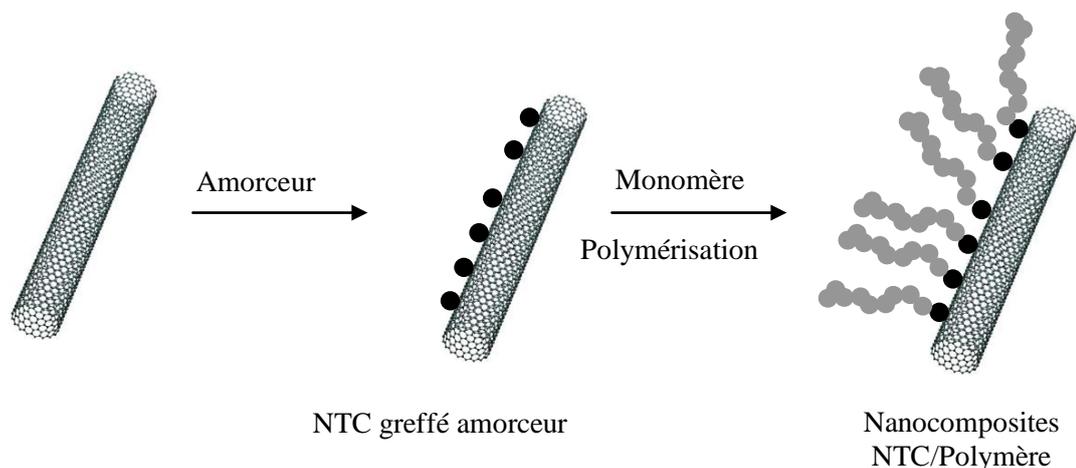


Figure I. 18: Principe de la technique du « grafting from »

La technique du « grafting to » (ou « greffage vers ») repose sur l'accrochage de molécules de polymère préformées sur les groupes fonctionnels à la surface des nanotubes par l'intermédiaire de différentes réactions chimiques Figure I. 19 telles que l'amidation [97] et l'estérification [98]. Un des avantages de cette méthode est l'utilisation des polymères commerciaux. La principale limitation de cette technique est liée à l'encombrement stérique causé par les premières molécules réagissant à la surface des NTC, qui empêchent la diffusion d'autres molécules de polymère vers la surface des NTC. Les densités de greffage atteintes sont donc faibles, et on obtient une moins bonne compatibilisation entre les nanotubes et la matrice polymère que par la technique du « grafting from ». En outre, les polymères utilisables dans cette technique doivent contenir des groupes fonctionnels réactifs.

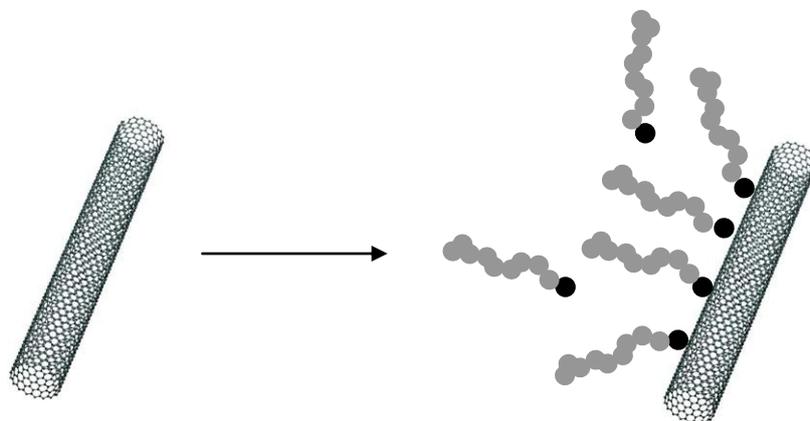


Figure I. 19 : Principe de la technique « grafting to »

Un des premiers exemples de « grafting to » a été publié par Fu et al. en 2001 [99]. Dans ce travail, des groupements d'acide carboxylique à la surface des nanotubes ont été convertis en chlorures d'acyle par reflux des échantillons dans du chlorure de thionyle. Ces nanotubes fonctionnalisés ont réagi avec les groupes hydroxyles de polyéthylène glycol PEG dendritiques par des réactions d'estérification.

Un exemple de technique de « grafting from » est le traitement de NTC mono-parois par du butyllithium, générant ainsi des carbanions à la surface des nanotubes. Ceux-ci servent d'amorceurs à la polymérisation anionique du styrène pour la synthèse in situ de NTC – greffés – PS [100]. Cette procédure permet d'exfolier les NTC mono-parois et d'obtenir une dispersion homogène de nanotubes dans la solution de polystyrène.

La technique du « grafting from » a pu également être utilisée pour la préparation de NTC – greffés - PMMA. Hwang et al ont synthétisé du PMMA greffé à des NTC multi-parois par polymérisation en émulsion, amorcée par du persulfate de potassium. Ils ont utilisé ces nanotubes greffés comme renforts dans du PMMA commercial [96]. Xia et al ont utilisé une polymérisation en émulsion in situ, amorcée par des ultrasons, pour fonctionnaliser des NTC multi-parois avec du polyacrylate de butyle (PBA) et du PMMA. Ces nanotubes ont alors servi en tant que renforts dans une matrice de polyamide PA6 [101].

La polymérisation in situ et le greffage de polymère sur les nanotubes permettent donc, par la création d'une interface compatible entre la charge et la matrice polymère, d'obtenir une dispersion homogène des nanotubes dans la matrice polymère et un bon transfert des contraintes interfaciales entre les nanotubes et le polymère.

### *1.5.2 Propriétés physiques des nanocomposites NTC/polymère*

Dans cette partie, nous présentons les études les plus significatives sur les propriétés physiques des nanocomposites NTC/polymère ; les propriétés électriques et mécaniques sont essentiellement recherchées par l'ajout des nanotubes de carbone. De nombreuses études ont porté sur les propriétés physiques des nanocomposites NTC/polymère. Les propriétés électriques et mécaniques sont deux propriétés recherchées avec l'apport des nanotubes de carbone.

#### *1.5.2.1 Propriétés électriques des nanocomposites*

Comme décrit dans la partie précédente, la conductivité intrinsèque élevée des nanotubes de carbone fait d'eux d'excellents candidats en tant que charges conductrices dans des polymères isolants.

Le comportement électrique d'un nanocomposite PEEK chargé à différents taux de nanotubes de carbone [73] est présenté sur la Figure I. 20. Alors que le polymère seul a un comportement isolant électrique avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-10} S.cm^{-1}$ , on observe une brusque augmentation de la conductivité électrique par ajout de nanotubes de carbone à partir d'une fraction massique critique. Cette fraction massique critique correspond au seuil de percolation électrique. Au-dessus de ce seuil, les valeurs de conductivité atteintes

sont classiquement de l'ordre de  $10^{-2} - 10^{-4} S.cm^{-1}$ . D'après la théorie de percolation, la conductivité électrique suit la loi en puissance (Equation I. 4) comme il a été vérifié sur la Figure I. 20 avec l'étude du composite PEEK/NTC multiparois par Bangarusampath *et al.* [73].

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

$\sigma$  la conductivité  $p$ , le taux volumique de NTC,  $p_c$  le taux critique de NTC

Equation I. 4: Equation de la loi puissance sur la conductivité

Il réalise un masterbatch 17wt%MWCNT avec du PEEK Victrex 151P et des nanotubes provenant de chez Nanocyl<sup>®</sup> avec une extrudeuse bi vis corotative alimentée par un doseur gravimétrique. Il dilue ensuite ce Masterbatch à plusieurs concentrations plus faibles. Sa température maximum d'utilisation est 360°C pour une vitesse de vis de 200rpm et une alimentation de 10kg.h<sup>-1</sup>.

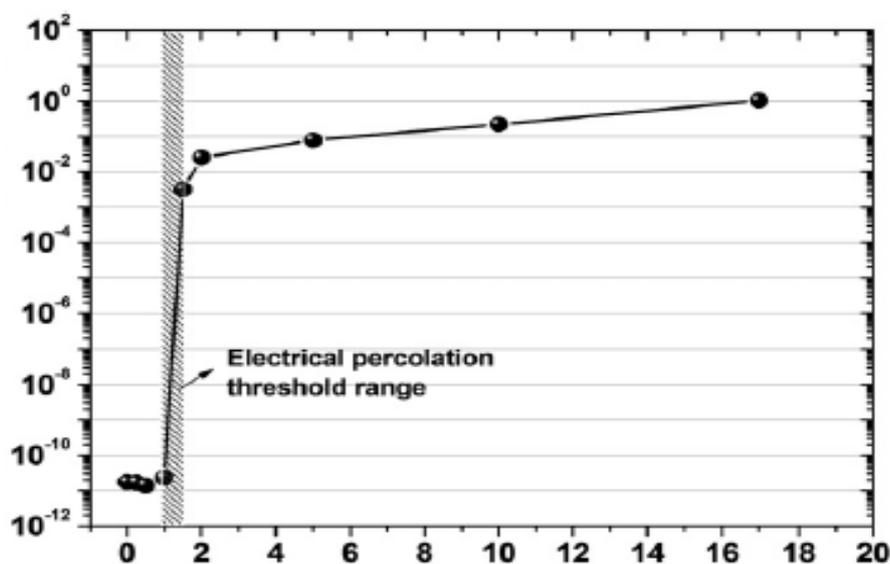


Figure I. 20: Conductivité électrique ( $S.cm^{-1}$ ) de composites NTC multi-parois/PEEK en fonction de la fraction massique (wt%) en nanotubes [73]

Par le fait du facteur de forme élevé des NTC, les composites NTC/polymère présentent l'avantage de pouvoir atteindre la percolation électrique pour de plus faibles fractions massiques que dans le cas de charges sphériques. Dans son étude, Bangarusampath obtient un seuil de percolation très proche des 1wt% en masse avec des conductivités électriques (par mesure de spectroscopie di-électrique) allant jusqu'à  $1S.m^{-1}$  après l'ajout de 2wt% de NTC. La cristallinité du PEEK (35/40% max) joue également un rôle dans la résistivité. La

conductivité augmente avec la cristallinité. En effet, les polymères cristallins conduisent mieux du fait de l'organisation des chaînes, elles créent un chemin pour les nanotubes (Figure I.22).

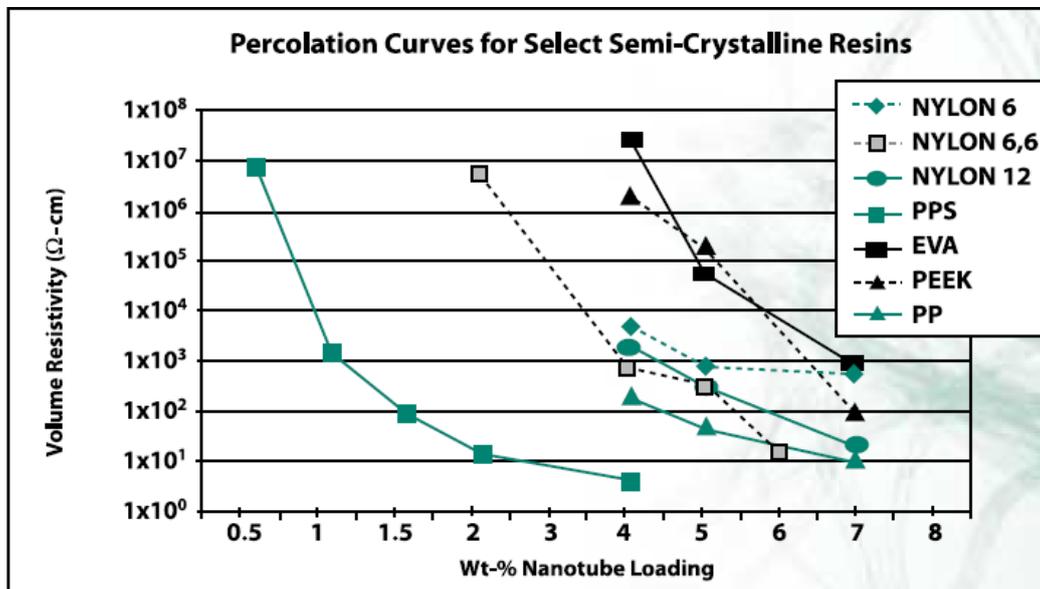


Figure I. 21: Résistivité en fonction du taux de charge en nanotubes de carbones pour différents polymères semi cristallins [102]

La mesure de la conductivité électrique d'un matériau se déduit en général de la mesure de la résistance électrique d'un volume déterminé de ce matériau. Les difficultés techniques sont liées au domaine de résistivité à explorer, impliquant un grand nombre de techniques de mesure.

Les méthodes de pointes utilisent des contacts ponctuels disposés à la surface de l'échantillon, contacts généralement réalisés par des pointes métalliques. On utilise des systèmes à deux, trois ou quatre pointes, alignées ou disposées en carré sur la surface de l'échantillon (Figure I. 22). Deux pointes servent à amener le courant  $I$ , les deux autres servent de prise de potentiel  $V$ . On mesure le rapport  $\frac{\Delta V}{I}$ . Ce rapport est lié à la résistivité du matériau de l'échantillon, la relation dépendra de la forme, des dimensions de l'échantillon, de la disposition et de la géométrie des pointes.

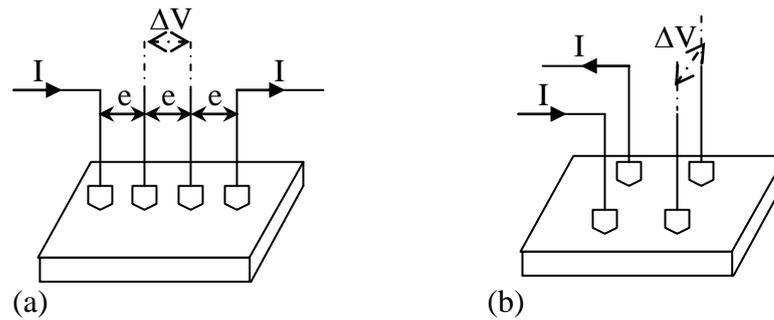


Figure I. 22: Exemple de dispositif quatre pointes alignées (a) et en carré (b)[103]

Les méthodes de mesure par contacts à grande surface consistent à poser sur la surface du matériau étudié un dispositif comportant des électrodes planes disposées dans un support qui assure la qualité des contacts électriques par son propre poids. Ce dispositif est muni d'électrodes circulaires comportant un anneau de garde et une contre-électrode, l'échantillon est disposé en sandwich entre le système d'électrodes et la contre-électrode (Figure I. 23).

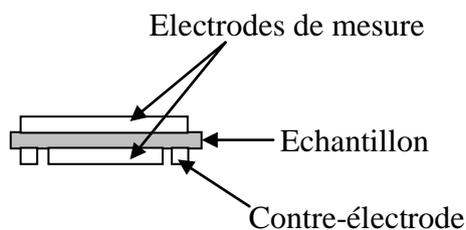


Figure I. 23: Dispositif de mesure par contacts à grande surface

La détermination du seuil de percolation peut dépendre de la méthode de mesure de la conductivité électrique. Par exemple, Sandler *et al.*, ainsi que Song *et al.*, ont étudié les propriétés électriques de composites NTC multi-parois/époxy [104, 105]. Les nanotubes sont synthétisés par décomposition catalytique et la méthode de préparation des échantillons est similaire dans les deux études. Cependant, la technique de mesure de la conductivité électrique est différente : Sandler *et al.* utilisent un spectromètre d'impédance (mesure en volume), alors que Song *et al.* utilisent un dispositif à quatre pointes (mesure en surface). Dans la première étude, le seuil de percolation électrique est inférieur à 0.04 %m alors que dans la seconde, il est environ de 0.5 % en masse. Le seuil de percolation le plus bas est donc obtenu par des mesures de conductivité en volume. Cette différence peut être attribuée à un «

effet de peau » qui entraîne un alignement préférentiel des NTC en surface et donc une diminution des contacts entre NTC.

### 1.5.2.2 Propriétés mécaniques des nanocomposites

#### ➤ En phase solide

Les études des propriétés mécaniques sur des échantillons en phase solide de nanocomposites polymère/NTC portent principalement sur l'étude de l'évolution du module d'Young et de la résistance à la traction lorsqu'on incorpore des nanotubes de carbone. La Figure I. 24 représente une analyse thermomécanique d'un nanocomposite à matrice thermoplastique PEEK [71] réalisé récemment par Diez Pascual *et al.*. On constate que le module d'Young du PEEK augmente avec la concentration de nanotubes de carbone. Le type de NTC utilisés, la qualité de dispersion et d'interface des composites jouent beaucoup sur les propriétés finales du composite comme l'ont montré Diez Pascual *et al.* [84] en travaillant sur l'influence d'un compatibilisant ainsi qu'à partir de NTC de natures différentes sur les propriétés mécaniques du composite PEEK/NTC. Cette étude a montré l'importance d'un compatibilisant pour l'optimisation de la dispersion des NTC dans une matrice. En revanche l'ajout d'un compatibilisant affecte aussi ses propriétés mécaniques car le matériau ne va pas cristalliser de la même manière.

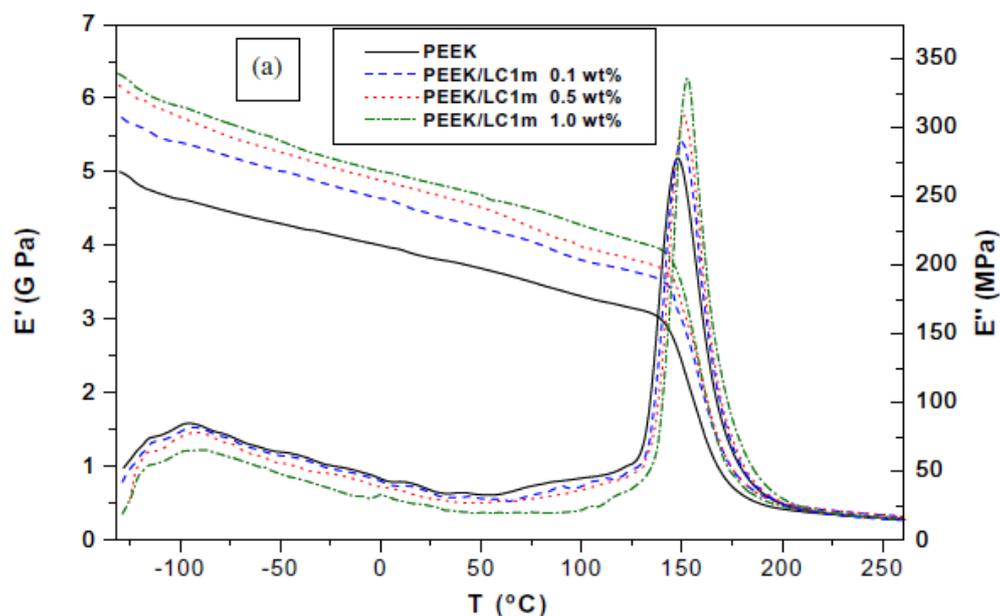


Figure I. 24: Evolution du module de conservation  $E'$  et de perte  $E''$  (GPa) en fonction de la température ( $^{\circ}\text{C}$ ) du PEEK chargé en nanotubes [71]

Afin de comprendre le mécanisme de renfort, Thostenson *et al.* ont fracturé un échantillon de composite NTC multi-parois/PS à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission (MET). Ceci leur a permis d'observer, lors de la fissuration, que les nanotubes forment en premier lieu des « ponts » au niveau des fractures (Figure I. 25). Ils observent aussi le détachement de NTC en certains endroits de la surface de fracture. Cette fragilité de l'interface a été observée par d'autres équipes [84, 106, 107]: la rupture d'un composite nanotube de carbone/polymère se fait par déchaussement des nanotubes (« pull out ») qui glissent le long de l'interface polymère/NTC, plutôt que par rupture des NTC. Ce phénomène est une conséquence de la mauvaise affinité entre les nanotubes et la matrice polymère, qui est à l'origine d'un mauvais transfert entre la matrice et la charge. Notons que la formation de fagots de nanotubes limite également le transfert de contrainte, comme l'ont montré Cadek *et al.* dans le cas de composites NTC/poly (vinyl alcool) (PVA) [108]: les nanotubes glissent en effet les uns par rapport aux autres au sein des fagots, ce qui affaiblit les propriétés des nanocomposites. Ce dernier phénomène est particulièrement important dans les composites fabriqués à partir des nanotubes mono-parois, qui présentent une tendance particulièrement forte à former des fagots.

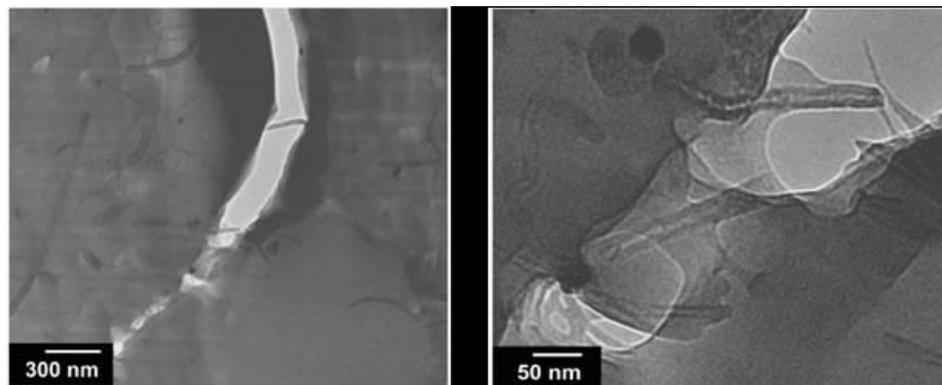


Figure I. 25: Images MET de fractures sur des composites NTC/PS [106]

La polymérisation *in situ* présente, du point de vue des propriétés mécaniques du composite obtenu, plusieurs avantages sur les méthodes mécaniques de préparation des composites. Tout d'abord, elle permet d'obtenir une meilleure individualisation des NTC lors de la phase de mélange avec le monomère : on obtient, après polymérisation, un meilleur

enrobage des nanotubes par le polymère, et par conséquent un meilleur transfert de la contrainte mécanique. De plus, selon la méthode de synthèse utilisée, des chaînes de polymère peuvent être liées de façon covalente avec les NTC, ce qui améliore la qualité d'interface et les propriétés mécaniques [94, 109].

De même, le traitement chimique des nanotubes avant leur incorporation à la matrice permet d'améliorer les propriétés finales du composite. En effet, les groupements fonctionnels favorisent la compatibilisation des nanotubes avec le polymère [110].

Le greffage des nanotubes de carbone permet également d'obtenir une bonne qualité d'interface : les macromolécules greffées de manière covalente s'enchevêtrent avec la matrice polymère, créant de fortes liaisons. On peut citer à titre d'exemple les travaux de Hwang *et al.*, qui ont renforcé du PMMA par des nanotubes multi-parois greffés de PMMA [96]. Ils ont mis en évidence la bonne qualité de l'interface obtenue par cette méthode, en réalisant, sous microscopie électronique à transmission, une expérience de détachement d'un nanotube par glissement inter-couche. Les photographies obtenues Figure I. 26 montrent que la rupture du composite a lieu par rupture du NTC, ce qui n'est pas le cas lorsque la surface des NTC n'est pas fonctionnalisée. On peut ainsi conclure que le greffage des chaînes de PMMA à la surface des nanotubes améliore le transfert de contrainte à l'interface NTC/PMMA.

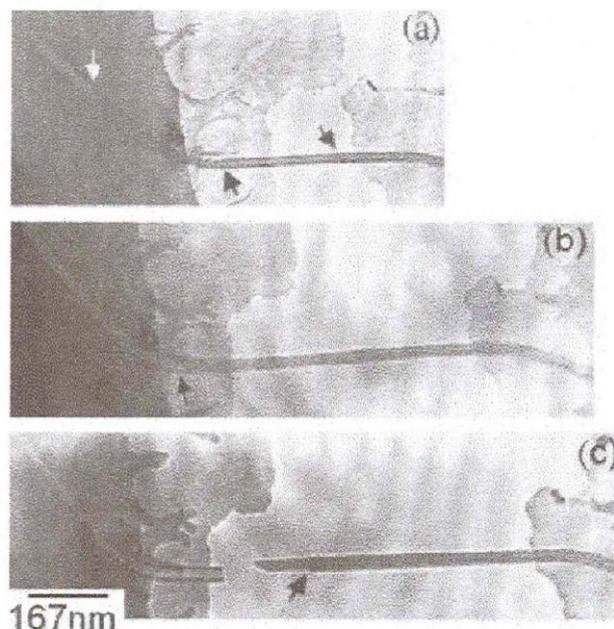


Figure I. 26: Images de MET montrant la rupture d'un nanotube multi-parois situé au niveau d'un trou dans le composite. Image(c) : le NTC se rompt par glissement inter-couches [96]

L'ensemble des résultats de la littérature montre donc que la qualité de l'interface entre les nanotubes de carbone et la matrice polymère est facteur déterminant des propriétés

mécaniques du composite : elle conditionne en effet à la fois la qualité de la dispersion des nanotubes et le transfert de la contrainte mécanique du polymère à la charge. Les composites contenant des nanotubes modifiés chimiquement en vue d'améliorer l'interface présentent par conséquent les propriétés mécaniques les plus intéressantes.

➤ En phase fondue

L'étude des propriétés mécaniques d'échantillons de nanocomposites NTC/polymère en phase fondue consiste principalement en l'étude de la réponse rhéologique à une sollicitation (contrainte ou déformation) en cisaillement dynamique, ce qui correspond, expérimentalement, à la mesure du module de cisaillement complexe (voir les annexes). Les propriétés viscoélastiques de ce type de composites, en phase fondue, sont beaucoup moins documentées que les propriétés électriques ou les propriétés mécaniques en phase solide. Elles sont cependant d'un grand intérêt, puisque les propriétés mécaniques des composites en phase fondue vont conditionner leur mode de mise en œuvre.

Le comportement rhéologique des polymères chargés dépend de nombreux paramètres, comme par exemple la nature de la charge (taille, facteur de forme), la concentration, des interactions entre le polymère et la charge. L'ajout de nanotubes de carbone dans une matrice polymère tend à augmenter le module de cisaillement complexe des composites [65, 73]. La Figure I. 27 présente un exemple d'étude récente des propriétés viscoélastiques linéaires de nanocomposites PEEK/MWCNT [73]. L'effet de la présence des nanotubes est particulièrement sensible aux basses fréquences de sollicitation, qui sont représentatives, d'après le principe de l'équivalence temps – température, du comportement du composite aux hautes températures. Aux faibles taux de nanotubes, les composites ont un comportement de liquide viscoélastique, caractérisé par un module de perte  $G''$  supérieur au module de conservation  $G'$ . L'ajout supplémentaire de NTC est à l'origine d'une transition d'un comportement de liquide viscoélastique à un comportement de solide viscoélastique, pour lequel le module de conservation devient supérieur au module de perte : cette transition liquide-solide est caractéristique de la percolation mécanique des nanocomposites. Les deux modules sont ensuite pratiquement indépendants de la fréquence. Ces résultats, et en particulier la transition liquide-solide, sont similaires à ceux généralement observés pour d'autres types de polymères chargés (avec des charges conventionnelles, particules de silice ou de noir de carbone, par exemple). Il faut cependant noter que la fraction de percolation est

en général beaucoup plus élevée pour des charges conventionnelles que pour les nanotubes de carbone : ceci peut être expliqué par le facteur de forme très élevé des NTC.

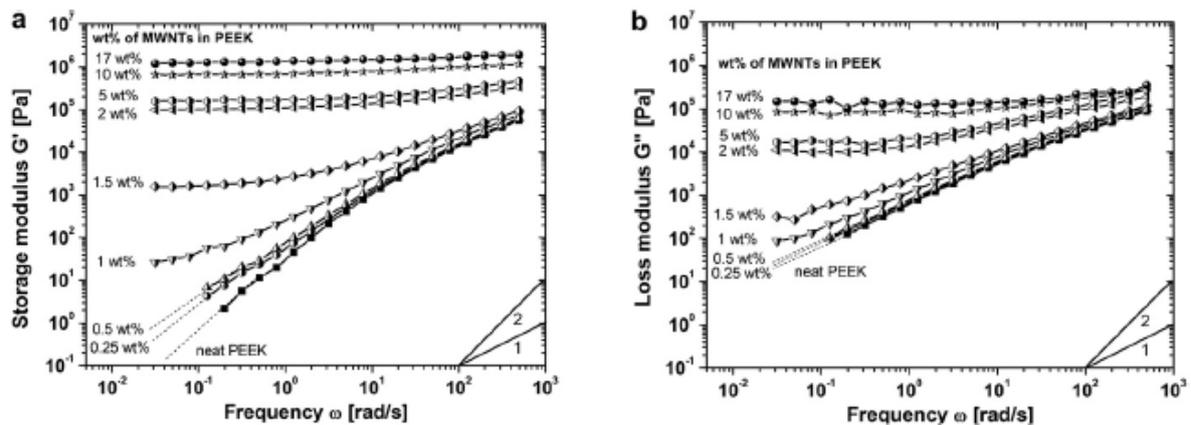


Figure I. 27 : Module de cisailment complexe de nanocomposites MWNT/PEEK à différents taux de NTC. Rhéologie réalisée à 380 °C et 0,5 % de déformation [73]

Cette augmentation des modules aux basses fréquences est expliquée par la formation d'un réseau de NTC, qui restreint le mouvement des chaînes de polymère en abaissant le volume hydrodynamique des chaînes de polymère. Elle peut également être attribuée à une plus grande surface spécifique due à une bonne dispersion des nanotubes de carbone. En revanche, on constate que l'effet des NTC sur le comportement rhéologique aux hautes fréquences est faible, ce qui signifie qu'ils ont peu d'influence sur la dynamique des chaînes de polymère.

On conçoit facilement qu'une bonne dispersion permet d'améliorer les propriétés du composite, comme il a été constaté lors de l'étude de composites NTC mono-parois/PMMA [111] (Figure I. 28). Cependant, le résultat inverse peut être observé [105]. Ceci peut s'expliquer par le fait que les fagots présents, (mauvaise dispersion) des NTC, agissent comme de grosses particules en piégeant le polymère. Le composite se comporte alors comme s'il contenait une fraction volumique de polymère plus faible.

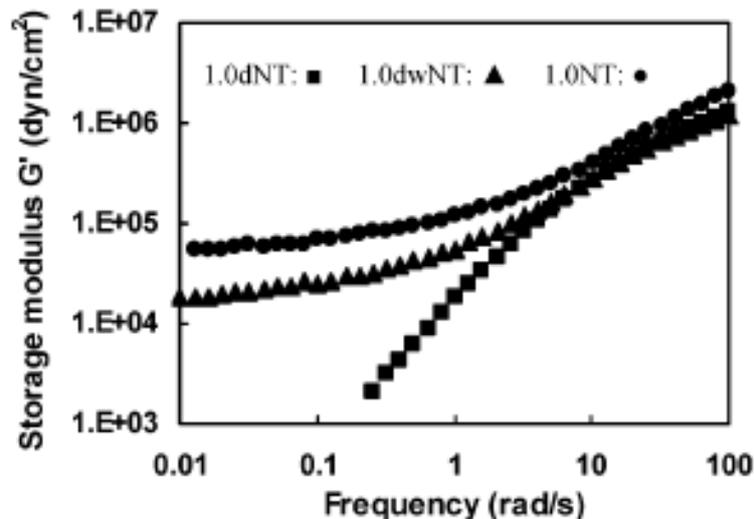


Figure I. 28: Module élastique de composites NTC mono-parois/PMMA avec 1 %m NTC, pour différents états de dispersion, du 1.0dNT (mauvaise dispersion) au 1.0NT [111]

L'alignement des nanotubes de carbone réduit le nombre de contacts tube - tube, rendant le réseau de NTC moins efficace pour empêcher le mouvement des chaînes de polymère. La réponse élastique du nanocomposite aux basses fréquences diminue donc avec l'alignement des nanotubes de carbone, tel que le montre l'étude sur des composites NTC mono-parois/PMMA [111].

Les propriétés électriques et mécaniques dépendent du facteur de forme (rapport de la longueur du nanotube sur son diamètre) et de la concentration des nanotubes de carbone, de la qualité de dispersion et de l'alignement des NTC, mais aussi de la masse moléculaire de la matrice polymère. Il est également important de déterminer les seuils de percolation électrique et mécanique de ces systèmes, c'est-à-dire la concentration en nanotubes à partir de laquelle on observe un changement de structure du système, et donc, un changement au niveau des propriétés électriques et mécaniques des composites.

### 1.6 Composites thermoplastiques renforcés en fibres de carbone

Cette partie de l'état de l'art se consacre aux composites renforcés en fibres longues à matrices thermoplastique. Des travaux ont porté sur les composites à matrices à fibres longues et notamment le PEEK renforcé en unidirectionnels de carbone (APC2 aromatique polymère composite). Cette nouvelle classe de matériaux apporte d'excellentes propriétés mécaniques, et une aptitude au recyclage. Ce paragraphe résume quelques résultats obtenus sur ce type de matériaux.

### 1.6.1 Caractéristiques générales

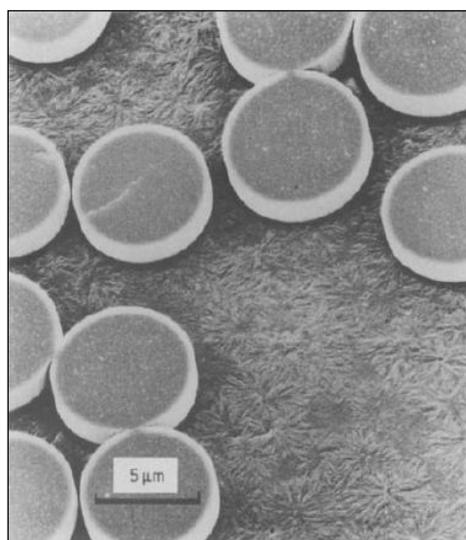
Daoust *et al.* [112] ont déterminé les caractéristiques moléculaires de l'APC2 par extraction du PEEK du composite et dissolution dans de l'acide sulfurique. Les caractérisations moléculaires répertoriées sont montrées dans le Tableau I. 6.

Mw	Mn	Ip
25 500	11 500	2,3

Tableau I. 6 Propriétés moléculaires du polymère utilisé dans le composite APC2[112]

### 1.6.2 Caractéristiques thermiques

Cette partie s'intéresse à l'influence des fibres sur la cristallinité du PEEK et sur la croissance des sphérolites dans la matrice PEEK. Des études ont montré que la nucléation n'apparaissait pas de manière aléatoire en présence de fibres de carbone. En effet, la cristallinité du PEEK serait plus élevée là où deux fibres se touchent ou sont très proches l'une de l'autre [113] (*Figure I. 29*). Comme pour le PEEK pur, le taux de cristallinité final des composites PEEK/fibres de carbone dépend également de la vitesse de refroidissement. La *Figure I. 30* présente l'évolution de la cristallinité dans le composite PEEK/fibres de carbone en fonction de la vitesse de refroidissement par différents auteurs et différentes méthodes. On note une tendance malgré la disparité des données.



*Figure I. 29: Image S.E.M en section transverse du composite APC2 montrant la nucléation entre les fibres [8]*

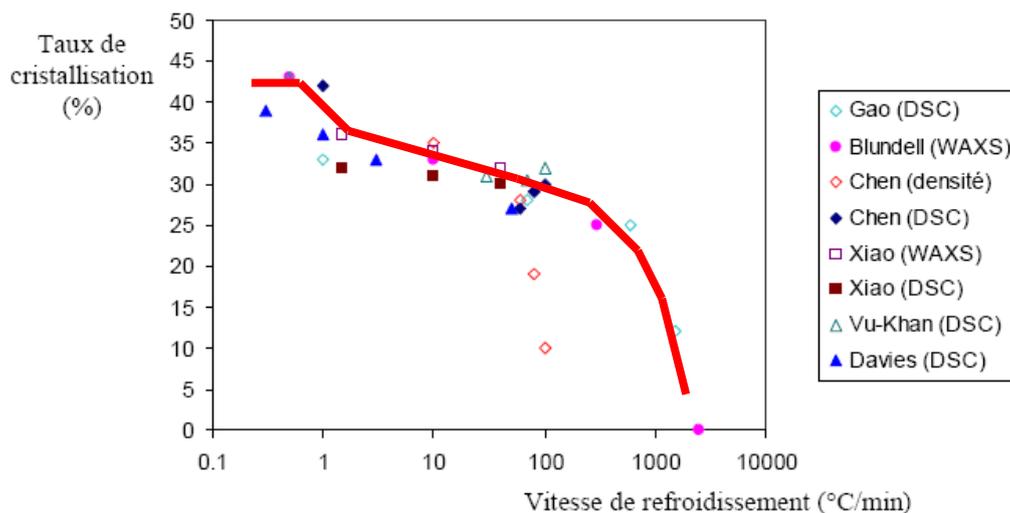


Figure I. 30: Evolution de la cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement suivant différents auteurs [114-116]

Le taux maximal de cristallisation est obtenu pour les vitesses de refroidissement les plus faibles, de l'ordre de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et correspond à 40% environ. Pour des vitesses de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , on observe une légère diminution de 35% à 28%. Au-delà de  $600^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , on observe une chute brutale de ce taux de cristallinité. Chen et Chung [115] ont proposé un diagramme temps – température – transformation qui permet d'avoir une estimation des temps d'apparition et de fin de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement.

Dernièrement, la première étude sur un composite à matrice PEEK chargé en nanotubes de carbone a été réalisée. Diez Pascual *et al.* ont travaillé sur un composite PEEK/SWCNT renforcé en fibres de verre [72]. Ils ont étudié l'influence des nanotubes de carbone et des fibres de verre sur le comportement cristallin du PEEK par analyse DSC en non-isotherme. Elle compare aussi deux types de nanotubes de carbone, compatibilisés et non compatibilisés. L'ajout de nanotubes de carbone dans le composite PEEK/fibres de verre semble affecter les températures caractéristiques du PEEK. En effet, celui-ci cristallise à des températures plus basses de 5 à  $7^{\circ}\text{C}$  avec l'ajout des NTC. Les températures de fusion, quant à elles, ne sont pas affectées par les NTC ni par les fibres de verre.

### 1.6.3 Caractéristiques mécaniques

La résistance inter laminaire à la fracture est une propriété importante, directement liée à l'adhésion entre la matrice PEEK et les fibres de carbone. Il existe un lien direct entre la cristallinité et l'adhésion interfaciale entre fibres et matrice qui décroît avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement [117]. Ceci est associé à un changement de mode de rupture, passant d'une rupture adhésive à l'interface fibre/matrice pour les hautes vitesses de refroidissement, à une rupture cohésive de la matrice à basses vitesses de refroidissement.

Anjum Saleem *et al.* [118] se sont intéressés aux propriétés mécaniques du PEEK renforcé avec des fibres de carbone (Figure I. 31). La diminution brutale du module de conservation visible sur toutes les courbes est due au passage à la transition vitreuse associée à la phase amorphe. Cette perte est plus prononcée pour le PEEK pur que pour les PEEK renforcés en fibres. La perte est suivie d'une augmentation du module aux alentours de 160°C. Cette augmentation est plus significative pour les PEEK renforcés en carbone. Cela serait dû aux fibres de carbone, qui auraient tendance à faire augmenter la cristallisation du PEEK.

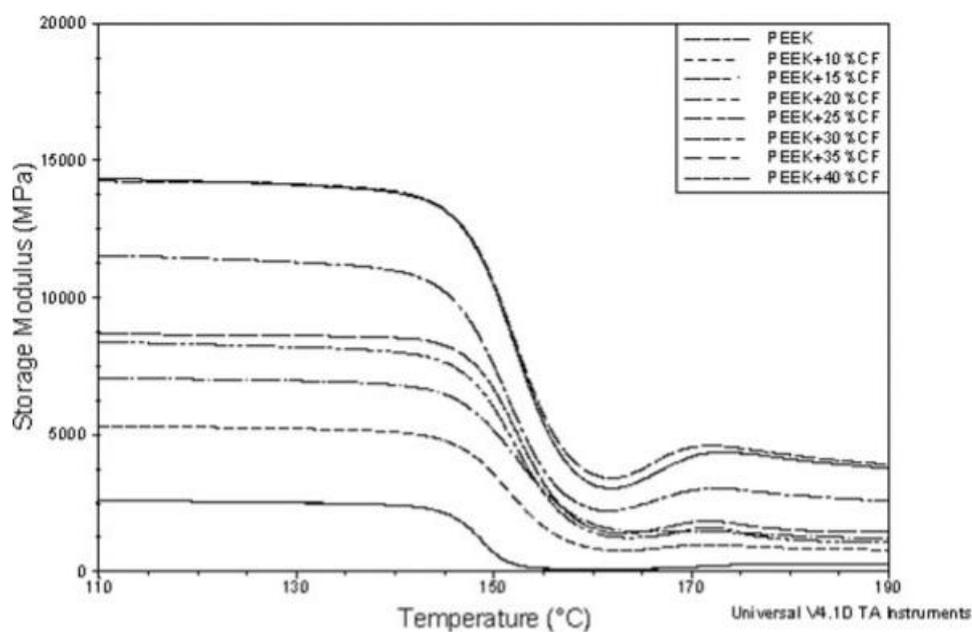


Figure I. 31: Module élastique en fonction de la température du PEEK renforcé à différents taux de fibres de carbone [118]

L'étude de Diez Pascual *et al.* citée précédemment [72] s'intéresse aussi aux propriétés thermomécaniques des composites PEEK/SWCNT renforcés fibres de verre avec un seul taux de fibre. A l'état solide, les auteurs constatent une augmentation du module de conservation

d'environ 20% avec l'ajout de 1% massique de nanotubes de carbone compatibilisés. L'ajout des nanotubes non compatibilisés a beaucoup moins d'influence et n'améliore les propriétés mécaniques que d'environ 10%. Il est important de noter que le comportement mécanique des nanocomposites chargés en nanotubes de carbone est décalé d'environ 25°C vers les températures supérieures (dans le meilleur des cas) par rapport au comportement des composites PEEK renforcés fibres de verre. Diez Pascual *et al.* mettent en évidence que l'apport des nanotubes de carbone réduit énormément le volume hydrodynamique des chaînes de polymères, ce qui est un phénomène connu avec l'ajout de nanocharges [110].

#### 1.6.4 Caractéristiques électriques

Le PEEK est un polymère isolant, comme la plupart des thermoplastiques. Le fait d'ajouter des fibres de carbone permet de renforcer le composite mécaniquement mais aussi de le rendre conducteur. Il faut se reporter aux propriétés électriques des fibres de carbone.

Saleem *et al.* [118] ont travaillé sur la résistivité du PEEK et du polyEther Sulfone (PES) en fonction du taux de fibres du composite (Figure I. 32).

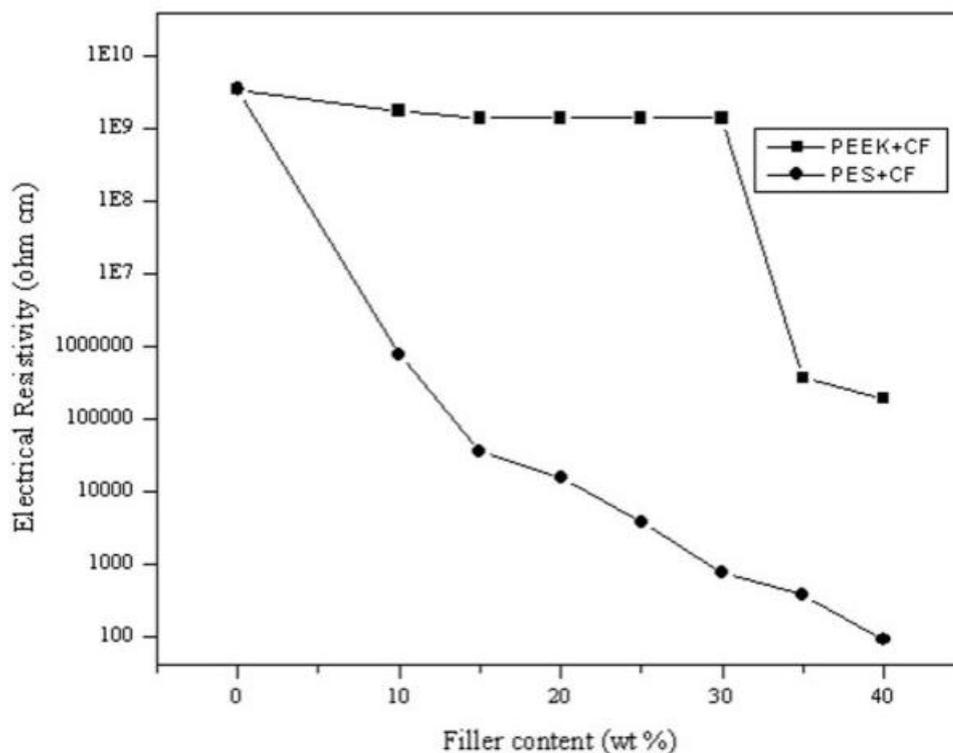


Figure I. 32: Résistivité des composites PEEK et PES en fonction du taux de fibres de carbone.[118]

Le seuil de percolation du composite PEEK chargé en fibres de carbone a été observé avec un taux de fibres en masse de l'ordre de 35%. Ce taux est relativement élevé, du fait de la difficulté de créer un réseau avec des fibres. Ce réseau se crée plus facilement avec la matrice PES, à cause de sa cristallinité plus faible.

### 1.6.5 Dégradation

Le PEEK est connu pour sa résistance à haute température, mais il se dégrade aux températures de moulage. Sous les conditions d'oxydation (par exemple, dans l'air), on a scission de la chaîne, suivie d'une réticulation [119, 120] causant la réduction de la cristallisation et la coloration. Pourtant, la réticulation peut être avantageuse. Il a été montré que le sulfure pourrait améliorer la réticulation du PEEK et donner au matériau composite de meilleures propriétés mécaniques et chimiques.

Phillips *et al.* [121] ont étudié la stabilité thermique du composite PEEK renforcé de fibres de carbone, à l'aide de mesures rhéologiques dans l'air et de mesures de DSC sur des échantillons maintenus pendant plusieurs minutes dans une gamme de températures entre 360 et 420°C. Ils ont observé une augmentation du module de cisaillement complexe lorsque la température augmente et une diminution des températures de fusion et de transition vitreuse et d'enthalpie de fusion. Ils ont montré que la consolidation du composite est détériorée en raison du phénomène de dégradation du PEEK dû aux réactions d'oxydation de la résine. La limite d'une chute de la qualité de la consolidation est fixée à 350 secondes à 420°C pour le PEEK. Ces auteurs ont montré que les branchements de chaînes et la réticulation sont les mécanismes dominants au cours des mesures en rhéologie à partir de 360°C.

### *Conclusion chapitre I*

---

La combinaison de leurs propriétés électroniques et mécaniques fait des nanotubes de carbone des candidats idéaux en tant que charges dans les composites. En outre, leur facteur de forme élevé permet d'atteindre la percolation électrique pour de très faibles fractions volumiques. Beaucoup de progrès ont été réalisés durant les dernières années dans le développement de composites nanotubes de carbone/polymère. Dans ce domaine, il est encore prématuré d'annoncer des applications précises mais un certain nombre d'études ont démarré dans les domaines de l'aéronautique.

Si les perspectives d'application des nanotubes de carbone ne manquent pas, leur mise en œuvre reste un frein au développement de ces nouveaux matériaux. En effet, l'incorporation des nanotubes de carbone (NTC) dans des composites à matrice polymère est rendue difficile du fait de leur forte tendance à s'agglomérer entre eux.

Nous allons désormais nous intéresser à la caractérisation des NTC et des matrices polymères de l'étude dans le chapitre suivant

Références

- [1] Füzesséry S. Polyaryléthercétone. *Techniques de l'ingénieur A* 3 395.
- [2] Villoutreix J, Acetarin JD. Polyétheréthercétone (PEEK). *Techniques de l'ingénieur AM* 3394.
- [3] Cansado; IPP, Gonçalves; FAMM, Nabais; JMV, Carrott; MMLR, Carrott; PJM. PEEK: An excellent precursor for activated carbon production for high temperature application. *sciences direct Centro de Química de Évora and Departamento de Química, Universidade de Évora, Colégio Luís António Verney.*, 2009:7000-7671.
- [4] Daoust D, Devaux J, Godard P, Jonas A, Legras R. Détermination des masses et des distributions moléculaires d'un poly(aryléthercétone-co-sulfone) semi-cristallin (HTX) à l'aide d'une méthode de dérivation chimique, Chromatographie d'exclusion stérique du HTX sulfoné. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1985;195:347-360.
- [5] Iannelli P. Molecular structure refinement of poly(aryl ether ether ketone) by means of the whole fiber x-ray diffraction pattern analysis. *Macromolecules*. 1993;26(9):2309–2314.
- [6] N.Velizaris C, C.Seferi J. Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices. *Polymer Engineering and Science*. 1986;26(66):1574–1581.
- [7] Kemmish DJ, Hay JN. The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK. *Polymer*. 1985;26(6):905-912.
- [8] Blundell DJ, Osborn BN. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). *Polymer*. 1983;24(8):953-958.
- [9] Bas C, Grillet AC, F.Thimon, Alberola ND. Crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone) : time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation diagrams. *European polymer journal*. 1995;31(10):911-921.
- [10] Tong YK, E.M W. Changes and distribution of lamellae in the spherulites of poly(ether ether ketone) upon stepwise crystallization polymer. 1996;37.
- [11] Bessard E, De Almeida O, Bernhart G. Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes. *JNC Poitiers*. 2011.
- [12] Tobin MC. Theory of Phase Transition Kinetics with Growth Site Impingement. I. Homogeneous nucleation. *Journal of Polymer Science*. 1974;12:399-406.
- [13] J.-Y C, CHEN M, S.-C C. Thermal stability and crystallization kinetics of poly(ether ether ketone). *Macromolecular chemistry and physics*. 1998;199(8):1623-1629.
- [14] A.Jonas, Legras R. *Advanced Thermoplastic Composites*. 1993:57-81.
- [15] Lamethe J-F. Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-cristallins; Application à la mise en oeuvre par soudure. Thèse Université Paris VI, 2004.
- [16] Patel P, Hull TR, McCabe RW, Flath D, Grasmeyer J, Percy M. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:709-718.
- [17] Patel P, Hull R, W. McCabe R, Flath D, Grasmeyer J, Percy M. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:709-718.
- [18] Perng LH, Tsai CJ, Ling YC. Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS. *Polymer*. 1998;40(26): 7321-7329.
- [19] CJ T, LH P, YC L. A study of degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis/gas chromatography/mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 1997;11(18):1987–1995.
- [20] M. D, D. CJ, M. WD. The thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) (peek) as monitored by pyrolysis-GC/MS and TG/MS. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. 1990;18(2):163-173.

- [21] Lijima S. Synthèse NTC arc discharge. *Nature*. 1991;354:56 - 58.
- [22] Bethune DS, Klang CH, Vries MSD, Gorman G, Savoy R, Vazquez J, et al. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* 1993;363:605 - 607.
- [23] Popov VN. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering* 2004;43:61–102.
- [24] T. Guo PN, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters* 243. 1995.
- [25] Kroto HW, Heath JR, O'Brien SC. *Nature* 1985;318:162-163.
- [26] A T, R L, P N, H D, P P, J R, et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science*. 1996;273:483-487.
- [27] Rodriguez NM. *J Mater Res*. 1993;8(12):3233-3250.
- [28] Laurent C, Flahaut E, Peigney A, Rousset A. Metal nanoparticles for the catalytic synthesis of carbon nanotubes. *New Journal Chemistry*. 1998:1229-1237.
- [29] Ivanov V, Nagy JB, Lambin P, Lucas A, Zhang XB, Zhang XF, et al. The study of carbon nanotubules produced by catalytic method. *Chemical Physics Letters*. 1994;223(4): 329-335.
- [30] Ivanov V, Fonseca A, Nagy JB, Lucas A, Lambin P, Bernaerts D, et al. Catalytic production and purification of nanotubules having fullerene-scale diameters. *Carbon*. 1995;33(12):1727-1738.
- [31] Hernadi K, Fonseca A, Nagy JB, Bernaerts D, Fudala A, Lucas AA. Catalytic synthesis of carbon nanotubes using zeolite support. *Zeolites*. 1996;16(5-6):416-423.
- [32] Keka Talukdar, Mitra AK. Comparative MD simulation study on the mechanical properties of a zigzag single-walled carbon nanotube in the presence of Stone-Thrower-Wales defects. *Composite Structures*. 2010.
- [33] Poncharal P, Wang ZL, Ugarte D, Heerl WAd. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science*. 1999;283:1513-1516
- [34] D B, Bockrath M, Hafner JH, Lieber CM, Park H, Tinkham M. Plastic Deformations in Mechanically Strained Single-Walled Carbon Nanotubes. *Physical review B*. 2003;67.
- [35] Cumings J, Zettl A. Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes. *Science*. 2000;289:602-604
- [36] Harris PJF. *Carbon Nanotubes and Related Structures*. Cambridge. 1999.
- [37] Marcoux PR. Université d'Angers 2002.
- [38] Fan J, Wan M, Zhu D, Chang B, Pan Z, Xie S. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999;Science 74:2605.
- [39] Lucas A. Dispersion et Filage continu par coagulation de nanotubes de carbone. Bordeaux, physique-chimie, 2009.
- [40] Torquato S. Random heterogeneous materials Microstructure and macroscopic properties. 2001.
- [41] Stauffer D. Introduction to percolation theory. 1985.
- [42] Provatas N, Haataja M, Seppälä E, Majaniemi S, Alava M, T. Ala-Nissila. *PHYSICAL REVIEW*. 1997:304
- [43] Yi Y-B, Sastry AM. *Physical Review*. 2002:130
- [44] Kirkpatrick S. *Solid State Communications*. 1973(12):1279.
- [45] Rubin Z, Sunshine SA, Heaney MB, Bloom I, Balberg I. *Physical Review B*. 1999(59):12196
- [46] Lux F. *Journal of Materials Science*. 1993;28:285
- [47] Amari T, Uesugi K, Suzuki H. *Progress in Organic Coatings*. 1997(31):171.
- [48] Adam M, Delsanti M, Durand D. *Macromolecules*. 1985(18):2285.
- [49] Feng S, Sen PN. *Physical Review Letters*. 1984;52:216

- [50] Kantor Y, Webman I. *Physical Review Letters*. 1984(52):1891–1894
- [51] Heinrich G, Klüppel M, Vilgis TA. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6. 2002:195.
- [52] Cassagnau P. *Polymer*. 2003(44):2455.
- [53] Rueb CJ, Zukoski CF. *Journal of Rheology*. 1997(41):197.
- [54] Piau JM, Dorget M, Palierne JF, Pouchelon A. *Journal of Rheology*. 1999(43):305.
- [55] Ajayan PM, Stephan O, Colliex C, Trauth D. Aligned Carbon Nanotube Arrays Formed by Cutting a Polymer Resin—Nanotube Composite. *Science*. 1994;265:1212-1214
- [56] Igal Szleifer, Yerushalmi-Rozen R. Polymers and carbon nanotubes—dimensionality, interactions and nanotechnology. *polymer*. 2005;46:7803–7818.
- [57] Mc Clory C, Pötschke P, Mc Nally T. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/MWNCT nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering*. 2011;296:59-69.
- [58] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häußler L, Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix. *Polymer*. 2008;49:3500–3509.
- [59] Villmow T, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites *Composites Science and Technology*. 2010;70(14):2045-2055.
- [60] Müller MT, Krause B, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2011;71:Pages 1535-1542
- [61] Tambe PB, Bhattacharyya AR, Kulkarni AR. The influence of melt-mixing process conditions on electrical conductivity of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012;
- [62] Kasaliwal G, Gödel A, Pötschke P. Influence of processing conditions in small-scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of polycarbonate-MWNT composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009;112:3494-3509.
- [63] Kasaliwal G, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G. Influences of polymer matrix melt viscosity and molecular weight on MWCNT agglomerate dispersion. *Polymer*. 2011;52:1027-1036.
- [64] Kasaliwal G, Pegel S, Gödel A, Pötschke P, Heinrich G. Analysis of agglomerate dispersion mechanisms of multiwalled carbon nanotubes during melt mixing in polycarbonate. *Polymer*. 2010;51:2708-2720.
- [65] Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. rheological behaviour of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*. 2002;43:3247-3255.
- [66] Socher R, Krause B, Müller M, Boldt R, Pötschke P. The influence of matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different thermoplastic nanocomposites. *Polymer*. 2012;53:495-504.
- [67] Krause B, Pötschke P, Häußler L. Influence of small scale melt mixing conditions on electrical resistivity of carbon nanotube-polyamide composites. *Composites science and technology*. 2009;69:1505-1515.
- [68] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene. *Carbon*. 2004;42:965–969.
- [69] Hu G, Zhao C, Zhang S, Yang M, Wang Z. Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly (ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled Carbon nanotubes. *Polymer*. 2006;47:480–488.

- [70] Tianxi Liu, Yuejin Tong, Zhang W-D. Preparation and characterization of carbon nanotube/polyetherimide nanocomposite films. *Composites Science and Technology*. 2007;67:406–412.
- [71] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Gomez MA, Marco C, Ellis G, Martínez MT, et al. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. *Carbon*. 2009;47:3079–3090.
- [72] Díez-Pascual AM, Ashrafi B, Naffakh M, M.González-Domínguez J, Johnston A, Simard B, et al. Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. *Carbon*. 2011.
- [73] Bangarusampath DS, Ruckdäschel H, Altstädt V, Sandler JKW, Garray D, Shaffer MSP. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. *Polymer*. 2009;50:5803–5811.
- [74] Changru Rong GM, Shuling Zhang, Li Song, Zheng Chen, Guibin Wang, P.M. Ajayan. Effect of carbon nanotubes on the mechanical properties and crystallization behavior of poly(ether ether ketone). *Composites Science and Technology*.
- [75] Bauhofer W, Kovacs JZ. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites. *Composites science and technology*. 2009;69:1486-1498.
- [76] Rodney A, David J, Mickael M, Terry R. Fabrication of carbon multiwall nanotube/polymer composites by shear mixing. *Macromolecular Materials and Engineering* 2002;287:395-403.
- [77] Hwang TY, Kim HJ, Ahn Y. Influence of twin screw extrusion processing condition on the properties of polypropylene/multi-walled carbon nanotube nanocomposites. *Korea-Australia Rheology Journal*. 2010;22:141-148.
- [78] Lertwimolnun MW. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile parextrusion bi-vis. Thèse Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», 2006.
- [79] Haggenuellera R, Gommansb HH, Rinzlerb AG, Fischera JE, Winey KI. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chemical Physics Letters*. 2000;330(3-4):219-225.
- [80] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006;44(9):1624-1652.
- [81] Frogley MD, Ravich D, Wagner HD. Mechanical properties of carbon nanoparticle-reinforced elastomers. *Composites Science and Technology*. 2003;63(11):1647-1654.
- [82] A. D, M. P, L. PJ, R. C, F. C, P. D, et al. Processing and characterization of carbon nanotube/poly(styrene-co-butyl acrylate) nanocomposites. *Journal of materials science* 2002;37:3915-3923.
- [83] Cuia S, Caneta R, Derrea A, Couzib M, Delhaes P. Characterization of multiwall carbon nanotubes and influence of surfactant in the nanocomposite processing. *Carbon*. 2003;41(4):797-809.
- [84] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Gomez MA, Marco C, Ellis G, González-Domínguez JM, et al. The influence of a compatibilizer on the thermal and dynamic mechanical properties of PEEK/carbon nanotube composites. *Nanotechnology*. 2009;20:315707 (315713pp).
- [85] Banerjee S, Hemraj-Benny T, Wong SS. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. *advanced material*. 2005;17(1):17–29.
- [86] Liu J, Rinzler AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, et al. Fullerene Pipes. *Science*. 1998;280:1253-1256.
- [87] Hill DE, Lin Y, Rao AM, Allard LF, Sun Y-P. *Macromolecule*. 2002;35:9466 -9471
- [88] Lin Y, Zhou B, Fernando KAS, Liu P, Allard LF, Sun Y-P. *Macromolecules*. 2003;36:7199 -7204.

- [89] Garg A, Sinnott SB. Effect of chemical functionalization on the mechanical properties of carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*. 1998;295(4):273-278.
- [90] Barrau S, Demont P, Perez E, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C. *Macromolecules*. 2003;36:9678-9680.
- [91] Grossiord N, Loos J, Regev O, Koning CE. Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers To Get Conductive Nanocomposites. *Chemistry of Materials*. 2006;18(5):1089–1099.
- [92] Jina Z, Pramodab KP, Goha SH, Xu G. Poly(vinylidene fluoride)-assisted melt-blending of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites. *Materials Research Bulletin*. 2002;37(2):271-278.
- [93] Xie XL, Aloys K, Zhou XP, Zeng FD. Ultrahigh Molecular mass Polyethylene/ Carbon Nanotube Composites Crystallization and melting properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004;74:317-323.
- [94] Jia Z, Wang Z, Xu C, Liang J, Wei B, Wu D, et al. Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites. *Materials science and engineering* 1999;271(1-2):395-400
- [95] Park SJ, Cho MS, Lim ST, Choi HJ, Jhon MS. Synthesis and Dispersion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nanotube Composites with Poly(methyl methacrylate) Prepared by In-Situ Bulk Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003;24(18):1070–1073.
- [96] Hwang GL, Shieh Y-T, Hwang KC. Efficient Load Transfer to Polymer-Grafted Multiwalled Carbon Nanotubes in Polymer Composites. *Advanced Functional Materials*. 2004;14(5):487–491.
- [97] Lin Y, Rao AM, Sadanadan B, Kenik EA, Sun Y-P. Functionalizing Multiple-Walled Carbon Nanotubes with Aminopolymers. *Journal of Physical Chemistry*. 2002;106:1294–1298.
- [98] Czerw R, Guo Z, Ajayan PM, Sun Y-P, Carroll DL. *Nano Letters*. 2001;1:423 -427.
- [99] Fu K, Huang W, Lin Y, Riddle LA, Carroll DL, Sun Y-P. Defunctionalization of Functionalized Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2001;1:439–441.
- [100] Viswanathan G, Chakrapani N, Yang H, Wei B, Chung H, Cho K, et al. Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites. *Journal of the American Chemical Society*. 2003;125:9258–9259.
- [101] Xia H, Wang Q, Qiu G. Polymer-Encapsulated Carbon Nanotubes Prepared through Ultrasonically Initiated In Situ Emulsion Polymerization. *Chemistry of Materials*. 2003;15:3879–3886.
- [102] catalysis h. *Electrical Resistivity in Semi-Crystalline Polymers*. 2002.
- [103] Do I. *Nanocomposites Nanotubes de Carbone/Elastomère : Propriétés Rhéologiques et Électriques*. Thèse Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2007.
- [104] Sandler J, Shaffer MSP, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties. *Polymer*. 1999;40(21):5967-5971.
- [105] Song YS, Youn JR. Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon*. 2005;43(7):1378-1385.
- [106] Thostenson ET, Chou T-W. Aligned Multi-Walled Carbon Nanotube-Reinforced Composites: Processing and Mechanical Characterization. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002;35:77-80.
- [107] Calvert P. Nanotube composites - A recipe for strength. *Nature*. 1999;399.
- [108] Cadek M, Coleman JN, Ryan KP, Nicolosi V, Bister G, Fonseca A, et al. Reinforcement of Polymers with Carbon Nanotubes: The Role of Nanotube Surface Area. *Nano Letters*. 2004;4:353–356.

- [109] Kumar S, Dang TD, Arnold FE, Bhattacharyya AR, B. G. Min XFZ, Vaia RA, et al. Synthesis, structure, and properties of PBO/SWNT composites. *Macromolecules*. 2002;35:9039-9043.
- [110] A.T. Seyhan FHG, M. Tanoğlu, K. Schulte. Rheological and dynamic-mechanical behavior of carbon nanotube/vinyl ester–polyester suspensions and their nanocomposites. *European Polymer Journal Macromolecular Nanotechnology*. 2007;43:2836–2847.
- [111] Du F, Scogna RC, Zhou W, Brand S, Fischer JE, Winey KI. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*. 2004;37:9048-9055.
- [112] Daoust D, Devaux J, Godard P, Jonas A, Legras R. *Advanced Thermoplastic Composites*. 1993:3-56.
- [113] F.N.Cogswell. *Thermoplastic aromatic polymer composites*. advanced material. 1993;5:63-64.
- [114] Blundel DJ, Crick RA, Fife B, Peacock J, Keller A, Waddon A. Spherulitic morphology of the matrix of thermoplastic PEEK/carbon fibre aromatic polymer composites. *journal of materials science*. 1989;24:2057-2064.
- [115] Chen M, Chung C-T. Crystallinity of isothermally and nonisothermally crystallized poly(ether ether ketone) composites. *Polymer Composites*. 1998;19(6):689–697.
- [116] Ivanov DA, Legras R, Jonas AM. The crystallization of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK):reorganization processes during gradual reheating of cold-crystallized samples. *polymer*. 2000;41(10):3719-3727.
- [117] Gao S-L, Kim J-K. Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion. *Composites part A*. 2000;31:517–530.
- [118] Anjum Saleem LF, Azhar Iqbal. *High Performance Thermoplastic Composites: Study on the Mechanical, Thermal, and Electrical Resistivity Properties of Carbon Fiber-Reinforced Polyetheretherketone and Polyethersulphone*. *Polymer Composites*. 2007.
- [119] Hay JN, Kemmish DJ. Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones). *Polymer*. 1987;28(12):2047-2051.
- [120] Day M, Suprunchuk T, Cooney JD, Wiles DM. Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK): A differential scanning calorimetry study. *Journal of Applied Polymer Science*. 1988;36(5):1097–1106.
- [121] Phillips R, Glauser T, E.Manson J-A. Thermal stability of PEEK/carbon fiber in air and its influence on consolidation. *Polymer Composites*. 1997;18(8):500–508.

# Chapitre II : Présentation des techniques expérimentales et caractérisation des matrices polymères



## Sommaire

Introduction.....	71
2.1 Technique de mise en œuvre.....	71
2.1.1 L'extrusion bivis .....	71
2.1.2 Généralité sur l'écoulement dans une extrudeuse bivis corotative .....	74
2.1.3 Choix du profil de vis pour notre étude.....	76
2.1.4 Notions de distribution temps de séjour (DTS) et d'énergies mécaniques spécifiques (EMS) .....	78
2.2 Techniques de caractérisation .....	84
2.2.1 Analyses rhéologiques.....	84
2.2.2 Analyses Enthalpiques Différentielles (AED) .....	90
2.2.3 Analyses Thermo Gravimétrique (ATG) .....	93
2.2.4 Mesure de conductivité .....	95
2.3 Présentation et caractérisation des deux grades de PEEK.....	98
2.3.1 Caractérisation rhéologique des polymères étudiés .....	99
2.3.2 Caractérisations thermiques .....	103
2.3.3 Cinétique de cristallisation isotherme et non isotherme du PEEK lors du refroidissement .....	105
2.3.3.1 Cristallisation isotherme .....	105
2.3.3.2 Cristallisation anisotherme.....	109
2.3.3.3 Microscopie optique de la croissance des cristaux en anisotherme .....	113
2.3.4 Dégradation thermique du PEEK.....	116
2.3.4.1 Dégradation par perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique ..	116
Conclusion.....	123



## *Introduction :*

---

Ce chapitre a pour première partie la présentation des techniques expérimentales utilisées d'une part pour la mise en œuvre des matériaux du projet, et d'autre part, pour leur caractérisation physico-chimique. La deuxième partie du chapitre est consacrée à la caractérisation des deux grades de PEEK purs utilisés au cours de ce travail.

Cette première partie est consacrée à l'outil de mise en forme employé pour concevoir les nanocomposites PEEK/NTC ainsi qu'aux techniques utilisées pour caractériser les matrices polymères et les nanocomposites. Tous les produits de base, initialement fournis sous forme de poudre, ont subi un cycle de transformation dans une extrudeuse bavis corotative, afin qu'ils aient tous le même passé thermomécanique.

### *2.1 Technique de mise en œuvre*

#### *2.1.1 L'extrusion bavis*

La méthode de préparation de compounds par extrusion bavis est couramment utilisée dans le milieu industriel de la plasturgie et cela depuis 1935 [1]. C'est en effet un procédé permettant de fabriquer des mélanges en continu par l'intermédiaire d'un système rotatif de vis enveloppées par un fourreau régulé en température. Le principe de fonctionnement est simple. La matière (charge, polymère) sous forme de poudre ou de granulés est introduite à l'état solide dans une trémie par l'intermédiaire d'un doseur volumétrique, convoyée, puis fondue pour s'écouler le long des vis avant d'arriver à la filière où la matière est mise sous pression pour sortir sous forme de jonc ou de profilé. Contrairement à l'extrudeuse monovis, l'extrudeuse bavis fonctionne en n'étant que partiellement remplie. En conséquence, le convoyage de la matière ne se fait pas de la même manière que dans une extrudeuse monovis. Il existe différents types d'extrudeuse bavis que l'on différencie par des critères bien définis :

- le sens de rotation des vis (corotative ou contra rotative),
- l'interpénétration des filets,
- le type de vis (parallèles ou coniques),
- le nombre de filets par vis,
- le profil de vis modulable ou non.

La configuration du profil de vis dépend de l'application visée ou du matériau que l'on souhaite mettre en œuvre. Dans notre cas, il s'agit de mettre en œuvre des mélanges. L'objectif est de disperser et de distribuer une charge de la manière la plus homogène possible dans un polymère à l'état fondu (Figure II. 1). Il est possible de favoriser des zones de malaxage (en augmentant le cisaillement appliqué à la matière) ou au contraire, favoriser la distribution des charges, tout cela en jouant sur les éléments qui constituent le profil de vis.

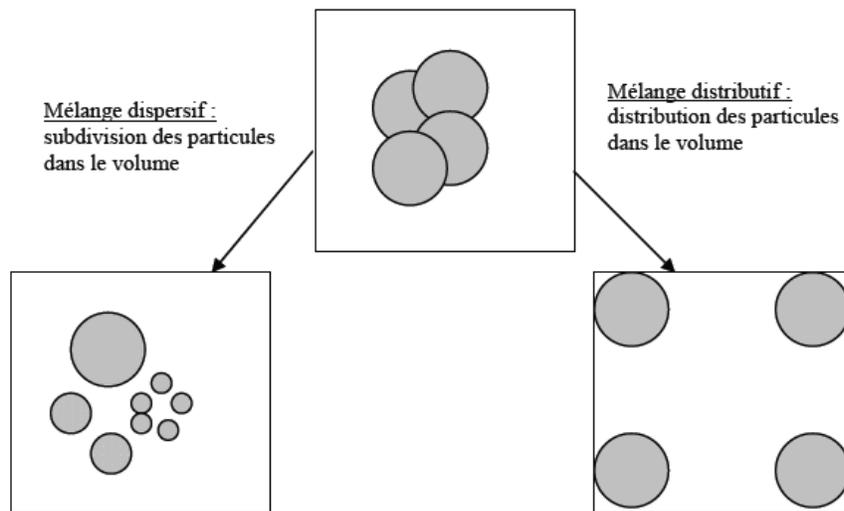


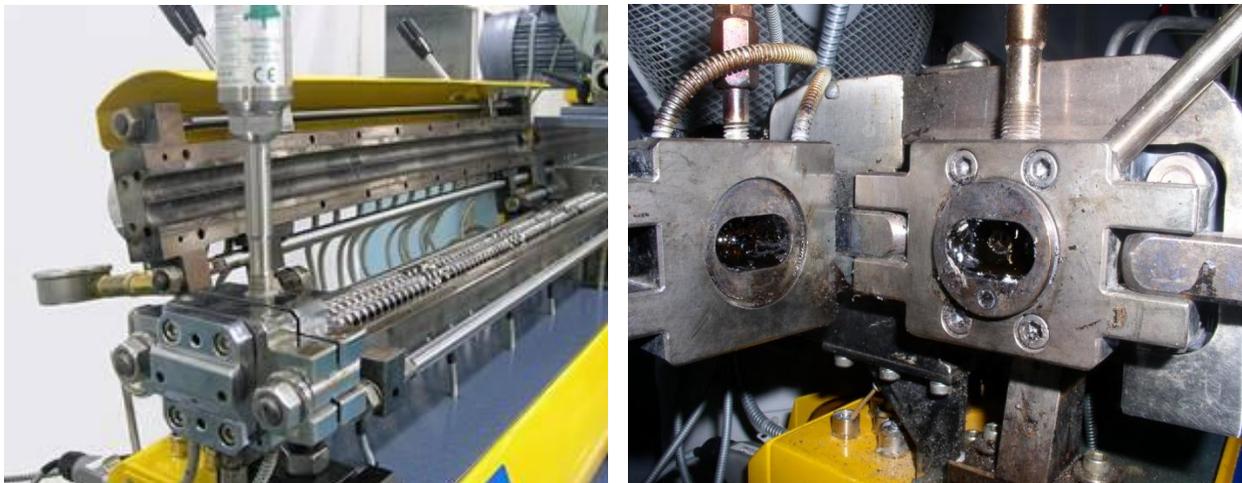
Figure II. 1: Schématisation mélanges dispersif et distributif

L'extrudeuse bavis corotative interpénétrée à profil modulable répond parfaitement à cette application. En effet, ce type d'extrudeuse possède de meilleures caractéristiques concernant les mélanges dispersifs et distributifs, que leurs homologues en configuration contrarotative interpénétrée ou tangente [1]. Cependant, l'état de dispersion des mélanges finaux ne va pas dépendre uniquement du type d'extrudeuse utilisée, mais aussi des paramètres d'écoulement de la matière dans l'extrudeuse (taux de cisaillement, temps de séjour,...) qui sont définis par le profil de vis et par les conditions opératoires de mise en œuvre (vitesse de vis, débit d'alimentation, température fourreau).

Une extrudeuse bavis corotative interpénétrée à profil variable a été utilisée dans le cadre de ce travail. Il s'agit d'une extrudeuse de marque Labtech Engineering® présentée en Figure II. 2. Elle possède un dispositif d'ouverture du fourreau par des charnières permettant un accès direct et rapide aux vis. La trémie est approvisionnée en matière via un doseur volumétrique. Le

fourreau est régulé en température par l'association de dix zones, chacune alimentée par 4 résistances chauffantes placées dans les parties supérieure et inférieure du fourreau. Le refroidissement est contrôlé via des ventilateurs placés le long du fourreau et par un système de refroidissement par circulation d'eau au niveau de la trémie. Les caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau II. 1. La filière utilisée est schématisée en Figure II. 2. Après être arrivée en tête de vis, la matière remplit une chambre pour ensuite sortir à travers la filière de diamètre 2mm. L'influence des divers paramètres (vitesse de rotation des vis ( $N$ ) et débit massique de sortie ( $Q_m$ )) et de différentes conditions opératoires sur la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK a été analysée.

L'extrudeuse Labtech Engineering<sup>®</sup> dispose de vis à profil modulable constituées chacune d'éléments indépendants que l'on empile le long de la vis afin de constituer le profil souhaité. Nous avons étudié un seul profil de vis, configuré initialement avec un cisaillement fort afin d'optimiser la dispersion. Celui-ci est décrit dans le paragraphe suivant.



*Figure II. 2: Extrudeuse bivio Labtech engineering<sup>®</sup> et sa filière*

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

*Tableau II. 1: Caractéristiques de l'extrudeuse bi vis Labtech engineering®*

L'extrudeuse Labtech Engineering® dispose de vis à profil modulable constituées chacune d'éléments indépendants que l'on empile le long de la vis afin de constituer le profil souhaité. Afin de se prémunir de tout danger lié aux nanotubes de carbone en voie aérosol, les doseurs volumétriques ont été conçus de manière à se connecter à la trémie de manière hermétique et ont aussi été dotés de couvercles étanches. Ces doseurs sont aussi transportables pour permettre une manipulation des poudres sous poste de pesée sécurisé. Les procédures de manipulation sécurisée sont détaillées en annexe 1.

### 2.1.2 Généralité sur l'écoulement dans une extrudeuse bivirus corotative

Cette partie se consacre à l'écoulement de la matière dans une extrudeuse. Celui-ci est directement lié au profil de vis qui est configuré à partir d'éléments de convoyage, d'éléments malaxeurs et d'éléments de mise sous pression (Figure II. 3) que l'on empile les uns après les autres sur un arbre à section hexagonale afin d'obtenir le profil de vis souhaité.



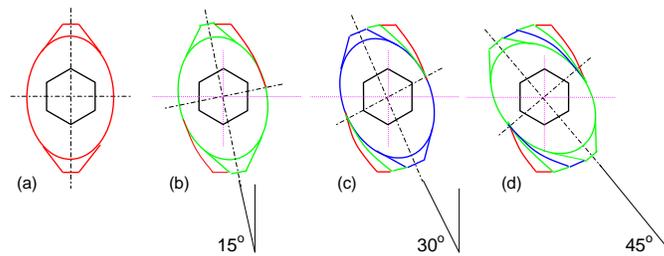
Elément malaxeur



Elément de convoyage



Elément de mise en pression



Montage du bloc d'éléments de malaxage avec différents angles de décalage

Figure II. 3: Principaux éléments de vis de l'extrudeuse Labtech engineering® [2]

Les éléments de convoyage sont caractérisés par un diamètre, un nombre de filets (dans notre cas, égal à 2), un pas, positif ou négatif (dans notre cas toujours positif), une profondeur de filet. Les éléments malaxeurs sont caractérisés par leur section et l'angle de décalage dans lequel ils sont empilés. De la même manière que pour les éléments de convoyage, on peut observer des pas négatifs ou positifs selon l'angle de décalage choisi.

La Figure II. 4 présente le profil de vis réalisé pour ce travail et met en avant les différentes zones caractéristiques présentées précédemment. L'écoulement de la matière le long des deux vis se divise en trois zones [1]: le convoyage à l'état solide, la fusion, et l'écoulement de la matière fondue. La zone de convoyage de la matière à l'état solide et la zone de fusion ne sont pas représentées sur la photo. Elles représentent la première partie de la vis (une vingtaine de centimètres sur les 64 cm de vis de l'extrudeuse Labtech Engineering®).

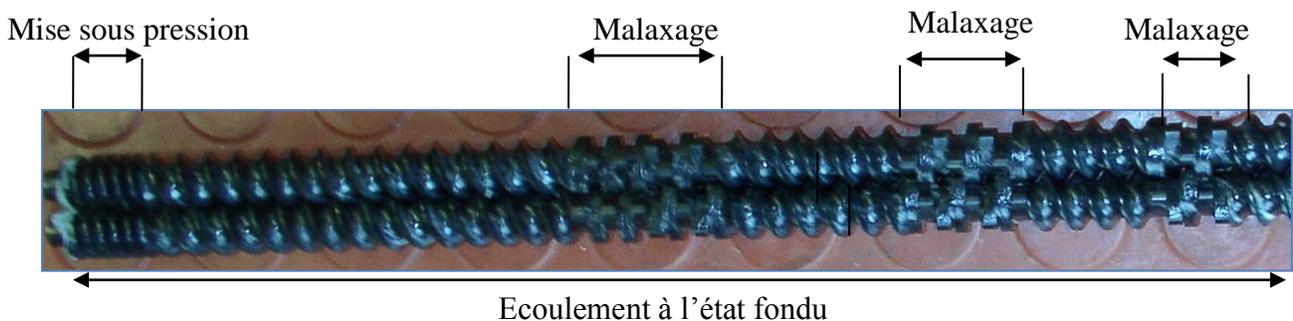


Figure II. 4: Les différents profils d'éléments répartis le long des vis

➤ La zone de convoyage solide

La matière sous forme solide arrive du doseur volumétrique ou gravimétrique qui fixe le débit d'alimentation de la matière avant d'arriver dans le chenal d'interpénétration des vis, par l'intermédiaire de la trémie. Les deux vis interpénétrées poussent la matière solide en se déplaçant dans la direction axiale. Tous les éléments de cette zone, jusqu'à la zone de fusion, sont des éléments à pas direct.

➤ La zone de fusion

La fusion de la matière apparaît rapidement dans l'extrudeuse bavis [1]. Elle débute au contact du fourreau pour ensuite se diffuser à travers les granulés jusqu'à les déformer et les faire fondre. Outre la température, la vitesse d'apparition de la fusion va aussi dépendre de la vitesse de vis, du débit ainsi que des éléments qui constituent la vis. En effet, ces variables vont permettre d'augmenter l'énergie mécanique apportée au matériau.

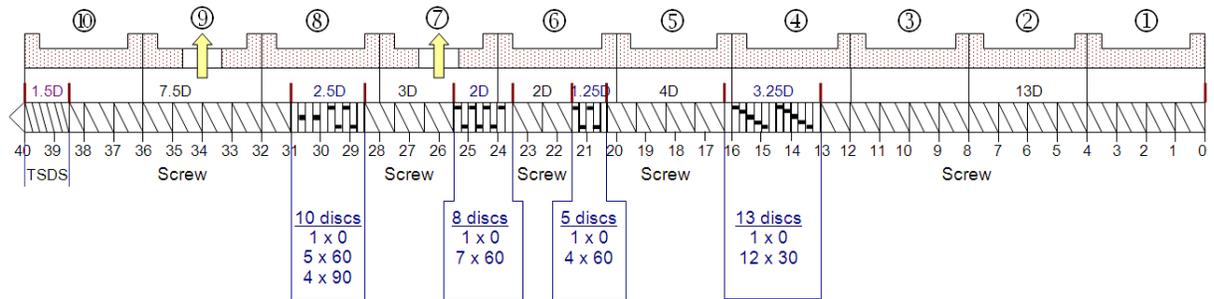
➤ La zone d'écoulement à l'état fondu

Cette zone est consacrée à l'application que l'on recherche. En effet entre la zone de fusion et la zone de mise sous pression en fin de vis, se situe le profil de vis choisi pour le traitement subi par la matière. Dans notre cas cette zone comprend trois parties composées d'éléments malaxeurs.

### 2.1.3 Choix du profil de vis pour notre étude

Le choix du profil de l'extrudeuse Labtech Engineering® (Figure II. 5) doit prendre en considération le convoyage du PEEK sous forme de poudre jusqu'à la zone d'écoulement à l'état fondu, où se trouvent les zones de malaxage et de « mélangeage », tout en favorisant la dispersion et la distribution des nanotubes de carbone lors de l'écoulement à l'état fondu. Un profil de vis en relation avec notre application a été choisi, selon les capacités de l'extrudeuse et les caractéristiques de la matière à transformer. Le profil choisi doit donc pouvoir apporter suffisamment d'énergie mécanique pour désenchevêtrer les nanotubes de carbone. En effet, ceux-ci sont fournis sous la forme de pelotes avec une taille d'environ 150µm (afin de limiter les risques de contaminations lors des manipulations). C'est pour cela que nous avons positionné de

manière homogène dans la toute zone fondue de l'extrudeuse, quatre zones de cisaillements avec des éléments malaxeurs ayant des angles de décalage progressifs (la matière arrive tout juste à l'état fondu avec la première zone de cisaillement) avec l'avancée de la matière dans le fourreau. Une zone de mise sous pression a aussi été mise en place juste avant que la matière n'atteigne la filière.



Elément de vis	Angle de décalage	Longueur (D)	Longueur totale
TSCS 13x1D		13	13
IKD 1x0.25D	0	0.25	13.25
IKD 12x0.25D	30	3	16.25
TSCS 4x1D		4	20.25
IKD 1x0.25D	0	0.25	20.5
IKD 4x0.25D	60	1	21.5
TSCS 2x1D		2	23.5
IKD 1x0.25D	0	0.25	23.75
IKD 7x0.25D	60	1.75	25.5
TSCS 3x1D		3	28.5
IKD 1x0.25D	0	0.25	28.75
IKD 5x0.25D	60	1.25	30
IKD 4x0.25D	90	1	31
TSCS 7x1D		7	38
TSCS 1x0.5D		0.5	38.5
TSDS (P=0.5D)		1.5	40
1x1.5D			

Figure II. 5: Profil et description des différentes zones de vis utilisées ; TSCS : éléments de convoyage ; IKD : éléments de malaxage ; TSDS : éléments de mise sous pression

#### 2.1.4 Notions de distribution temps de séjour (DTS) et d'énergies mécaniques spécifiques (EMS)

La maîtrise de la dispersion de charges dans un polymère via le procédé d'extrusion bivaux est liée à la maîtrise des paramètres opératoires sur l'écoulement du polymère. Nous nous sommes intéressés à la distribution des temps de séjour (DTS) ainsi qu'à l'énergie mécanique spécifique (EMS) qui sont des réponses importantes aux paramètres opératoires qu'il faut maîtriser afin d'obtenir la meilleure dispersion de charge possible. Ces paramètres caractérisent l'écoulement de la matière à travers des réacteurs modélisant les zones de malaxage de l'extrudeuse. L'analyse de l'écoulement se fait par l'analyse des DTS et des EMS

➤ Notion de distribution de temps de séjour (DTS)

Le principe de mesure de la distribution des temps de séjour dans un réacteur est le suivant : un traceur est injecté à l'instant  $t_0$  dans la zone d'alimentation du réacteur (dans notre cas, l'extrudeuse). On observe ensuite l'évolution de la concentration du traceur au cours du temps, en sortie de l'extrudeuse, au travers de la fonction  $E(t)$  (Figure II. 6).

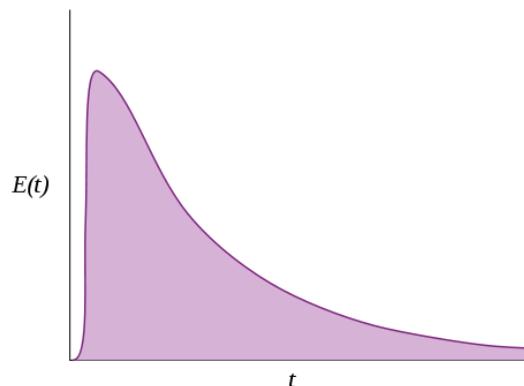


Figure II. 6: Exemple de courbe DTS

La fonction  $E(t)$  est donnée par l'Equation II. 1, où  $C(t)$  est la concentration en traceur à un instant  $t$ .

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt}$$

*Equation II. 1: Détermination expérimentale de la DTS par la fonction E(t)*

Le choix du traceur et de la technique de mesure de la concentration dépend de l'application, de la matière et doit respecter les règles suivantes :

- le traceur ne doit pas modifier ou perturber l'écoulement de la matière dans l'extrudeuse,
- le traceur ne doit pas influencer la réaction dans le cas de mélanges réactifs,
- la réponse du traceur doit être la plus élevée possible pour minimiser sa concentration.

Les méthodes les plus utilisées pour déterminer les DTS consistent à introduire un traceur qui joue le rôle d'une charge pour le polymère. Il existe de multiples traceurs (Figure II. 7). Chaque technique de mesure est spécifique de l'application visée. Ces diverses techniques ont été décrites par Xiang-Ming Zhang [3] dans sa thèse. Ces méthodes permettent d'obtenir des informations sur l'efficacité de la dispersion le long de l'extrudeuse.

Measurement method	Tracer	Extruder type	Reference	Date
Spectrophotometer	Color dye	Single screw	Bigg et al. <sup>9</sup>	1974
		Co-rotating	Todd <sup>10</sup>	1975
		Single screw	Weiss et al. <sup>11</sup>	1989
UV	Carbon Black	Co-rotating	Kao et al. <sup>12</sup>	1984
	Phenyl, Anthracene grafted PVC	Co-rotating	Cassagnau et al. <sup>13</sup>	1991
		Counter-rotating		
	Anthracenemethanol	Co-rotating	Oberlehner et al. <sup>14</sup>	1994
	1-Aminoanthraquinone	Co-rotating	Sun et al. <sup>15</sup>	1995
			Hu et al. <sup>16</sup>	1996
Free anthracene, Anthracene grafted PS	Buss cokneader	Hoppe et al. <sup>17</sup>	2002	
Radioactivity	Manganese dioxide	Counter-rotating	Janssen et al. <sup>18</sup>	1979
		Single screw	Tzoganakis et al. <sup>19</sup>	1989
Particles count	NaCl crystal	Single screw	Kemblowski et al. <sup>20</sup>	1981
	Aluminum flakes	Buss kneader Co-rotating Counter-rotating	Shon et al. <sup>8</sup>	1999
X-ray fluorescence	Sb oxide	Co-rotating Counter-rotating	Rauwendaal <sup>21</sup>	1981
Calcinat	Silica	Co-rotating	Carneiro et al. <sup>22</sup>	1999

Figure II. 7: Traceurs couramment utilisés dans la littérature sur des extrudeuses ou Buss [3]

Une estimation des temps de séjour moyens a été proposée par Vergnes et Chapet (Equation II. 2) [1] où a et b sont deux constantes liées à la géométrie des vis de l'extrudeuse, Q est le débit [kg.s<sup>-1</sup>] et N [s<sup>-1</sup>] la vitesse de rotation.

$$\bar{t} = \frac{a}{Q} + \frac{b}{N}$$

Equation II. 2: Calcul temps de séjour moyen

Les auteurs [1] distinguent les zones remplies et les zones partiellement remplies. Pour les zones remplies, le temps de séjour moyen est défini par l'Equation II. 3:

$$\bar{t} = \frac{V}{Q_v}$$

$V (m^3)$  volume occupé et  $Q_v (m^3/s)$  débit volumique traversant l'élément considéré.

*Equation II. 3: Temps de séjour moyen dans les zones remplies*

Pour les zones non remplies, le temps de séjour moyen est défini par l'Equation II. 4:

$$\bar{t} = \frac{60L}{NB \cos^2 \varphi}$$

$N$  : Vitesse de rotation (tr/min),  $B$  (m) pas de l'hélice,  $L$  (m) longueur de chenal considérée et  $\varphi$  : Angle du filet

*Equation II. 4: Temps de séjour moyen dans les zones non remplies*

L'angle  $\varphi$  du filet est déterminé avec l'Equation II. 5.

$$\tan \varphi = \frac{D}{\pi D_e}$$

$D_e$  diamètre externe de la vis

*Equation II. 5: Détermination de l'angle  $\varphi$*

Des travaux ont cherché à modéliser le procédé d'extrusion bivis en se basant sur des approches 1D, 2D faisant appel aux éléments finis ou encore 3D. Le logiciel Ludovic<sup>®</sup> constitue une approche simplifiée du procédé d'extrusion bivis, faisant appel à la méthode de tranches 1D et permettant de calculer les valeurs moyennes le long des vis de paramètres tels que la température, la pression, le temps de séjour, le taux de remplissage, le cisaillement, la viscosité....

Ce logiciel, Ludovic, a été développé par le CEMEF (CEntre de Mise En Forme des matériaux, Mines Paris Tech, Sofia Antipolis), et est commercialisé. Ce logiciel a été utilisé et validé dans différents travaux [4, 5].

➤ Principe des mesures DTS effectuées

Du fait de la couleur totalement noire de nos compounds (même à faible taux), l'utilisation d'un traceur coloré pour la mesure de distribution des temps de séjour est impossible. De plus, le traceur doit avoir une bonne tenue thermique. Dans notre cas, il doit résister au delà de 380°C sans aucune dégradation ni perte de masse. Par conséquent, la poudre de fer ultra fine comme traceur magnétique a été utilisée. Les mesures de distribution des temps de séjour ont été réalisées en continu lors de l'extrusion, à partir d'une méthode simple mais peu utilisée par la communauté scientifique. Il s'agit d'enregistrer la concentration en masse de poudre de ferrite dispersée dans la matrice au cours du temps à l'aide d'un capteur magnétique, qui n'est autre qu'un aimant superpuissant de 2kg de force positionné sur une balance de type Kern 440-35N avec une précision de 1mg, capable d'enregistrer trois mesures par seconde. Après la sortie du jonc hors de la filière de l'extrudeuse, celui-ci est plongé directement dans un bain de refroidissement, puis entraîné par des rouleaux de calendrages synchronisés avec la vitesse de sortie du jonc. Le jonc traverse ensuite un tube de téflon (destiné à le stabiliser) de diamètre environ égal à 2mm positionné à une hauteur prédéfinie et constante juste au dessus de l'aimant et de la balance (Figure II. 8). Les mesures de DTS ont été réalisées en introduisant le traceur avec les mélanges PEEK/NTC poudre-poudre, dans la trémie d'alimentation, dans les conditions décrites plus haut. Il est important de signaler que les mesures de DTS ont été réalisées sur des poudres et non des granulés qui donnent des résultats de DTS différents. Tous les échantillons ont donc le même passé thermique avec un seul passage en extrusion.

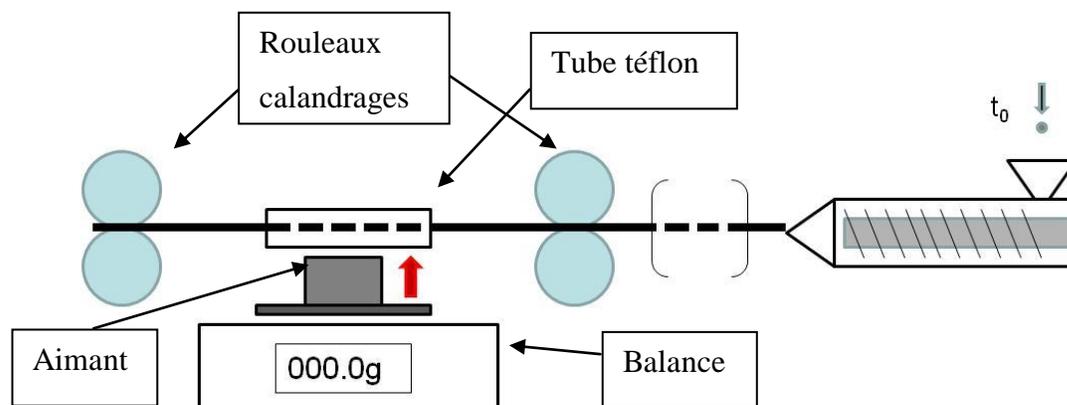


Figure II. 8: Principe de détection pour la mesure de RTD

Une fois le jonc de polymère stabilisé, la balance est tarée et l'enregistrement de la masse, se fait par l'intermédiaire d'un ordinateur branché à la balance. Afin d'obtenir un signal, on introduit par la trémie la poudre de fer. Cette injection du traceur correspond à  $t=0s$ . La susceptibilité magnétique du jonc extrudé évolue avec la concentration de traceur et induit un champ magnétique qui est détecté par l'aimant. L'aimant est attiré par le jonc chargé de ferrite, et cette force d'attraction, qui s'oppose au poids de l'aimant, diminue la masse mesurée par la balance.

➤ Notion sur les Energies Mécaniques Spécifiques (EMS)

Un autre paramètre opératoire important à maîtriser pour contrôler la dispersion est l'Energie Mécanique Spécifique (EMS) dissipée lors de l'extrusion. L'EMS est couramment étudiée lors de la mise en œuvre par extrusion [4, 6] pour analyser le comportement à l'écoulement du polymère à travers l'extrudeuse. Cela permet de connaître le traitement subi par le matériau en fonction des paramètres opératoires. Une augmentation de l'EMS correspond à une augmentation du taux de cisaillement. Cette augmentation peut être attribuée à une augmentation de viscosité (lorsqu'on abaisse la température, par exemple) ou à l'augmentation de la vitesse de rotation des vis.

L'EMS correspond à la quantité d'énergie fournie au matériau durant l'extrusion, par unité de masse. Cette énergie est calculée en utilisant l'Equation II. 6, où  $\tau$  est le couple machine [kJ],  $N$  la vitesse de rotation des vis [ $s^{-1}$ ], et  $Q_m$  le débit d'alimentation [ $kg.s^{-1}$ ]. Tous ces paramètres sont enregistrés en temps réel sur le tableau de commande de l'extrudeuse.

$$EMS = \frac{\tau * N}{Q_m}$$

*Equation II. 6: Calcul de l'énergie mécanique spécifique (EMS)*

## 2.2 *Techniques de caractérisation*

Afin de caractériser les polymères purs et les mélanges PEEK/NTC réalisés par extrusion bivis, plusieurs techniques d'analyse ont été choisies, comme la mesure rhéologique, l'Analyse Enthalpique Différentielle (AED) afin d'obtenir des informations sur la microstructure des mélanges, des analyses thermogravimétriques (ATG) pour se renseigner sur la dégradation thermique. Les mesures de conductivité sont utilisées afin de connaître les propriétés électriques de nos mélanges mais aussi pour évaluer l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK.

### 2.2.1 *Analyses rhéologiques*

La rhéologie est la science qui étudie les relations entre la déformation que subit un matériau et les forces ou contraintes qui lui sont appliquées. Les polymères à l'état fondu ont un comportement viscoélastique car ils présentent la double capacité à stocker et à dissiper de l'énergie.

#### ➤ Rhéomètre rotationnel utilisé en régime dynamique

Dans le cas des travaux présentés dans ce manuscrit, le régime dynamique a été exploré. Ce type de caractérisation permet de déterminer la variation du module de cisaillement complexe d'un matériau ( $G^*(\omega)$ ) en fonction de la fréquence de sollicitation. On peut alors déterminer le module de conservation  $G'(\omega)$ , représentatif de l'élasticité du matériau et le module de perte  $G''(\omega)$  qui est représentatif du comportement visqueux du matériau. Pour cela on utilise un rhéomètre rotatif et on opère en régime sinusoïdal.

Le principe de fonctionnement des rhéomètres consiste à l'entraînement de la partie inférieure (ou supérieure) de la cellule de mesure par un moteur qui permet de cisailer l'échantillon avec une déformation sinusoïdale  $\gamma = \gamma_0 \sin \omega T$  ( $\gamma_0$  désigne l'amplitude de la déformation) tandis que l'équipage supérieur (ou inférieur) est, lié à un capteur, va mesurer le couple résultant de la déformation appliquée. De ce couple on déduit la contrainte qui peut s'écrire Equation II. 7:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

*Equation II. 7 : Calcul de la contrainte*

Celle-ci est déphasée d'un angle  $\delta$  par rapport à la déformation. Déformation et contrainte peuvent être écrites en notation complexe ( Equation II. 8 et Equation II. 9):

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(j\omega t)$$

*Equation II. 8: Notation complexe de la déformation*

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(j\omega t + \delta)$$

*Equation II. 9: Notation complexe de la contrainte*

Le module de cisaillement complexe  $G^*(\omega)$  est le rapport de la contrainte à la déformation complexe (Equation II. 10 et Equation II. 11).

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G'(\omega) + j G''(\omega)$$

*Equation II. 10: Expression du module complexe avec la contrainte et la déformation complexe*

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{et} \quad G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

*Equation II. 11: Expression du module de conservation  $G'$  et du module de perte  $G''$*

La géométrie utilisée dépend de l'état de la matière dont on veut déterminer les caractéristiques. En effet on peut considérer qu'il y a une géométrie pour chacun de ces états (Figure II. 9). Pour la caractérisation des nanocomposites PEEK/NTC, nous avons utilisé la géométrie de torsion rectangulaire et la géométrie plan-plan.

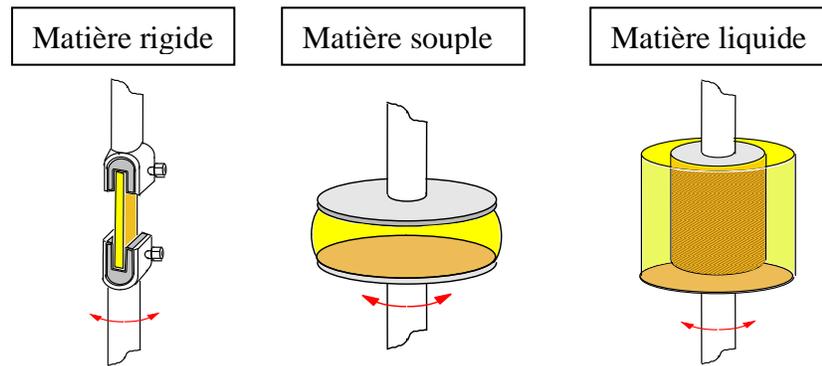


Figure II. 9: Géométries des cellules de mesure d'un rhéomètre rotatif

On distingue plusieurs types d'analyses pouvant être réalisés avec le rhéomètre :

**L'analyse à contrainte ou à déformation variable** : elle est réalisée à température fixe et pour une fréquence de sollicitation constante. Elle permet de définir le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau (le module de cisaillement complexe mesuré est alors indépendant de l'amplitude de la sollicitation, contrainte ou déformation ; il ne dépend que des caractéristiques intrinsèques du matériau).

**L'analyse thermomécanique** : elle permet de caractériser l'évolution des propriétés viscoélastiques du matériau avec la température, pour une fréquence de cisaillement et une rampe en température données. Elle est utile pour déterminer les températures caractéristiques qui permettent de déduire la structure du polymère étudié (amorphe, semi-cristallin). Ces mesures ont été réalisées sur un rhéomètre Anton Paar MCR 301 à contrainte imposée, sous azote pour ralentir les processus de dégradation thermique. Des éprouvettes injectées (PEEK 1000) ont été coupées afin d'obtenir une longueur de 40mm. Dans un premier temps, un balayage en déformation à  $1\text{rad.s}^{-1}$  a été réalisé à une température de  $40^\circ\text{C}$  afin de déterminer la zone de linéarité pour chaque échantillon. Les analyses thermomécaniques ont été réalisées à une fréquence constante de  $1\text{rad.s}^{-1}$  avec une rampe de température de  $3^\circ\text{C.min}^{-1}$ , et un balayage en température allant  $40^\circ\text{C}$  à  $300^\circ\text{C}$ .

**L'analyse spectromécanique** : elle permet d'étudier l'effet de la fréquence de sollicitation sur la réponse viscoélastique du matériau au cours d'un test réalisé à température constante (Figure II. 10).

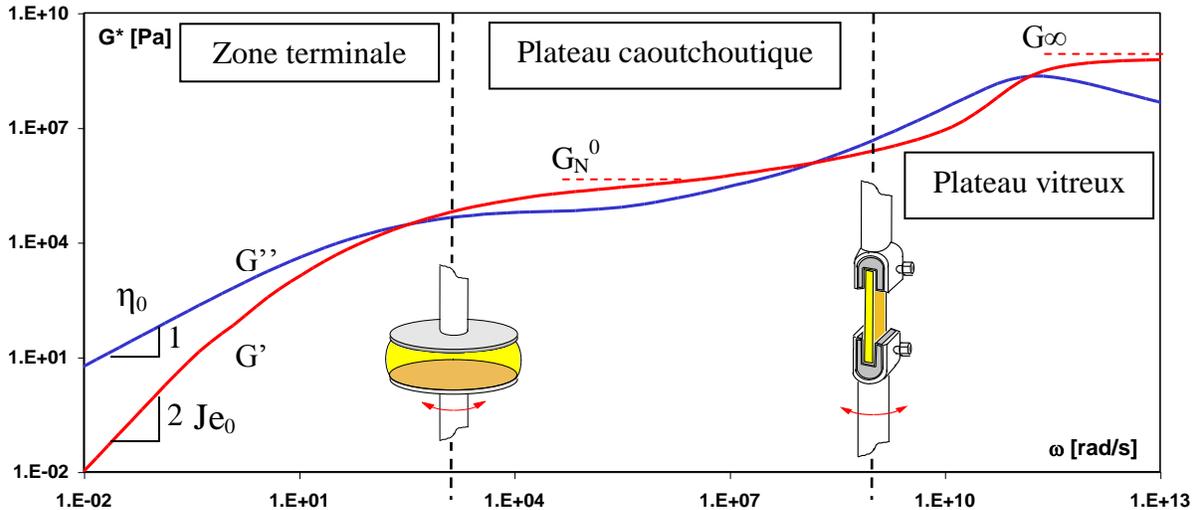


Figure II. 10: Analyse spectromécanique d'un polymère amorphe

- Zone terminale ou d'écoulement : l'écoulement est visqueux  $G' < G''$ , Les fréquences de sollicitation dans cette région sont très faibles.
- Zone de transition d'écoulement : Les deux modules ont le même ordre de grandeur. Le point d'intersection des deux modules ( $G' = G''$ ) apparaît dans le cas où le polymère est enchevêtré, il s'agit de la fréquence critique  $\omega_r = 1/t_r$ .
- Le plateau caoutchoutique : dans cette région, le comportement élastique prédomine. Cette zone est marquée par un plateau de  $G'$ , avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte  $G''$  est toujours inférieur à  $G'$ .  $G''$  peut avoir un minimum.
- Zone vitreuse (e): cette zone est caractérisée par une augmentation rapide du module de perte  $G''$  qui devient dominant par rapport au module de conservation  $G'$ . Cette zone est inatteignable pour les polymères semi cristallins à cause de la cristallisation.

Le comportement rhéologique des mélanges réalisés par extrusion, a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific, équipé d'une géométrie plan-plan (diamètre des plateaux :25 mm). Nous avons tout d'abord

réalisé un balayage en déformation, à une fréquence de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , afin de déterminer le domaine de déformation pour lequel les lois de la rhéologie linéaire sont respectées. Les résultats obtenus par les analyses spectromécaniques pour des déformations choisies dans le domaine viscoélastique linéaire sont présentés sur un domaine de fréquence allant de 0,1 à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  pour une température de  $380^\circ\text{C}$  sous atmosphère inerte pour retarder les phénomènes de dégradation.

**L'analyse dans le temps (suivi cinétique) :** Elle permet d'étudier l'évolution des propriétés viscoélastiques d'un matériau au cours du temps. Le matériau est soumis à une température donnée, à une contrainte imposée (dans son domaine viscoélastique linéaire) pour une fréquence de sollicitation constante. L'évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  au cours du temps traduit une modification des caractéristiques structurales du matériau, en particulier de la taille des chaînes macromoléculaires. Le suivi cinétique se révèle donc être un outil pertinent pour la mise en évidence des modifications structurales d'un polymère, et la détermination des conditions de temps et de température qui gouvernent ces modifications.

Les analyses cinétiques sont réalisées sous atmosphère oxydante, (afin de correspondre au plus près des conditions de transformation) à une fréquence de sollicitation constante de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  et  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  pour plusieurs températures ( $360^\circ\text{C}$ ,  $370^\circ\text{C}$ ,  $380^\circ\text{C}$ ,  $390^\circ\text{C}$  et  $400^\circ\text{C}$ ).

➤ Rhéomètre rotationnel utilisé en régime transitoire

La mesure de la fonction de relaxation des nanocomposites PEEK/nanotubes de carbone, en phase fondue, permet de déterminer les temps de relaxation caractéristiques de ces matériaux. Pour une température donnée, et des temps de sollicitation très courts, aucun mouvement moléculaire n'est possible au sein du matériau, qui a un comportement vitreux. Lorsque le temps de sollicitation est plus long, des mouvements locaux de la chaîne deviennent possibles (zone de transition). Quand le temps de sollicitation augmente encore, des parties de chaînes de plus en plus importantes relaxent suite à une sollicitation. Dans le plateau caoutchoutique, l'échelle spatiale est encore plus grande. Le mouvement de la chaîne s'effectue entre enchevêtrements, et concerne des segments de chaîne de plus en plus longs. Dans la zone d'écoulement, aux temps

longs, les mouvements mis en cause sont les déplacements de la chaîne entière dans son environnement, avec un temps de relaxation évidemment plus grand.

Ce temps de relaxation terminal que met la chaîne pour se déplacer d'un rayon de giration est le temps pertinent pour le soudage de polymères, dont nous verrons par la suite qu'il intervient dans la méthode choisie pour la fabrication des composites fibres de carbone/PEEK chargé NTC.

Un rhéomètre Anton Paar avec des géométries plan/plan de 20mm de diamètre a été utilisé pour déterminer la fonction de relaxation. On impose à l'échantillon une déformation instantanée  $\gamma_0$  se situant dans le domaine viscoélastique linéaire de chaque échantillon. On mesure ensuite l'évolution, au cours du temps, de la contrainte  $\sigma(t)$  au sein de l'échantillon. La fonction de relaxation  $G(t)$  donnée par l'Equation II. 12:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0}$$

Equation II. 12: Fonction de relaxation  $G(t)$

➤ Rhéomètre capillaire

Le rhéomètre capillaire permet d'imposer au matériau un gradient de vitesse de cisaillement supérieur à celui d'un rhéomètre rotationnel (Figure II. 11). On se rapproche par conséquent des conditions du procédé d'extrusion.

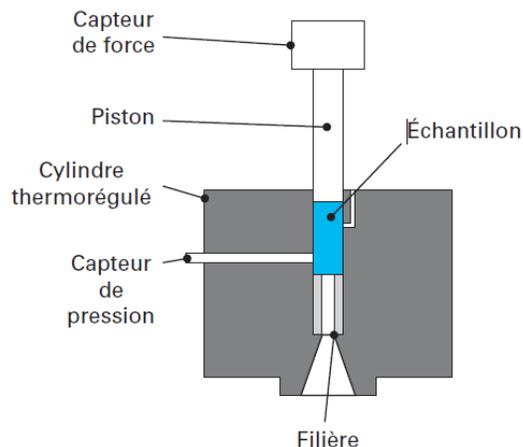


Figure II. 11: Rhéomètre capillaire

Les mesures rhéologiques en régime non linéaire ont été réalisées sur un rhéomètre capillaire RH2000 de Malvern Instrument au sein de leur laboratoire. Le polymère, sous forme de granulés, est introduit dans un réservoir régulé par trois résistances chauffantes à 380°C. Le polymère à l'état fondu est ensuite mis sous pression à travers un capillaire de rapport L/D de 16 pour un diamètre D de 2mm. Le piston pousse la matière à des vitesses allant de 27 à 270mm.s<sup>-1</sup> correspondant à une gamme de cisaillement comprise entre 100 s<sup>-1</sup> et 1000 s<sup>-1</sup> dans le capillaire. Les données de vitesse de piston permettent le calcul d'un gradient de vitesse de cisaillement apparent (Equation II. 13):

$$\dot{\gamma} = \frac{4 * Q_V}{\pi R_c^3}$$

$Q_V$  : Débit volumique,  $R_c$  rayon du capillaire

*Equation II. 13: Calcul de la vitesse de cisaillement pour un fluide newtonien*

### 2.2.2 Analyses Enthalpiques Différentielles (AED)

L'analyse enthalpique différentielle est utilisée pour mettre en évidence les changements de phase des matériaux avec la température (transition vitreuse, fusion, cristallisation) ou de réaliser des suivis cinétiques. Cet appareil mesure les phénomènes endotherme et exotherme qui sont associés à ces transitions. Le principe de la mesure (Figure II. 12) est de calculer la différence des échanges de chaleur entre l'échantillon à analyser contenu dans une coupelle et une référence qui n'est autre qu'une coupelle vide. Chaque coupelle est en contact avec un thermocouple relié à un ordinateur. L'ordinateur fait la différence entre la température de l'échantillon, celle de référence, et celle du four et les convertit en flux de chaleur.

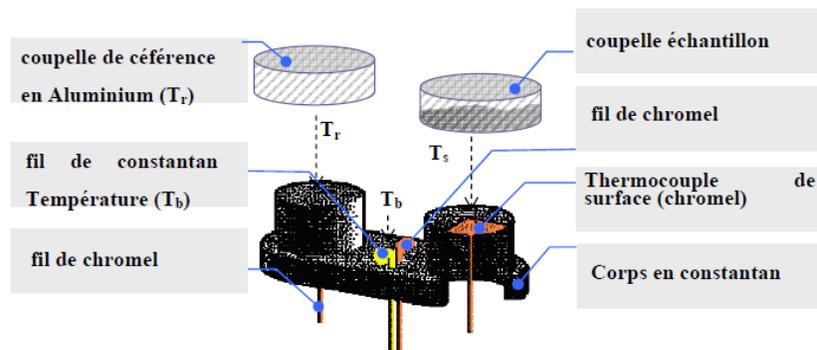


Figure II. 12: Principe de mesure de la AED [7]

Toutes les mesures sont effectuées sous atmosphère inerte (dans notre cas de l'azote) pour prévenir (ou retarder) toute dégradation et éviter des réactions chimiques avec le matériau analysé. Nos échantillons ont été analysés avec une AED TA Instrument Q100 pouvant chauffer à des vitesses comprises entre  $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $70^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur une plage de température allant de  $-90^{\circ}\text{C}$  à  $550^{\circ}\text{C}$ . Tous les échantillons analysés ont une masse comprise entre 5 et 10mg pour qu'ils aient la même inertie thermique. Les échantillons ont été placés dans une capsule hermétique standard. Ces analyses nous permettent d'analyser la cristallinité des échantillons PEEK et PEEK/NTC avec des rampes en température à différentes vitesses ou des isothermes à plusieurs températures.

➤ Analyses en mode dynamique

Les échantillons ont subi une première montée en température avec une rampe de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $380^{\circ}\text{C}$  suivie d'un isotherme de 8 min pour supprimer le passé thermique. Le refroidissement s'est fait à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $40^{\circ}\text{C}$  pour permettre de visualiser la cristallisation « chaude » (visible à la chauffe). Une deuxième montée jusqu'à  $380^{\circ}\text{C}$  à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour observer la fusion correspondante a été ensuite réalisée. Les températures caractéristiques ont été relevées aux pics de chaque exotherme et endotherme des thermogrammes. Les mesures d'AED ont été répétées trois fois afin d'évaluer l'erreur statistique qui entache les mesures. Cette incertitude a ensuite été reportée sur les mesures en isotherme et anisotherme.

### ➤ Analyses isothermes

Les granulés de PEEK ont été préparés de la même manière que précédemment puis chauffés à une rampe de température de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température de  $380^{\circ}\text{C}$ . Ils ont ensuite été refroidis à  $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'aux températures de cristallisation souhaitées ( $310$ ,  $315$ ,  $320$ ,  $325$ , et  $330^{\circ}\text{C}$ ) et ont été maintenus jusqu'à la formation complète du pic exothermique de cristallisation. Après obtention du pic de cristallisation, le PEEK a été remis en chauffe jusqu'à  $380^{\circ}\text{C}$  à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### ➤ Analyses anisothermes

La mesure de l'enthalpie de cristallisation du PEEK en fonction du temps et le calcul de l'aire du pic de cristallisation sont effectués grâce au programme d'analyse de données Perkin Elmer Data Analyser. Les échantillons ont tous subi le même programme (Figure II. 13): une première chauffe à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $380^{\circ}\text{C}$  pour effacer l'histoire thermique du matériau, un isotherme pendant 5 min pour stabiliser la température puis on refroidit aux vitesses souhaitées. L'échantillon subit ensuite une deuxième montée en température à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour pouvoir calculer l'enthalpie de fusion nécessaire au calcul du taux de cristallinité.

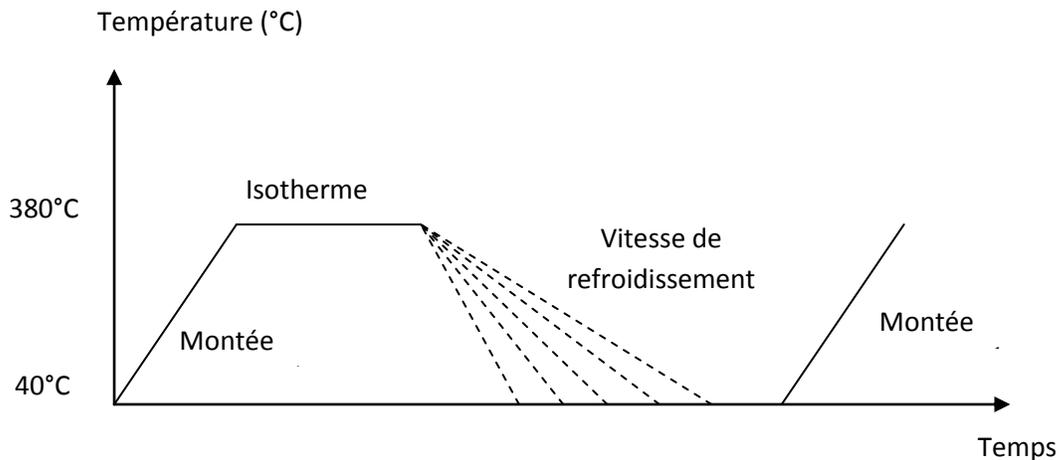


Figure II. 13: Cycle des températures imposées en AED

Hay *et al.* [8] et Blundell *et al.* [9] ont estimé l'enthalpie de fusion du PEEK entièrement cristallisé à  $\Delta H_f^0 = 130 \text{ J/g}$ . On peut déduire à partir de ces enthalpies de fusion un taux de cristallisation global. Pour les études de cinétiques isothermes et anisothermes, le taux de cristallinité a été calculé à partir de l'Equation II. 14 avec l'enthalpie de fusion calculée lors de la deuxième chauffe qui correspond à la partie cristalline étudiée:

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100$$

Equation II. 14: Calcul du taux de cristallinité (%)

### 2.2.3 Analyses Thermo Gravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique permettant d'observer les variations de masse d'un échantillon en fonction de la température (en dynamique) ou au cours du temps à une température constante (isotherme) sous atmosphère contrôlée (air ou azote). L'échantillon ( $\approx 10\text{mg}$ ) est placé sur une microbalance (Figure II. 14) qui permet de suivre l'évolution de sa masse en fonction de la température ou du temps. Les pertes de masse sont attribuées, soit à des réactions chimiques, soit à la dégradation thermique du matériau avec l'émission de substances volatiles (eau,  $\text{CO}_2$ ...).

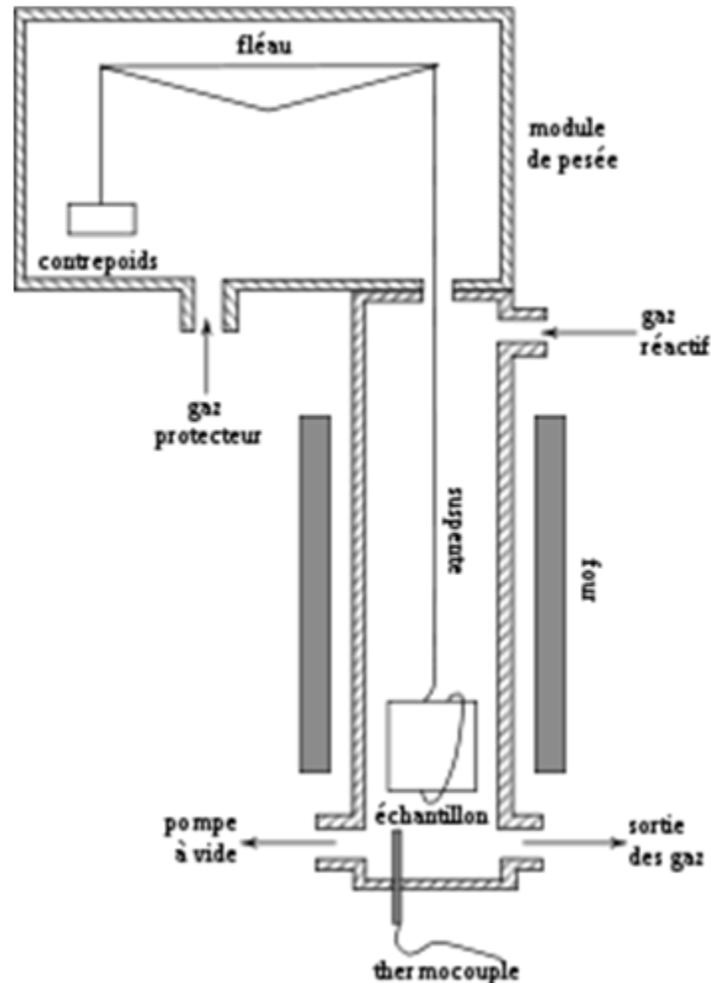


Figure II. 14: Principe de fonctionnement d'une ATG

Ces analyses sont réalisées dans le but d'observer la stabilité thermique de la matrice PEEK mais aussi des différents nanocomposites PEEK/NTC. Ces mesures sont effectuées sur une ATG TA Instrument modèle 2950 pouvant chauffer à des températures proches de 1000°C avec des rampes en températures comprises entre 0,1°C.min<sup>-1</sup> et 70°C.min<sup>-1</sup>.

Les mesures de perte de masse des PEEK 1000 et 2000 sont réalisées avec une ATG TA Analysis. Des mesures en dynamique avec une rampe en température de 10°C.min<sup>-1</sup> partant de 40°C jusqu'à 800°C sous différents courants (air et azote) ont tout d'abord été réalisées. La masse des échantillons est comprise entre 15 et 20 mg à chaque mesure, afin d'obtenir la même inertie

de chauffe pour tous les échantillons. Des isothermes destinées à évaluer les pertes de masse sur une période de 2h et pour une température fixée à 380°C ont été réalisées.

#### 2.2.4 Mesure de conductivité

Pour l'étude des propriétés conductrices des nanocomposites, nous avons utilisé deux types de tests. Le premier correspond à une mesure de conductivité de surface sous courant continu avec la méthode dite 4 fils. Le second mesure une conductivité de volume sous courant alternatif par Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD).

##### ➤ Mesure de la conductivité par la méthode 4 fils

On utilise la méthode des quatre fils pour déterminer une conductivité surfacique (Figure II. 15). Cette méthode permet de réduire l'influence des résistances de contact qui deviennent prépondérantes lors de l'étude de matériaux conducteurs. Les échantillons analysés sont des films minces réalisés à l'aide d'une presse à compression à plateaux chauffants. Les paramètres de mise en œuvre pour obtenir des films d'une épaisseur maximale de 150µm sont une compression de 5.8 bars pour 3,5 grammes de matériau chauffés à 380°C durant 5 minutes (Figure II. 17).

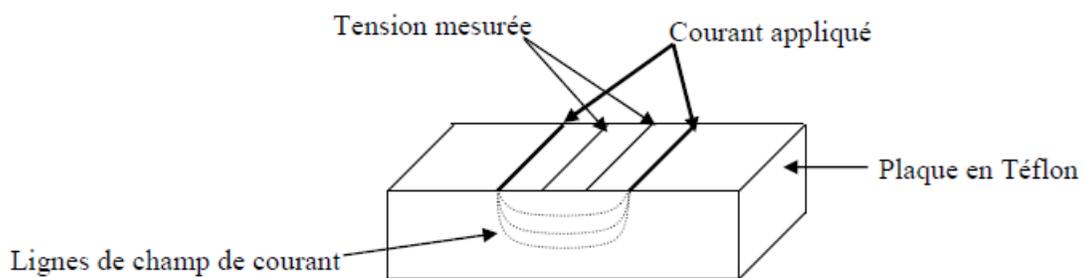


Figure II. 15: Principe de la conductivité 4 fils (Thèse I. Do, 2007)

Le principe de mesure consiste à appliquer un courant passant par les deux fils extérieurs tandis que l'on vient mesurer une différence de potentiel entre les fils intérieurs. L'intensité du

courant qui circule dans l'échantillon et la tension entre ses bornes sont mesurées à l'aide d'un Keithley 6430 analyseur de tension et de courant. En utilisant le logiciel Ctrace, on remonte à la conductivité par l'Equation II. 15.

$$\sigma = \left( \frac{I}{4,532 \times t \times V} \right)$$

*V : tension en Volts, I: intensité en Ampères, t : épaisseur de l'échantillon en m et  $\sigma$  : Conductivité en  $S \cdot m^{-1}$ .*

*Equation II. 15: Calcul de la conductivité par la mesure quatre fils*

Pour chaque échantillon, on a réalisé huit mesures à différents endroits du film, afin d'obtenir un résultat le plus représentatif possible.

➤ Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD)

Cette technique consiste à soumettre à un échantillon une tension  $U(t)$  (sous forme de film dans notre cas) et de mesurer l'impédance résultante  $Z(t)$  de celui ci. L'échantillon est caractérisé en température et sur un domaine de fréquence allant de  $10^{-2}$  à  $10^{+6}$ Hz.

Une tension sinusoïdale à une fréquence donnée, traverse le matériau et la réponse est un courant alternatif de même fréquence mais déphasé qui correspond à l'impédance (la réponse ohmique) du matériau. Cette impédance représente la réponse diélectrique du matériau, et est mesurée sous la forme complexe  $Z^*$  par l'Equation II. 16.

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*}$$

*$U^*$  est la tension complexe,  $I^*$  intensité complexe*

*Equation II. 16: Calcul de l'impédance à partir de la tension et de l'intensité complexes*

La réponse du matériau à la sollicitation électrique sinusoïdale peut être assimilée à la réponse d'un circuit (RC) en parallèle. A partir de l'impédance, on peut en déduire l'admittance  $Y^*$  qui est l'inverse de l'impédance. L'admittance est liée à la conductivité complexe par l'Equation II. 17:

$$Y^* = \sigma^* \cdot \frac{d}{S} \text{ avec } \sigma^* = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega)$$

Equation II. 17: Mesure de l'impédance

On s'est intéressé uniquement à la partie réelle  $\sigma'(\omega)$  de la conductivité complexe qui correspond à la conduction des charges électriques dont la direction est en phase avec le champ électrique appliqué. La partie imaginaire de la conductivité complexe traduit l'aptitude du matériau à emmagasiner de l'énergie sous forme de champ électrique. Ces mesures ont été réalisées sur un spectromètre diélectrique large bande Novocontrol BDS 4000 équipé d'un analyseur de fréquence gain/phase Solartron 1260 couplé à une interface active basse et haute fréquence (Broadband Dielectric Converter) (Figure II. 16) au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) de Toulouse.

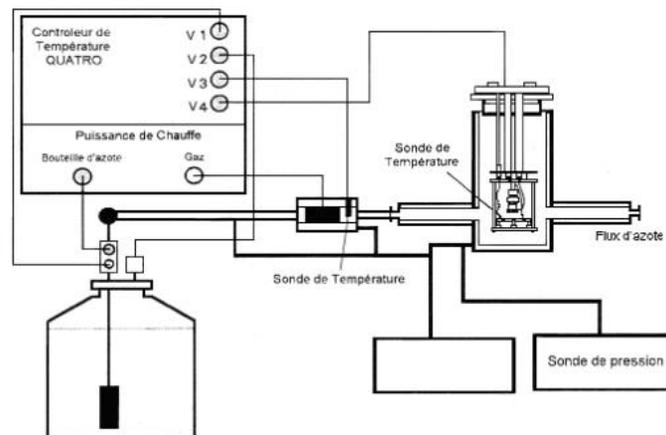


Figure II. 16: Dispositifs de la mesure de Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD)[10]

Pour chaque mesure de conductivité en statique ou dynamique, les échantillons sont préparés selon une procédure de mise en œuvre par compression à chaud à partir de granulés avec le même programme température et pression pour chaque échantillonnage décrit Figure II. 17, ce qui permet d'avoir le même passé thermomécanique pour tous les échantillons.

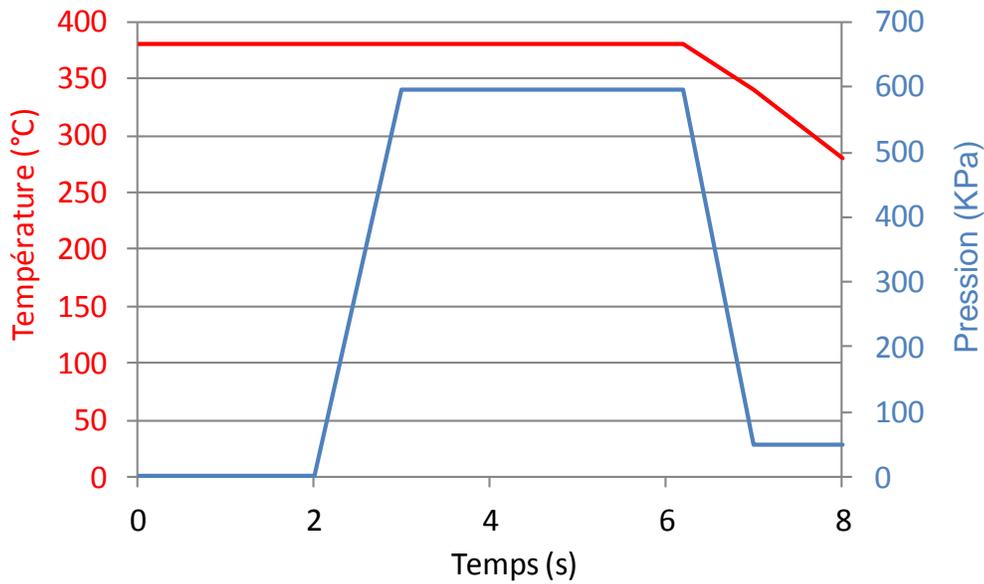


Figure II. 17: Programme température et pression pour la mise en forme des films

### 2.3 Présentation et caractérisation des deux grades de PEEK

Les PEEKs utilisés dans ce projet sont les grades 1000 (PEEK1000) (faible viscosité), et 2000 (PEEK2000) (viscosité moyenne) fournis sous forme de poudre par la société allemande Evonik Degussa GmbH. Ils sont commercialisés sous la référence Vestakeep®. Le Tableau II. 2 présente les caractéristiques physiques données par le fabricant.

	Vestakeep®	
	1000P	2000P
Température de fusion (°C)	345	345
Etat physique	Poudre	Poudre
Granulométrie (µm)	500	500
Indice fluidité (MFI) (380°C/5kg)	80g (10min)	76g (10min)

Tableau II. 2: Caractéristiques des PEEK grade 1000P et 2000P[11]

Le PEEK a préalablement été extrudé avant d'être étuvé à 140°C pendant une période de 4h, pour éviter toute dégradation par hydrolyse due à la présence d'humidité. Les conditions

d'extrusion sont décrites Tableau II. 3. Le profil de température (Tableau II. 4) utilisé est celui préconisé par Evonik Degussa GMBH [11].

Vitesse de rotation (N)	400 tr.min <sup>-1</sup>
Débit d'alimentation (Q <sub>m</sub> )	1 kg.h <sup>-1</sup>

Tableau II. 3: Conditions d'extrusion des nanocomposites PEEK

	Filière	Zone 3	Zone 2	Zone 1	Trémie
Vestakeep <sup>®</sup>	370–380	360–380	360–370	350–360	140–180

Tableau II. 4: Profil de température préconisé pour l'extrusion des PEEK pur

### 2.3.1 Caractérisation rhéologique des polymères étudiés

L'étude spectromécanique du PEEK permet d'obtenir les constantes rhéologiques nécessaires pour la suite de l'étude pour connaître l'influence des nanocharges sur les propriétés rhéologiques à l'état fondu du nanocomposite. Le comportement rhéologique des deux grades de PEEK a été caractérisé en utilisant un rhéomètre dynamique à déformation imposée ARES (Advanced Rheometric Expansion System) en mode oscillatoire, sur une plage de fréquences allant de 1 à 100 rad.s<sup>-1</sup> et à des températures comprises entre 380°C à 330°C. Pour se placer dans le domaine viscoélastique linéaire, des balayages en déformation (de 1% à 60%) ont été réalisés à une fréquence constante de 1 rad.s<sup>-1</sup>. Les courbes maîtresses (réalisée par équivalence temps-température) relevant l'évolution du module de perte G'' et du module de conservation G' en fonction de la fréquence des deux grades de PEEK sont présentées Figure II. 18.

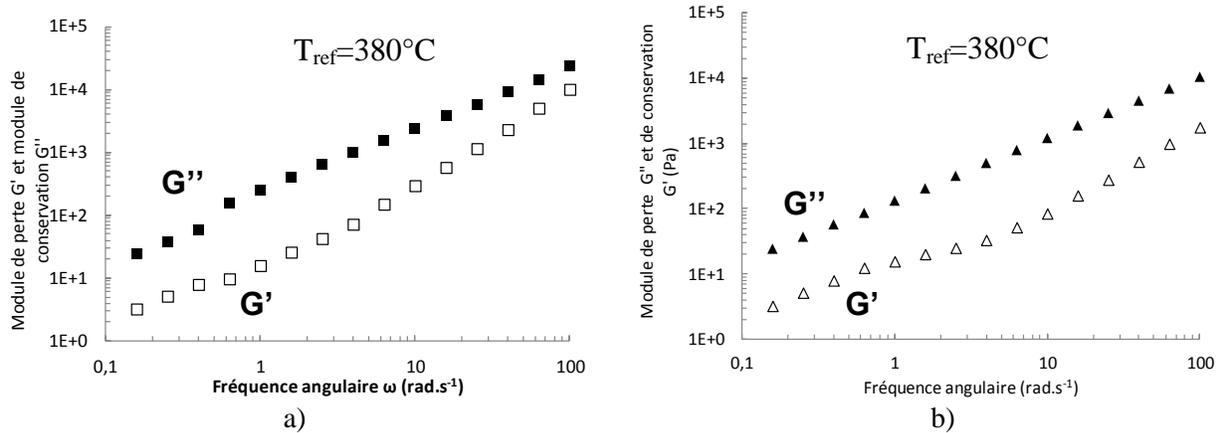


Figure II. 18: Courbe maîtresse ( $G''$  motif plein et  $G'$  motif vide) du PEEK :  
Grade 1000 a) et 2000 b) ( $T_{ref}= 380^{\circ}C$ )

L'énergie d'activation du PEEK a été déterminée en utilisant l'évolution du facteur de glissement (exprimant la dépendance de la température sur la viscosité) présenté Figure II. 19 avec les trois températures de l'étude, puis en utilisant la loi d'Arrhenius (Equation II. 18) avec  $E_a$  représentant l'énergie d'activation ( $J/mol$ ),  $R$  la constante des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ) et  $T_{ref}$ , la température de référence exprimée en Kelvin.

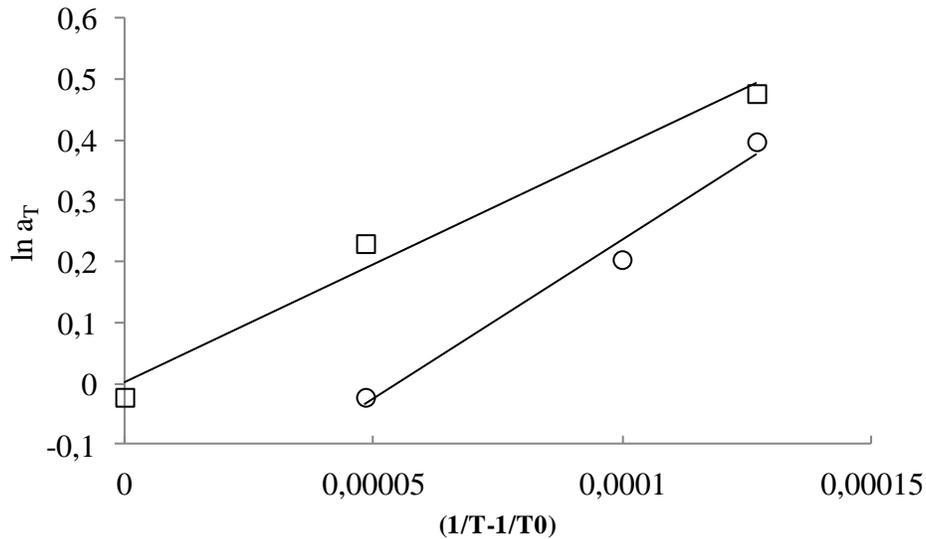


Figure II. 19: Facteur de glissement  $a_T$  en fonction de la température :  
OPEEK 2000, □PEEK 1000

$$\ln a_T = \left( \frac{E_a}{R} \right) \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)$$

Equation II. 18: Loi d'Arrhenius

Les énergies d'activations (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) des différents grades de PEEK de l'étude sont reportées dans le Tableau II. 5. La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence de sollicitation est présentée Figure II. 20. Afin de déterminer les constantes rhéologiques des PEEK, on fait l'hypothèse que les deux grades de PEEK obéissent à la loi de Cox-Merz (c'est-à-dire que  $\eta(\gamma) = |\eta^*(\omega)|$ ), ce qui est généralement constaté pour les polymères linéaires non chargés ce qui nous permet de décrire le comportement rhéologique via une loi de Carreau Yasuda (Equation II. 19).

$$\frac{|\eta^*|}{a^T} = \eta_0 * [1 + (\lambda\omega \times a_T)^a]^{\frac{m-1}{a}}$$

$\lambda$  : temps caractéristique,  $\eta_0$  : Viscosité newtonienne,  $m$  : Indice de pseudo-plasticité ;  $a$  : Paramètre d'ajustement lié à la transition entre le régime newtonien et le régime pseudoplastique

Equation II. 19: loi de Carreau Yasuda

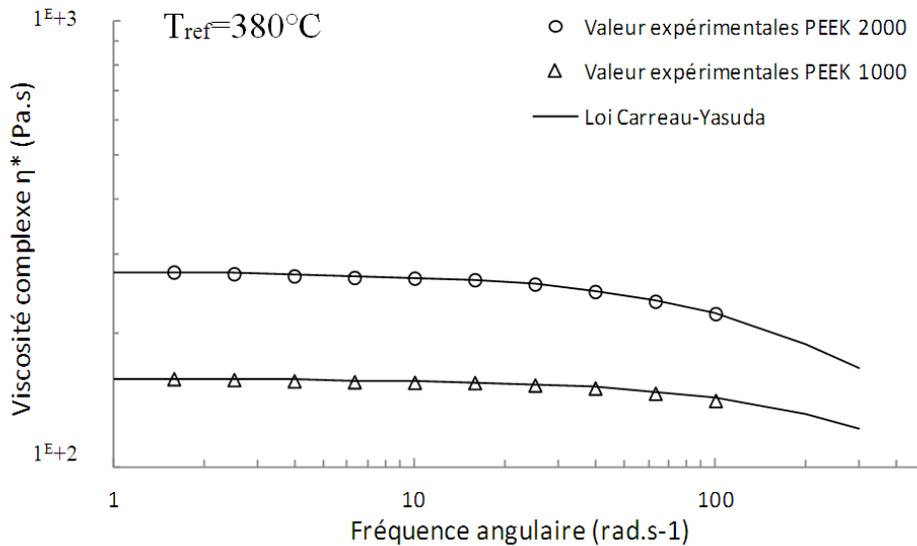


Figure II. 20: Viscosité complexe  $\eta^*$  du PEEK grade 1000  $\Delta$  et 2000  $O$  en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  ( $\text{rad.s}^{-1}$ ) modélisée avec la loi de Carreau Yasuda ( $T_{ref} = 380^\circ\text{C}$ )

La détermination des paramètres  $\lambda$ ,  $\eta_0$ ,  $m$  et  $a$  s'est faite numériquement par un programme Matlab avec les données des courbes maîtresses présentées précédemment. Les paramètres des deux grades de PEEK sont présentés dans le Tableau II. 5.

	$\eta_0$ (Pa.s)	$\lambda$ (sec)	$a$	$m$	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )
PEEK grade 1000	153	0,001	0,94	0,13	65±5
PEEK grade 2000	273	0,003	0,9	0,11	70±5

Tableau II. 5: Présentation des paramètres ajustés par la loi de Carreau-Yasuda à 380°C

A 380°C, les deux polymères étudiés ont un comportement de liquide viscoélastique présentant des temps de relaxation très courts (inférieurs à la seconde) facilitant leur mise en œuvre. Leurs viscosités newtoniennes sont faibles à cette température et varient du simple au double d'un PEEK à l'autre. En se basant sur le travail de Mingjun Yuan [12] qui a travaillé sur l'influence de la masse molaire sur la viscosité des PEEK de grades 80, 94, et 129, on peut estimer la masse molaire des deux grades de l'étude aux alentours de 25 kg.mol<sup>-1</sup> ce qui correspond à environ 85 unités répétitives éther éther cétone. Le PEEK 2000 provenant de la société Evonik Degussa possède une viscosité inférieure à celle du PEEK grade 151 produit par la société Victrex qui a une viscosité newtonienne d'environ 600 Pa.s [13] contre 380 Pa.s à une température de 360°C. Laméthe [14] a étudié la rhéologie du PEEK Victrex avec un rhéomètre ARES sous azote. Il a réalisé une courbe maîtresse à 380°C en réalisant des analyses spectromécaniques dans la gamme de température [340 C - 400°C]. Il a déterminé une énergie d'activation  $E_a$  de 90 kJ.mol<sup>-1</sup> qui est plus élevée que les valeurs obtenues avec les PEEK1000 et 2000. En revanche, en considérant l'erreur expérimentale, on constate que les énergies d'activations des deux lots de PEEK ne varient pas.

2.3.2 Caractérisations thermiques

Dans la famille des thermoplastiques, le PEEK possède d'excellentes propriétés thermiques ce qui lui permet de conserver ses propriétés mécaniques jusqu'à 250°C [15]. Nous avons caractérisé à l'aide d'une AED TA analysis, les PEEK grades 1000 et 2000. Plusieurs études sur la cristallisation isotherme et anisotherme du PEEK ont été réalisées [16-22]. Celles-ci sont désormais connues mais ces études ont toujours porté sur les PEEK provenant des compagnies Victrex ou Dupont de Nemours et aucune étude n'a été réalisée sur les PEEK 1000 et 2000 provenant de chez Evonik Degussa GMBH. La Figure II. 21 présente le thermogramme des PEEK grades 1000 et 2000. Les températures caractéristiques sont présentées Tableau II. 6.

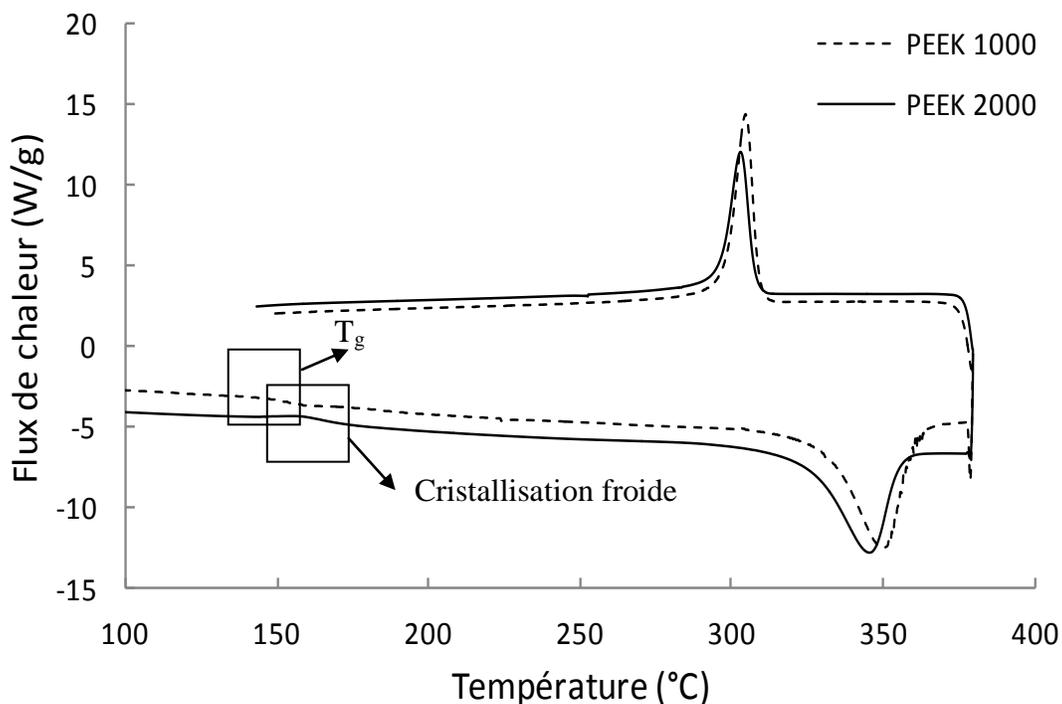


Figure II. 21: Thermogramme obtenu par AED des PEEK purs ---grade 1000 et —grade2000 :

Caractéristiques thermiques	PEEK grade 1000	PEEK grade 2000
T°C Transition vitreuse (°C)	148,8±0,4	150,2±0,6
T°C Fusion (°C)	344,4±0,4	348,4±0,4
T°C Cristallisation	297,6±0,2	302,6±0,8

*Tableau II. 6: Températures caractéristiques des PEEK grades 1000 et 2000 mesurées par AED (refroidissement 10°C.min<sup>-1</sup>)*

Les différents changements d'état du matériau sont bien représentés à travers le thermogramme de l'AED (Figure II. 21), que ce soit pour le PEEK 1000 comme pour le 2000. Le Tableau II. 5 indique que le PEEK 2000, ayant une viscosité plus élevée, montre des températures caractéristiques très légèrement supérieures à celles de son homologue. La transition vitreuse apparaît aux alentours de 150°C pour les deux grades. Lamèthe [14] a mis en évidence une cristallisation froide apparaissant juste après la transition vitreuse aux alentours de 165°C. Cette cristallisation a également été mise en évidence par Ivanov *et al.* [18].

Pour le PEEK 2000, on constate un léger pic exothermique qui apparaît à la même température de 165°C. Cette cristallisation froide dépend uniquement de l'histoire thermique de l'échantillon lors du refroidissement. En effet, sous l'effet d'une trempe, le matériau cristallise que très partiellement (les chaînes n'ont pas le temps nécessaire pour s'organiser et former les cristaux) et n'est pas à son état stable. Il conserve des contraintes internes dans ce cas. Lors d'une seconde chauffe, après avoir passé la transition vitreuse, la mobilité des chaînes de polymère permet leur réorganisation, libérant ainsi les contraintes, et aboutissant à une cristallisation plus complète.

Le dernier changement de phase correspond à celui de la fusion qui apparaît aux alentours de 345°C.

### 2.3.3 Cinétique de cristallisation isotherme et non isotherme du PEEK lors du refroidissement

La cristallinité est un facteur très important qui va régir les propriétés mécaniques finales du composite. Le monde de l'aéronautique impose un taux de cristallinité de 35% qui assure des propriétés mécaniques respectant le cahier des charges. Pour obtenir un tel niveau et le contrôler lors de la mise en œuvre, tout cela dans un temps le plus court possible, il est important de connaître les cinétiques de cristallisation isotherme et anisotherme de la matrice de base que nous confronterons ensuite avec les cinétiques de cristallisation des nanocomposites.

L'enjeu de ce travail est de comprendre le phénomène de croissance des cristaux des PEEK1000 et 2000. A notre connaissance, ce type d'étude n'est pas reporté dans la littérature pour les PEEK provenant du groupe industriel Evonik Degussa GmbH, que se soit pour le PEEK1000 ou le PEEK2000.

#### 2.3.3.1 Cristallisation isotherme

Le Tableau II. 7 présente les enthalpies de fusion  $\Delta H_{\text{fusion}}$  calculées pour les températures choisies et les cristallinités associées.

Température isotherme (°C)	$\Delta H_{\text{fusion}}$ (J.g-1)		Taux de cristallinité $\alpha$ (%)	
	PEEK 1000	PEEK 2000	PEEK 1000	PEEK 2000
310	53	52	40,7	40
315	54	50,9	40,4	39,1
320	51	48,5	38,5	37,1
325	53	49	40,7	37,8

Tableau II. 7: Taux de cristallinité en fonction de la température (°C)

Le taux de cristallinité a été calculé à partir de l'enthalpie de fusion lors de la deuxième chauffe. On peut constater sur les enthalpies de fusion du Tableau II. 7 que le PEEK2000 a un taux de cristallinité inférieur à celui du PEEK1000. En effet, pour une même température le

PEEK 1000 présente un taux de cristallinité environ 2% plus élevé que celui du PEEK 2000. On remarque également deux pics de fusion qui décrivent un endotherme différent en fonction des températures d'isothermes. Le premier pic de fusion apparaît à la température à laquelle on effectue l'isotherme et tend à se réduire avec l'augmentation de la température isotherme. Ces deux pics sont pris en compte dans le calcul de l'enthalpie pour le calcul de la cristallinité (Figure II. 22). Un des pics de fusion est prédominant sur l'autre au niveau des températures mais aussi au niveau de l'enthalpie (Figure II. 22). On a donc un phénomène de double cristallisation.

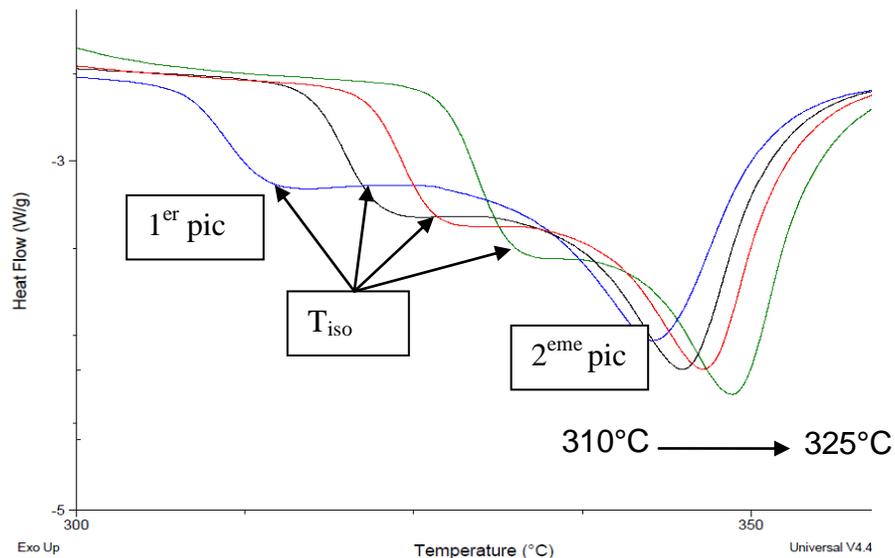


Figure II. 22: Pic de fusion du PEEK 2000 pour les températures isothermes :  
310, 315, 320, 325°C

Le tracé des cristallisations relatives en fonction du temps (Figure II. 23) permet de mettre en évidence les vitesses de cristallisation des deux grades de PEEK. Pour les températures allant de 310°C à 325°C, la cristallisation est totale au bout de 10 min pour le PEEK grade 1000 contre environ 70 min pour le PEEK 2000.

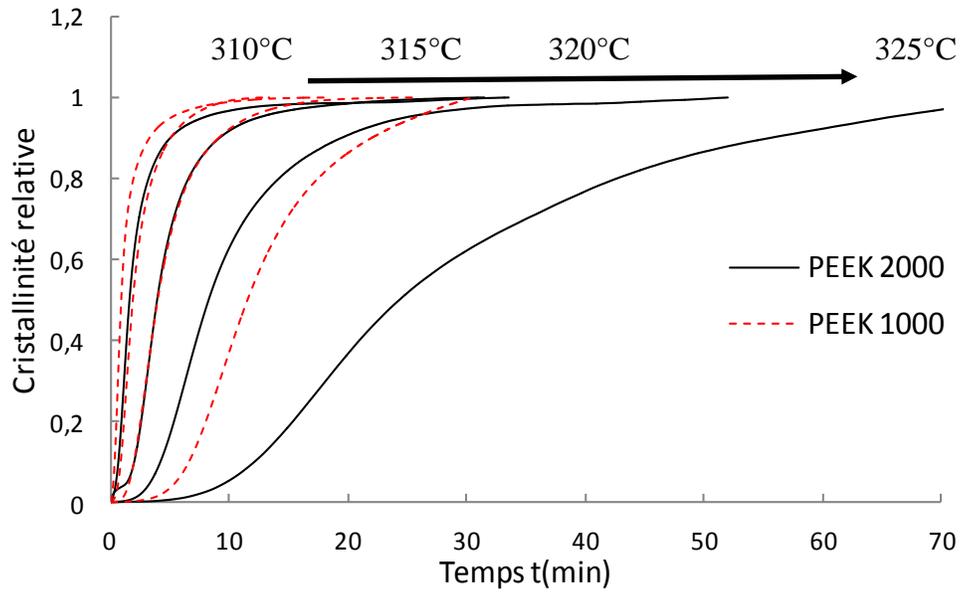


Figure II. 23: Cristallinités relatives des PEEK grade 1000 en rouge et 2000 en noir

➤ Modélisation de la cinétique de cristallisation isotherme

Nous nous sommes intéressés au modèle [23] développé par l'équipe d'ALBI (Université de Toulouse, Mines Albi, ICA (Institut Clément Ader)) avec Emeline BESSARD travaillant sur le projet INMAT II et décrit dans le chapitre bibliographique. Leur modèle décrit la cristallisation du PEEK comme une combinaison linéaire de deux expressions d'Avrami (Equation II. 20 et Equation II. 21).

$$\alpha(t) = w_1 * \alpha_1(t) + w_2 * \alpha_2(t)$$

Equation II. 20: Loi d'Avrami pour deux processus de cristallisation

Tel que  $w_1 + w_2 = 1$

$$\alpha(t) = \sum w_i * (1 - \exp((-k_i * t)^{n_i}))$$

$\alpha_1$  : Cristallinité associée au premier mécanisme de cristallisation et  $\alpha_2$  au second.  $K_i$  : Vitesse de cristallisation du mécanisme  $i$  ( $s^{-1}$ ),  $n_i$  : Exposant d'Avrami pour le mécanisme  $i$ ,  $t$  : Temps (s),  $w_i$  : Indice de poids du mécanisme  $i$ .  $i=1,2$

Equation II. 21: Equation d'Avrami

Cela permet de confronter les résultats du modèle aux résultats expérimentaux obtenus par AED (Figure II. 24). Les paramètres du modèle sont exposés Tableau II. 8 et Tableau II. 9.

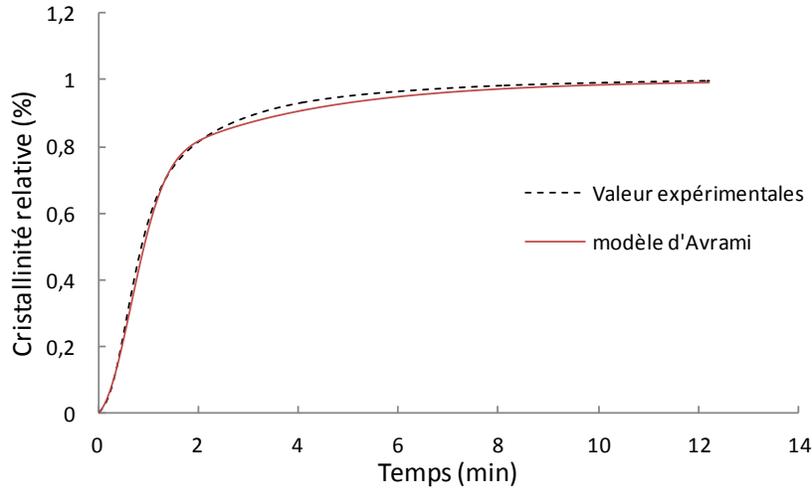


Figure II. 24: Taux de cristallinité relatif en fonction du temps. Superposition points expérimentaux et modèle.

Température isotherme (°C)	$k_1(T)$	$k_2(T)$	$n_1$	$n_2$	$w_1$
310	$1,8 \cdot 10^{-1}$	$9,1 \cdot 10^{-2}$	3,6	1,6	$9,0 \cdot 10^{-2}$
315	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-1}$	2,5	2,0	$1,4 \cdot 10^{-1}$
320	$5,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	2,0	3,3	$3,0 \cdot 10^{-1}$
325	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-2}$	1,3	3,2	$2,0 \cdot 10^{-1}$

Tableau II. 8: Paramètres du modèle en fonction des températures pour le PEEK grade 1000

Température isotherme (°C)	$k_1(T)$	$k_2(T)$	$n_1$	$n_2$	$w_1$
310	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	2,3	1,7	$1,0 \cdot 10^{-1}$
315	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	2,6	2,0	$1,1 \cdot 10^{-2}$
320	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	1,2	3,2	$2,0 \cdot 10^{-1}$
325	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$	1,0	3,0	$2,8 \cdot 10^{-1}$

Tableau II. 9: Paramètres du modèle en fonction des températures pour le PEEK grade 2000

Les valeurs des facteurs  $k$  (Tableau II. 8 et Tableau II. 9) montrent que le mécanisme de cristallisation 1 est plus rapide que le mécanisme de cristallisation 2. La Figure II. 22 indique que le mécanisme de cristallisation 1 évolue avec la température et influence par conséquent le mécanisme 2. Les coefficients  $n_1$  et  $n_2$  d'Avrami trouvés évoluent aussi avec la température de l'isotherme. Les coefficients de 1,5 et 3 à 325°C correspondent à ce que l'on peut trouver dans la littérature [23] concernant le PEEK. En revanche, les auteurs ne mentionnent pas l'évolution du coefficient d'Avrami avec la température.

### 2.3.3.2 Cristallisation anisotherme

La cristallisation anisotherme des PEEK1000 et 2000 a été étudiée. Celle-ci donne des informations sur la cristallinité que l'on peut atteindre en fonction de la vitesse de refroidissement mais aussi des températures à partir desquelles le matériau commence à cristalliser. Les cinétiques de cristallisation anisotherme ont été réalisées sur des gammes de refroidissement allant de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10mg pour éviter d'avoir un gradient de température dans l'échantillon tout en observant un signal, et pour travailler dans les mêmes conditions que pour la cristallisation isotherme. La Figure II. 25 présente les cristallinités relatives des PEEK 1000 et 2000 en fonction de la température (a) ainsi que les températures de cristallisation en fonction des vitesses de refroidissement (b). Le Tableau II. 10 reporte les valeurs d'enthalpie de fusion et de taux de cristallinité en fonction de la vitesse de refroidissement.

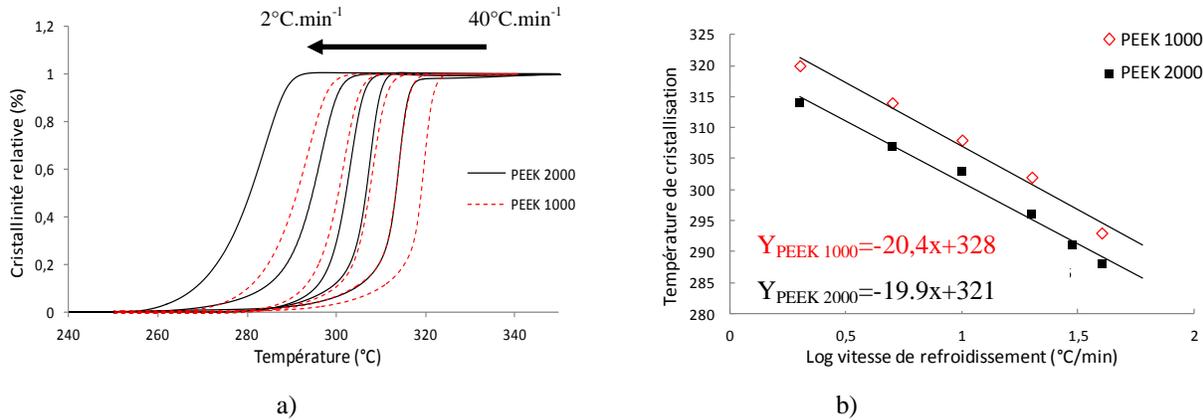


Figure II. 25: Cristallinité relative en fonction de la température a) et température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement b) PEEK 1000 en rouge et 2000 en noir

Vitesse de refroidissement (°C.min <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ fusion (J.g <sup>-1</sup> )		Taux de cristallinité $\alpha$ (%)	
	PEEK 1000	PEEK 2000	PEEK 1000	PEEK 2000
2	53,9	47,6	41,4	36,6
5	54,3	45,5	41,7	35,0
10	52,2	46,0	40,3	35,4
20	46,8	45,2	36,2	34,7
40	42,9	42,5	33,3	32,7

Tableau II. 10: Enthalpie (J.g<sup>-1</sup>) et Taux de cristallinité (%) en fonction des vitesses de refroidissement pour le PEEK 1000 et 2000

Les variations de la cristallinité relative et de la température de cristallisation en fonction de la vitesse de refroidissement montrent que la cristallisation se produit plus tard lorsqu'on refroidit plus vite. Le PEEK 2000 cristallise à de plus basses températures que le grade 1000. En revanche, la cristallisation des deux grades de PEEK évolue de la même manière avec la vitesse de refroidissement. On constate que ces deux grades cristallisent facilement et rapidement puisqu'on obtient des taux de cristallinité toujours supérieurs à 30% même avec les vitesses de refroidissement les plus élevées. On remarque aussi une différence de cristallinité entre les deux grades de PEEK étudiés, attribuée à la mobilité des chaînes qui est supérieure pour le PEEK

1000, permettant ainsi une meilleure organisation des cristallites. La loi d'Ozawa permet de suivre toutes ces données, ce qui donnera les coefficients de la cinétique de cristallisation.

### **Modélisation de la cinétique non isotherme par le modèle d'OZAWA**

La théorie d'Ozawa décrit les cristallisations où la vitesse de refroidissement est constante. Puisque la température varie, la vitesse de croissance  $G$  des entités cristallines, ainsi que la fréquence d'activation  $q$  ne peuvent plus être considérées comme constantes. Ozawa donne le taux de cristallinité  $\alpha$  avec les vitesses de refroidissement associées à partir de l'Equation II. 22 où  $K_{ozawa}$  est la constante d'Ozawa,  $\frac{dT}{dt}$  la vitesse de refroidissement, et  $n$  l'exposant d'Avrami.

$$\alpha(T) = 1 - \exp\left(-\frac{K_{ozawa}(T)}{\left(\frac{dT}{dt}\right)^n}\right)$$

*Equation II. 22: Equation d'Ozawa*

Cette équation peut aussi s'écrire sous une forme différente (Equation II. 23) pour laquelle les coefficients dépendront de la croissance des cristaux et du type de germination.

$$\ln[-\ln(1 - \alpha(T))] = \ln K_{ozawa}(T) - n \ln\left(\frac{dT}{dt}\right)$$

*Equation II. 23: Linéarisation de la loi d'Ozawa*

La *Figure II. 26* présente la superposition des courbes correspondant à la représentation d'Ozawa, à différentes températures pour le PEEK 1000.

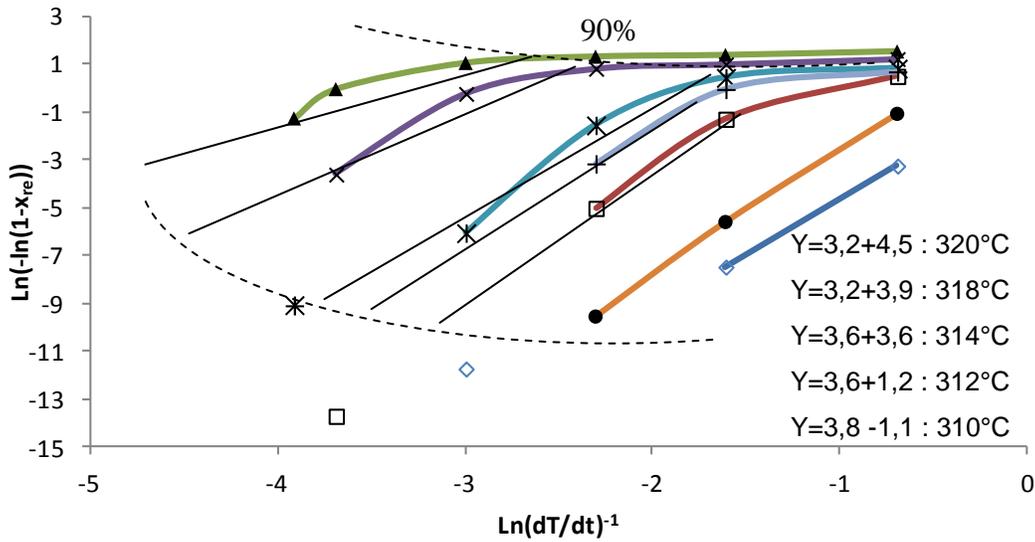


Figure II. 26: Représentation d'OZAWA pour le PEEK 1000 en prenant les coefficients directs en dessous de 90%  $r^2=0,9$  ;  $n=3,25$

Les droites tracées sur la représentation d'OZAWA sont du type  $y=ax+b$ . Le coefficient  $a$  correspond au coefficient  $n$  d'avrami et le coefficient  $b$  des droites correspond à  $\ln K_{Ozawa}(T)$ . Le coefficient d'Avrami et  $K_{Ozawa}$  sont tracés respectivement dans la Figure II. 27 a et b.  $K_{Ozawa}(T)^{1/n}$  est représenté afin de s'affranchir de la valeur de  $n$  obtenue pour chaque température.

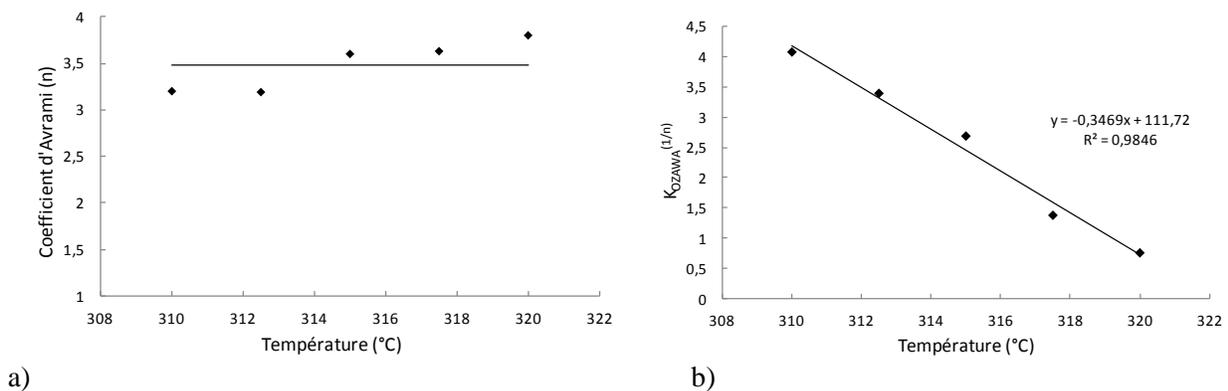


Figure II. 27: a) Coefficient  $n$  d'Avrami b) Evolution de la constante de vitesse  $K$  d'Ozawa avec la température

Les constantes  $n$  d'AVRAMI ainsi que les constantes d'OZAWA  $K_{OZAWA}$  ont été expérimentalement déterminées et correspondent à celles trouvées lors de l'étude de la cristallisation isotherme.

Le PEEK fait donc intervenir deux mécanismes de cristallisation [21] :

- Le premier correspondrait à une croissance et germination radiale avec un coefficient d'Avrami  $n=2,7$  avec le point de fusion le plus élevé. Ce mécanisme est majoritaire et toujours présent quelle que soit la vitesse ou la température de cristallisation.

- Le second mécanisme serait une cristallisation inter lamellaire avec une température de fusion plus faible.

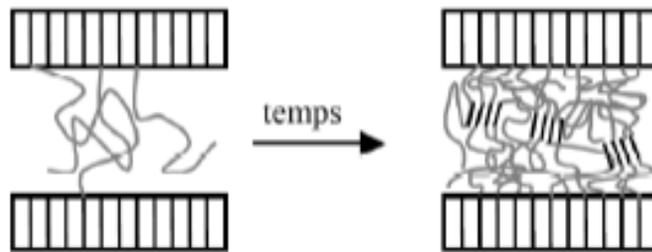
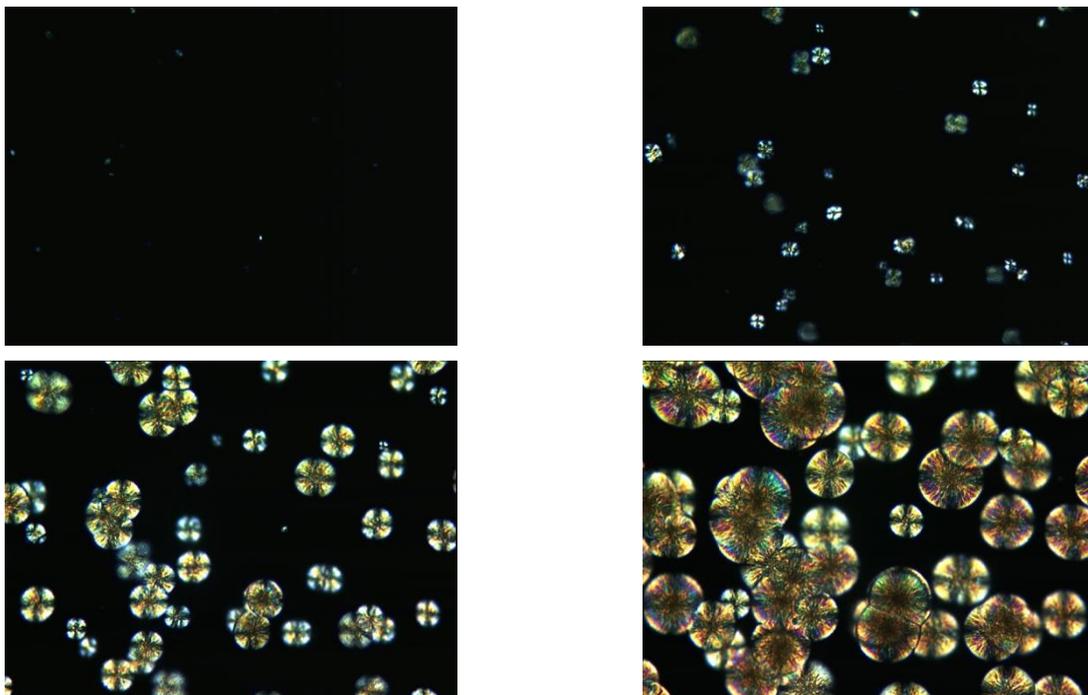


Figure II. 28 : Cristallisation inter lamellaire [24]

### 2.3.3.3 Microscopie optique de la croissance des cristaux en anisotherme

Des analyses en microscopie optique en transmission et en lumière polarisée ont été réalisées afin de conforter les résultats obtenus par AED en cristallisation anisotherme sur le PEEK 2000. Cette étude a été réalisée au Centre des Matériaux de Grande Diffusion (CMGD) des Mines d'Ales en collaboration avec Thomas DUVAL travaillant sur le projet INMAT II. L'objectif de l'étude est d'observer les morphologies cristallines du PEEK, et de caractériser le processus de croissance des cristaux de ce matériau lors du refroidissement anisotherme. La microscopie optique a été réalisée à partir de l'état fondu du polymère sur des granulés extrudés puis écrasés sur des lamelles de verre. La régulation en température a été assurée par une platine chauffante de type Mettler HT où est introduite la lame de verre. Les clichés de microscopie ont été pris lors du refroidissement à deux vitesses de refroidissement différentes ( $4$  et  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La surface d'observation reste la même pour toute l'étude. La Figure II. 29 et la Figure II. 30 présentent respectivement les clichés de microscopie pris toutes les 20 secondes pour des vitesses de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . On constate premièrement que les cristaux apparaissent à une température plus basse pour la vitesse de chauffe la plus rapide. Il y a en effet environ  $30^{\circ}\text{C}$  de différence entre la germination des cristaux à  $15^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et celle à  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Les cristaux présentent la forme d'une croix de Malte ce qui indique une cristallisation sphérolitique du PEEK. On peut aussi noter que les cristaux apparaissent de manière sporadique et non instantanée ce qui laisse supposer que l'histoire thermique du polymère a bien été supprimée à la température de  $380^{\circ}\text{C}$ . Cependant, cette croissance de type sporadique des sphérolites correspond à un exposant d'Avrami de 4. L'étude de la cristallisation par le modèle d'Ozawa a montré des exposants d'Avrami légèrement inférieurs avec une moyenne de 3,25 ce qui correspondrait plutôt à une croissance des cristaux spontanée. On remarque également que des tâches noires apparaissent sur les croix de Malte en fin de cristallisation. Ces tâches sont liées à une nucléation secondaire qui se forme dans la première phase cristalline ou entre les joints de grains. Ceci explique les deux exposants d'Avrami trouvés lors de l'étude isotherme.



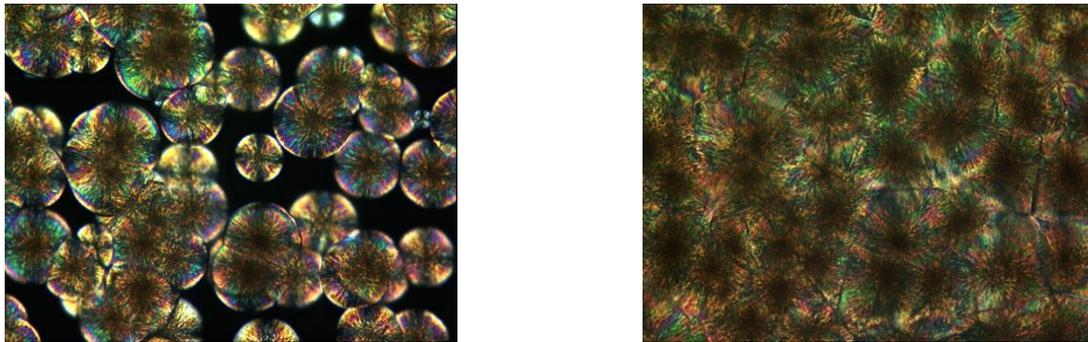


Figure II. 29: Croissance des cristaux du PEEK 2000 à une vitesse de refroidissement de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Images prises toutes les 20 secondes  $T_0=287^{\circ}\text{C}$  grossissement\*200

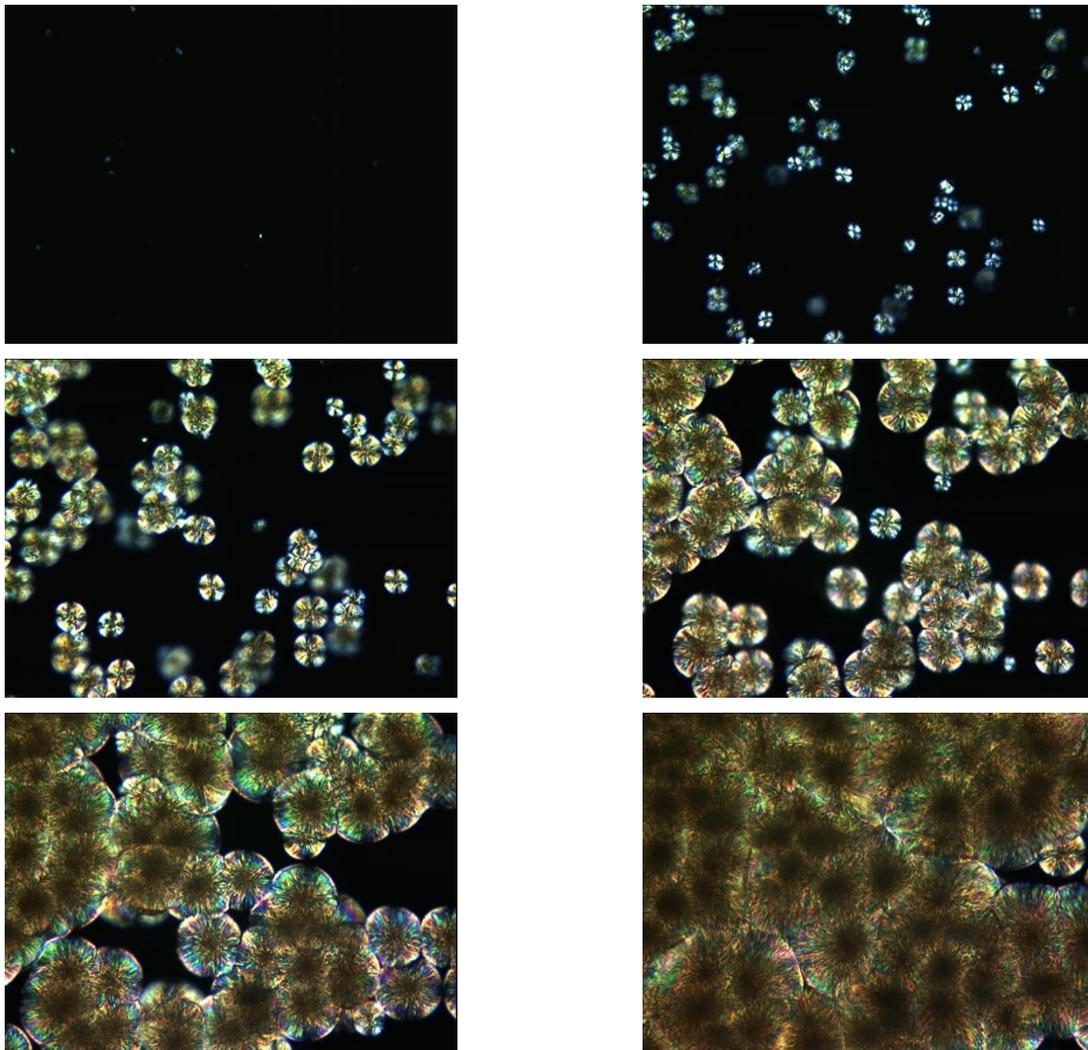


Figure II. 30: Croissance des cristaux du PEEK 2000 à une vitesse de refroidissement de  $4^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Images prises toutes les 20 secondes.  $T_0=320^{\circ}\text{C}$  grossissement\*200

#### 2.3.4 Dégradation thermique du PEEK

Le phénomène de dégradation thermique est à prendre en compte lors de la mise en œuvre du nanocomposite PEEK/NTC, et des composites fibres de carbone/PEEK/NTC, car il limite la fenêtre de mise en œuvre et affecte les propriétés finales du matériau. Il faut donc le caractériser avec soin. Des analyses thermogravimétriques et rhéologiques ont été réalisées sous atmosphère neutre et oxydante afin de connaître plus précisément les températures de dégradation (en termes de perte de masse ou de propriétés mécaniques) des PEEK 1000 et 2000.

##### 2.3.4.1 Dégradation par perte de masse mesurée par analyse thermogravimétrique

#### **Analyses ATG avec montée en température**

La Figure II. 32 et la Figure II. 33 présentent les tracés de la perte de masse des PEEK1000 et 2000 ainsi que les dérivées de la perte de masse en fonction de la température sous atmosphères inerte ou oxydante. Les résultats sous air montrent que les PEEKs sont stables jusqu'à une température de 500°C. La perte de masse des PEEKs s'effectue en deux étapes distinctes (Tableau II. 11):

- une première perte se produit entre 530°C et 600°C. Le début de la dégradation est très rapide car en moins de 80°C les échantillons ont perdu environ 35% de leur masse de départ,

- la seconde perte est beaucoup plus lente, elle se produit sur 200°C de 600°C à 800°C.

Il a été observé que la dégradation thermique du PEEK est caractérisée par une augmentation de la masse molaire [25]. Le premier mécanisme de dégradation (Figure II. 31) proposé par Parina Patel [25] consiste en un processus de scission de chaînes. *Ce phénomène produit des radicaux qui attaquent les chaînes proches, pour former des branchements, et éventuellement réagir avec les chaînes voisines pour donner du phénoxyphénol, ou du diphénoxybenzène.* Lors de la deuxième dégradation (après 530°C), il se dégage des gaz tel que du benzène, du diphenyl ether ou encore du phénol, du dioxyde et monoxyde de carbone.

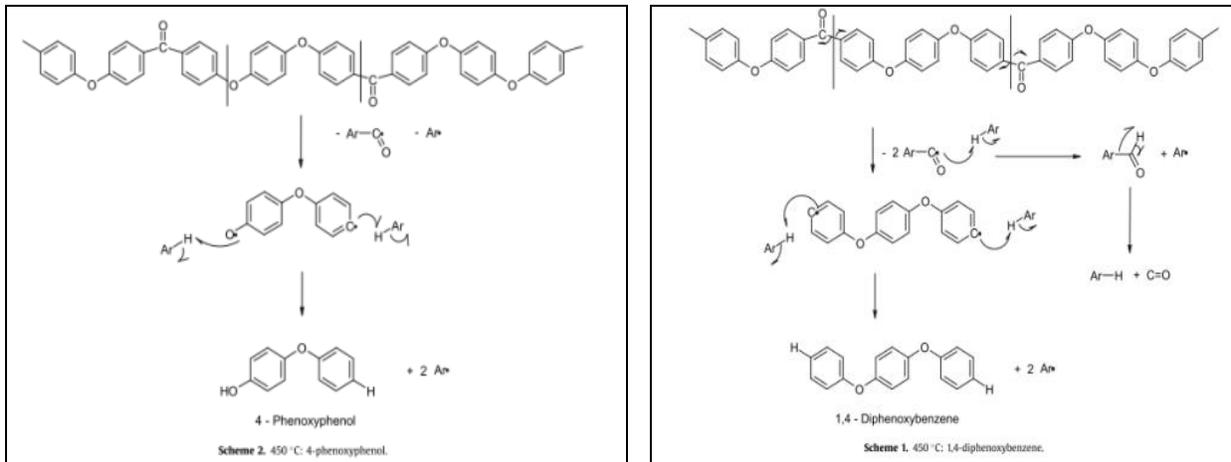


Figure II. 31: 1<sup>er</sup> mécanisme de dégradation du PEEK sous air (scission des chaînes: phenoxyphenol, diphenoxybenzene)

Les analyses thermogravimétriques sous azote (Tableau II. 12) présentent une première dégradation identique à celle constatée sous air. En effet, la première perte de masse est visible grâce à la dérivée de la masse par rapport à la température. Celle-ci apparaît à des températures décalées de 30°C par rapport à l'air. En revanche, la deuxième dégradation est beaucoup moins marquée, voire absente. On ne constate aucun pic de dérivée qui aurait été le signe d'une perte de masse. Cela se vérifie lorsqu'on compare la perte obtenue à 800°C sous air et sous azote. Le PEEK chauffé sous atmosphère oxydante a perdu toute sa masse alors que le PEEK dégradé sous azote n'a perdu que 50% de sa masse initiale.

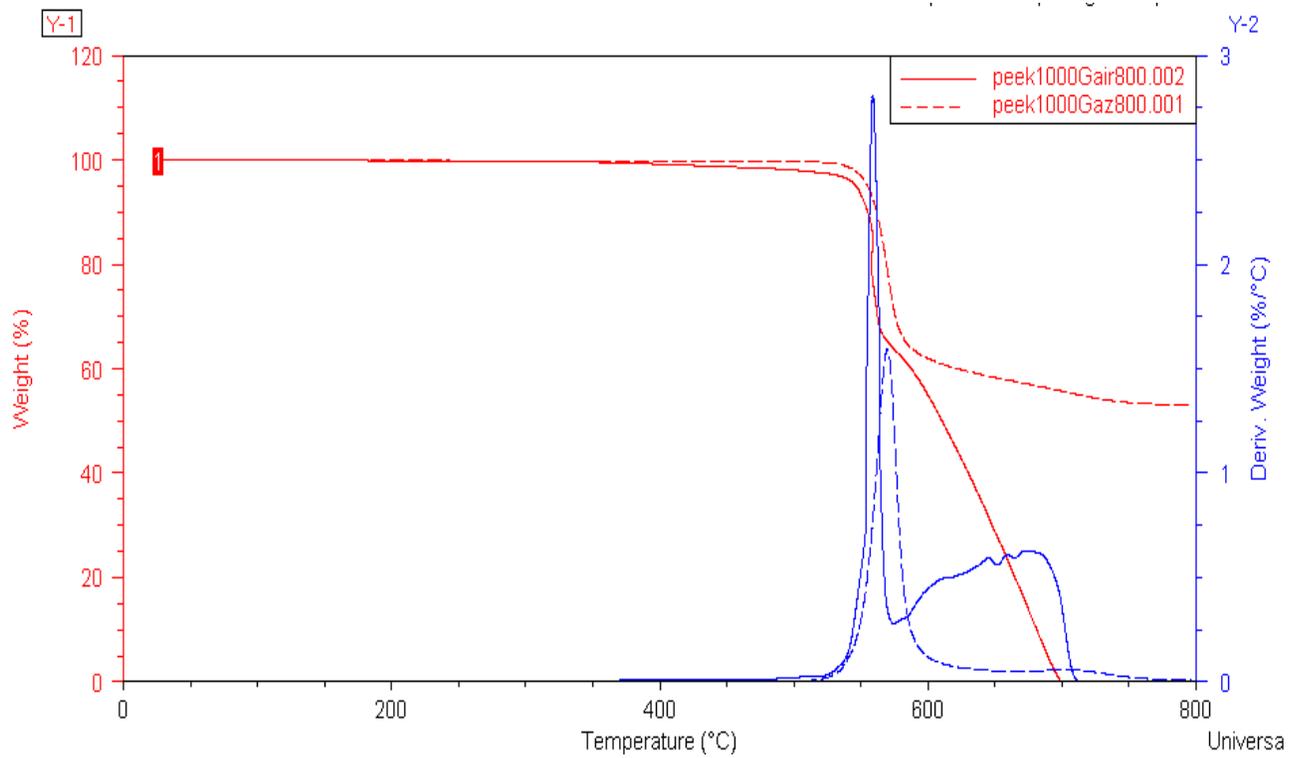


Figure II. 32: Analyse ATG du PEEK 1000G sous air et sous azote

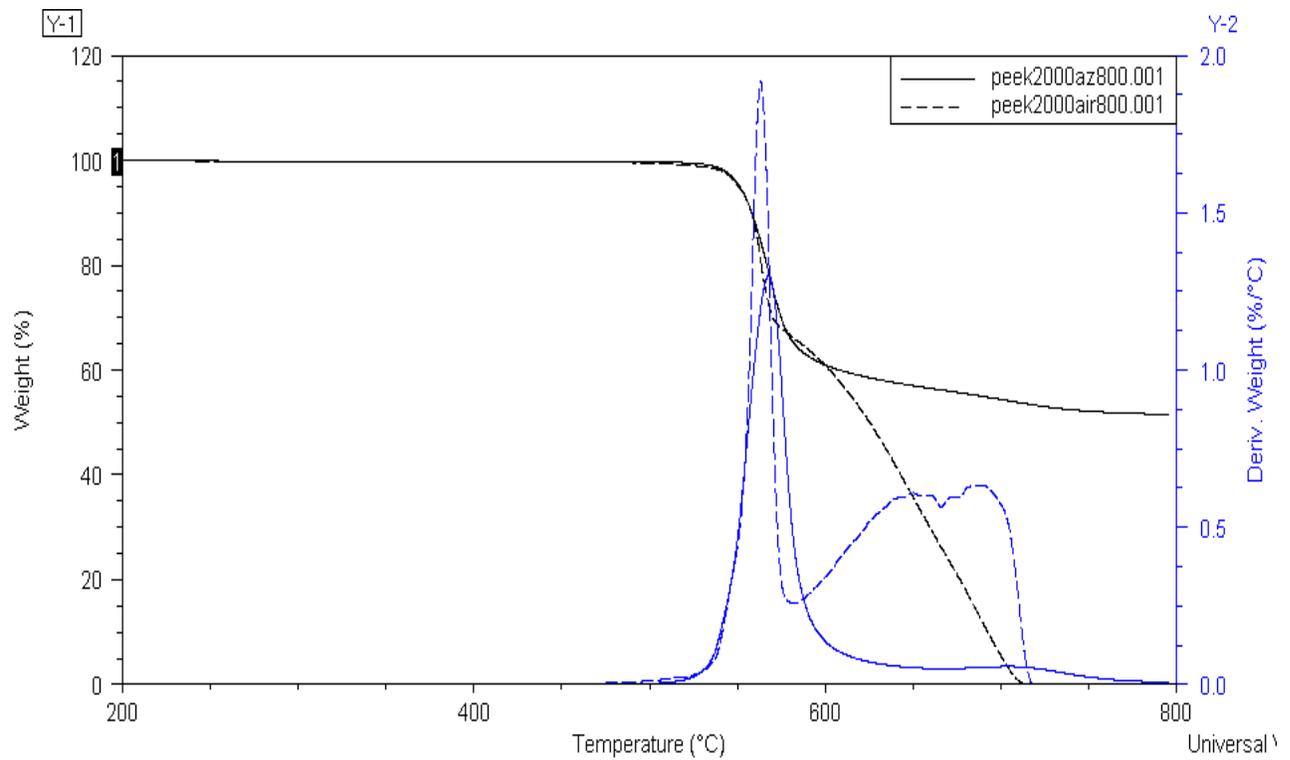


Figure II. 33: Analyse ATG du PEEK 2000G sous air et azote

Grade de PEEK	$T_i$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)
1000	505,0±1	556,0±2	558,4±0,8	672±3
2000	544,5±1,5	560,0±2	563,5±0,5	685±3

$T_i$  (°C) : dégradation initiale prise à 2% ;  $T_{10}$  (°C) : Dégradation prise à 10% de perte de masse ;  $T_{m1}$  (°C) : Température où le taux de perte est maximal (par la dérivée)

Tableau II. 11: Résultats des thermogravimétries sous air

Grade de PEEK	$T_i$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$W_{600}$ (%)	$W_{800}$ (%)
1000	546	562	61	52
2000	542	558	62	52

$T_i$  (°C) : dégradation initiale prise à 2% ;  $T_{10}$  (°C) : Dégradation prise à 10% de perte de masse ;  $W_{600}$  (°C) ;  $W_{800}$  (°C) : Taux résiduel à 600°C et 800°C

Tableau II. 12: Résultats des thermogravimétries sous azote

### Analyses ATG en isothermes

La Figure II. 34 et la Figure II. 35 présentent l'évolution de la masse des PEEK 1000 et 2000 à 380°C sous air et sous azote pour une période de 140min. La première augmentation, également observée à température ambiante, est due au flux d'azote qui permet la chauffe. Celle-ci est négligeable. Les pertes de masse sont très faibles, moins de 1% (Tableau II. 13), que cela soit sous atmosphère oxydante ou sous azote. Les valeurs obtenues rentrent dans la sensibilité de l'appareil de mesure.

PEEK 1000G 380°C:

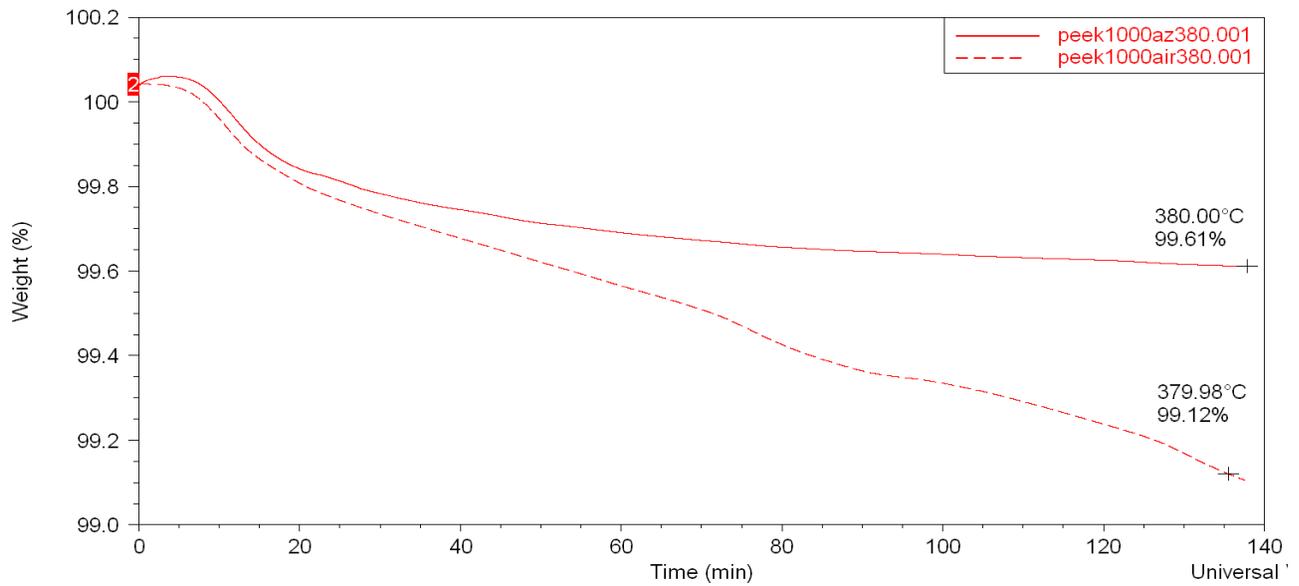


Figure II. 34: Isotherme du PEEK 1000G 380°C sous air et azote

PEEK 2000G 380°C:

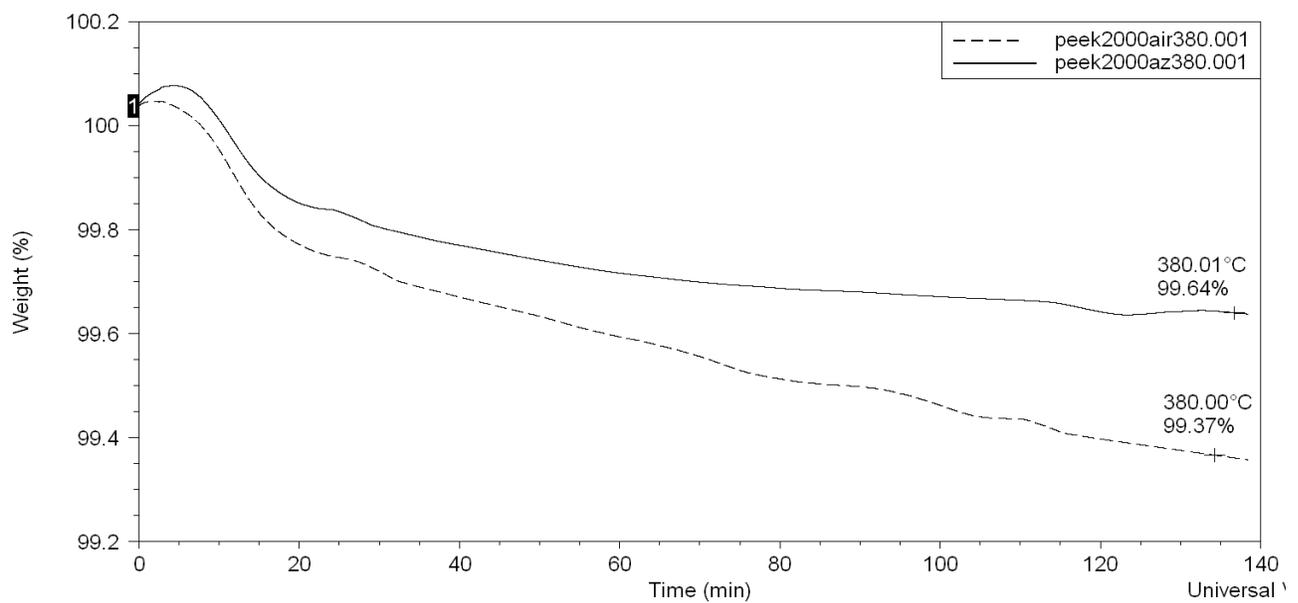


Figure II. 35: Isotherme du PEEK 2000G à 380°C sous air et sous azote

Grade de PEEK	$W_{140min} (\%)$
1000	<1
2000	<1

$W_{140}(\%)$  : Perte de masse après 140 min

Tableau II. 13 : Tableau de la perte de masse après 140min

➤ Dégradation mécanique par analyses rhéologiques :

Suite aux résultats d'analyses thermogravimétriques, nous avons vérifié la non-dégradation du PEEK sous atmosphère inerte et sous air à 380°C, en réalisant un suivi cinétique dans le domaine viscoélastique linéaire présenté Figure II. 36. En effet, si le PEEK ne perd que très peu de sa masse à 380°C sur une période de temps important, cela ne signifie pas nécessairement qu'il n'y a pas dégradation des propriétés mécaniques. Le suivi cinétique permet de suivre l'évolution des propriétés mécaniques au cours du temps en isotherme (380°C). Une cinétique sous azote durant une période de 2600 secondes a été réalisée, suivie d'une cinétique sous air.

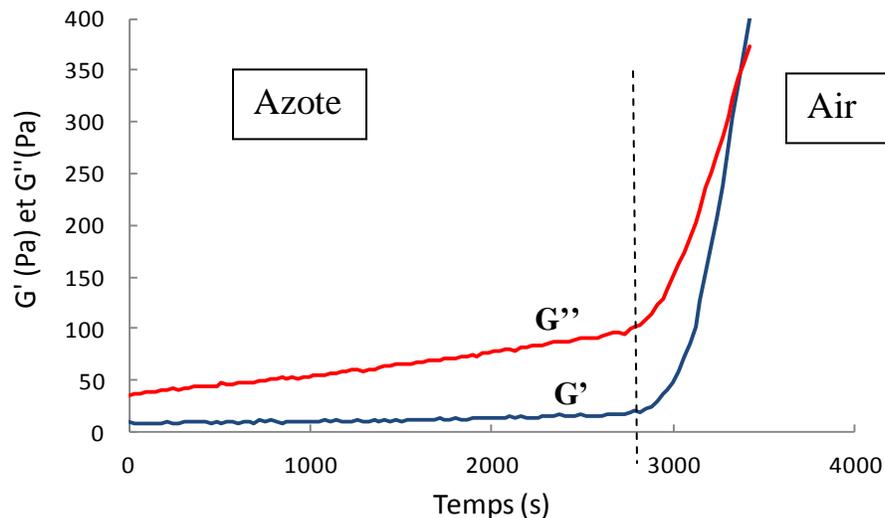


Figure II. 36: Evolution du module de perte  $G''$  et du module de conservation  $G'$  au cours du temps sous atmosphère inerte et sous air à  $1\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$  à 380°C pour le PEEK 1000

On constate que le PEEK1000 reste stable sous azote avec une augmentation non significative du module de perte. Le comportement du matériau est celui d'un liquide

viscoélastique. En revanche, lorsqu'on réalise l'essai sous air, les modules de conservation et de perte connaissent une augmentation brutale, puis se croisent. Cela met en évidence la dégradation des chaînes de polymère. Le matériau est passé d'un comportement de liquide à celui de solide viscoélastique se traduisant par la composante élastique qui prend le dessus sur la composante visqueuse. Toutes les mesures de caractérisations rhéologiques de la suite de l'étude ont donc été réalisées sous azote pour éviter toute dégradation pendant la mesure.

## *Conclusion*

---

A 380°C, les deux polymères étudiés ont un comportement de liquide viscoélastique présentant des temps de relaxation très courts (inférieurs à la seconde) facilitant leur mise en œuvre. Leurs viscosités newtoniennes sont faibles à cette température et varient du simple au double d'un PEEK à l'autre. On a estimé la masse molaire des deux grades de l'étude aux alentours de 25 kg.mol<sup>-1</sup> ce qui correspond à environ 85 unités répétitives éther éther cétone.

Les études de la cinétique de cristallisation isotherme et anisotherme des 2 grades de PEEK ont permis de définir les vitesses de cristallisation à respecter pour obtenir un taux de cristallinité optimal. Les caractéristiques thermiques de chacun de ces polymères ont été établies. Les masses molaires des deux grades de PEEK étant différentes, la cristallisation n'évolue pas de la même manière. Même si les températures caractéristiques de changement d'état des deux grades restent approximativement les mêmes avec toujours 3 à 5°C de plus pour le PEEK 2000, celui-ci ne cristallise pas à la même vitesse que son homologue.

La cinétique de cristallisation isotherme nous renseigne sur la vitesse de cristallisation et a permis d'établir que les PEEK étudiés cristallisent de manière rapide. En effet, les temps de cristallisation ne dépassent pas 30 min pour le grade 1000 et 60 min pour le grade 2000 (aux vitesses de cristallisation les plus faibles étudiées). Les coefficients n d'Avrami et vitesses de cristallisation k ont été déterminés pour chaque mécanisme avec leur pourcentage de cristallinité. Deux mécanismes de cristallisation ont été modélisés par un modèle d'Avrami. Les deux mécanismes de cristallisation du PEEK avec un coefficient moyen d'Avrami de n=3 et n=1,5 respectivement correspondent à ceux qui sont généralement reportés dans la littérature.

Les résultats des cinétiques anisothermes confirment que le PEEK cristallise facilement. En effet, on obtient un taux de cristallinité supérieur à 30% même avec une vitesse de refroidissement rapide de 40°C/min. Avec la méthode de mise en œuvre de moulage par compression que nous avons utilisée, nous ne pouvons arriver à de telles vitesses de refroidissement. En ce qui concerne le modèle conventionnel d'Ozawa pour la cristallisation anisotherme, il a permis de retrouver les coefficients n d'Avrami (avec n=3). L'étude de la cristallisation anisotherme demanderait un approfondissement par la réalisation de tests à d'autres vitesses de refroidissement pour affiner les résultats et permettre ainsi une meilleure interprétation des résultats.

Les analyses ATG en dynamiques proposées mettent en avant l'influence de l'atmosphère sur la dégradation du PEEK. Sous atmosphère neutre, le PEEK est plus stable que sous atmosphère oxydante. La matrice PEEK affiche une perte de masse totale à 800°C sous air contre une perte de masse de seulement 50% sous azote pour la même température. La perte de masse s'effectue en deux étapes bien distinctes sous atmosphère oxydante. En revanche, on ne constate qu'une seule perte de masse sous atmosphère neutre. Les deux grades de PEEK affichent une légère différence de propriétés thermiques en faveur d'une stabilité accrue pour le PEEK 2000.

En isotherme à 380°C, durant une période de 2h, les pertes de masses, qu'elles soient sous air, ou sous azote, sont très faibles. Nous n'avons pas constaté de perte de masses significatives à 380°C. Cependant, l'analyse de la dégradation des propriétés mécaniques par analyses rhéologiques dans les mêmes conditions que les analyses thermogravimétriques a montré un changement de comportement du PEEK qui passe d'un état de liquide viscoélastique à celui de solide viscoélastique évoquant une dégradation des propriétés mécaniques. Le PEEK, même si sa masse reste constante, voit ses propriétés rhéologiques modifiées. Ces expériences nous guident pour le reste des travaux sur les conditions de mise en œuvre. Après avoir caractérisé les PEEK de l'étude, nous pouvons désormais envisager l'influence de l'incorporation de NTC sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites.

## Références

- [1] Vergnes B, Chapet M. Procédés d'extrusion bivis. Techniques de l'ingénieur AM 3 653.
- [2] Engineering L. Instruction Manual 16 mm Benchtop Twin-Screw Extruder 2010.
- [3] Zhang XM. Simulation par CFD et mesure en ligne de la distribution des temps de séjour et la qualité de mélange dans une extrudeuse bi-vis, Génie des procédés et des produits, 2008.
- [4] Tara A, Berzin F, Tighzert L, Moughamir S. Mesure en ligne du comportement visqueux d'un amidon de blé en cours d'extrusion. Application à la cationisation Rhéologie. 2005;8:5-12.
- [5] Lertwimolnun MW. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile parextrusion bi-vis. Thèse, Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», 2006.
- [6] Villmow T, Kretschmar B, Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites Composites Sciences and Technology. 2010;70(14):2045-2055.
- [7] Sawi IE. Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux. Université Toulouse III - Paul Sabatier, Génie Mécanique et Mécanique des Matériaux, 2010.
- [8] N HJ, J KD, I LJ, M RAI. The structure of crystalline PEEK. Polymer communications 1984;25:175-178
- [9] Blundell DJ, Osborn BN. The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone). Polymer. 1983;24(8):953-958.
- [10] Carsalade E. Transition et relaxations dans les assemblages polymères à base polyester a finalité ballons stratosphériques. Thèse Université de Toulouse, Sciences et Génie des Matériaux, 2009.
- [11] Degussa E. BL High Performance Polymers VESTAKEEP for Composites.
- [12] Yuan M. Influence of Molecular Weight on Rheological, Thermal, and Mechanical Properties of PEEK. Polymer Engineering and Science. 2011:94-102.
- [13] Bangarusampath DS, Ruckdäschel H, Altstädt V, Sandler JKW, Garray D, Shaffer MSP. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. Polymer. 2009;50:5803–5811.
- [14] Lamèthe J-F. Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-christallins; application à la mise en oeuvre par soudure. Thèse Université paris VI, 2004.
- [15] Jones DP, Leach DC, Moore DR. Mechanical properties of pol (ether-ether-ketone) for engineering applications. Polymer. 1985;26:1385-1393.
- [16] Bas C, Grillet AC, F.Thimon, Alberola ND. Crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone) : time-temperature-transformation and continuous-cooling-transformation diagrams. European Polymer Journal. 1995;31(10):911-921.
- [17] Choe CR, Lee KH. Nonisothermal Crystallization Kinetics of Poly(etheretherketOne) (PEEK) Polymer Engineering and Science. 1989.
- [18] Ivanov DA, Legras R, Jonas AM. The crystallization of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK):reorganization processes during gradual reheating of cold-crystallized samples. Polymer. 2000;41(10):3719-3727.
- [19] John J. Tierney JWJ. Crystallization kinetics behavior of PEEK based composites exposed to high heating and cooling rates. Composites Composites;35:547–558.

- [20] N.Velizaris C, C.Seferi J. Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone (PEEK) Matrices. *Polymer Engineering and Science*. 1986;26(66):1574–1581.
- [21] Peggy Cebe, Hong S-D. Crystallization behaviour of poly(ether-ether-ketone). *Polymer*. 1986;27(8):1183–1192.
- [22] Vasconcelos GdC, Mazur RL, Botelho EC, Rezende MC, Costa ML. Evaluation of crystallization kinetics of poly (ether-ketone-ketone) and poly (ether-ether-ketone) by DSC. *J AerospTechnol Manag*. 2010;2:155-162.
- [23] Bessard E, De-Almeida O, Gérard B. Etude et modélisation de la cinétique de cristallisation du PEEK lors de refroidissements isothermes et anisothermes. *JNC poitier*, 2011.
- [24] N. B, V. S, D. D. Cinétique de cristallisation des polymères semi-cristallins. 2010.
- [25] Patel P, Hull R, W. McCabe R, Flath D, Grasmeyer J, Percy M. Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies. *Polymer Degradation and Stability*. 2010;95:709-718.

# Chapitre III : Réalisation des nanocomposites PEEK chargés en NTC par le procédé d'extrusion bivis



## Sommaire

Introduction.....	131
3.1 Préparation des nanocomposites PEEK/NTC.....	131
3.1.1 Pré-mélange poudre-poudre.....	132
3.1.2 Conditions d'extrusion.....	133
3.2 Etude de la dispersion des mélanges PEEK/NTC.....	134
3.2.1 Comportement rhéologique des nanocomposites-percolation mécanique.....	134
3.2.2 Mesure de rhéologie en régime non linéaire.....	140
3.2.3 Loi de comportement.....	142
3.2.4 Modèle rhéologique des nanocomposites.....	143
3.2.5 Conductivités électriques DC/AC-percolation électrique.....	146
3.2.6 Stabilité thermique des nanocomposites.....	158
3.2.7 Conclusion et discussion sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK..	160
3.3 Influence des paramètres d'extrusion (vitesse de vis et débit d'alimentation) sur l'état de dispersion des NTC dans les nanocomposites.....	162
3.3.1 Caractérisation de l'état de dispersion par analyse rhéologique.....	162
3.3.2 Caractérisation de l'état de dispersion par mesure de conductivité électrique	168
3.3.3 Observation par spectroscopie RAMAN.....	170
3.3.4 Conclusion et discussion sur l'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion.....	173
3.4 Influence du débit d'alimentation et de la vitesse d'extrusion sur les paramètres d'écoulement.....	174
3.4.1 Influence de la vitesse d'extrusion et du débit d'alimentation sur la température matière.....	175
3.4.2 Etude de l'Energie Mécanique Spécifique (EMS).....	176
3.4.3 Etude de la Distribution Temps de Séjour (DTS).....	178
3.3.4 Modélisation des courbes DTS :.....	182
Conclusion.....	185



## Introduction

---

Cette partie est consacrée à l'influence du taux de nanotubes de carbone sur les propriétés des nanocomposites PEEK/NTC. Cette première caractérisation met en évidence l'influence des NTC sur le comportement mécanique, et électrique des nanocomposites. Cela nous renseigne sur l'établissement du réseau pouvant se former par contact charge/charge. La réalisation de ces nanocomposites est effectuée à l'aide d'une extrudeuse bivis corotative Labtech Engineering® avec un rapport L/D de 40 et un diamètre de vis de 16mm (décrite dans le chapitre II). Un seul profil de vis a été conçu pour étudier la fabrication des nanocomposites, celui-ci a été décrit dans le chapitre II. Cette extrudeuse nous permet de travailler avec des quantités de matière suffisamment élevées pour la mise en œuvre du composite hybride renforcé en fibres de carbone.

### 3.1 Préparation des nanocomposites PEEK/NTC

On a eu recours à deux procédés de mise en œuvre, à savoir une première étape d'extrusion pour la réalisation des mélanges puis une étape de compression pour la mise en forme en pastilles des échantillons. Avant chaque étape, les matériaux ont été étuvés durant 12 heures à 140°C, dans le but d'éliminer tout résidu d'eau qui pourrait dégrader prématurément les matériaux. Tous les mélanges PEEK/NTC ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires. Des mélanges à différents taux de NTC ont été préparés (Tableau III. 1) afin de caractériser l'influence du taux de charges sur les propriétés du nanocomposite. Pour chaque mélange, 3kg de compounds ont été réalisés.

	PEEK	PEEK/0,5 %NTC	PEEK/1% NTC	PEEK/2% NTC	PEEK/3% NTC	PEEK/5% NTC
NTC (% <sub>m</sub> )	0	0,5	1	2	3	5

Tableau III. 1: Tableau récapitulatif mélanges PEEK 1000P et 2000P /NTC

### 3.1.1 Pré-mélange poudre-poudre

Des pré-mélanges en voie sèche de la poudre de PEEK avec les NTC en aérosol ont été préalablement effectués, afin de garantir l'homogénéité de la dispersion des NTC dans la matrice de PEEK. Le mélange manuel de la poudre de PEEK avec les NTC, fournis par le fabricant sous forme de fagots de taille micrométrique, suit un protocole de sécurité bien défini en raison des risques inhérents aux NTC. Ces consignes suivent les préconisations du CNRS et les recommandations de l'Institut National de Recherche et Sécurité (INRS) (BS 7258 et EN 14175). Pour répondre à ces exigences, nous nous sommes équipés d'un poste de pesée sécurisé A1 de marque Safetech<sup>®</sup>, et une procédure de manipulation sécurisée des nanoparticules (voir annexe 1) a été mise en place. Une fois le mélange de poudres réalisé, celui-ci est transvasé dans le doseur volumétrique amovible de l'extrudeuse, toujours sous le poste de pesée sécurisé, afin d'éviter tout contact direct avec les nanotubes de carbone. Une fois le doseur scellé, celui-ci est ensuite connecté de manière hermétique avec la trémie (Figure III. 1).



a)



b)

Figure III. 1: Poste de pesée sécurisé (a) et connexion doseur/trémie (b)

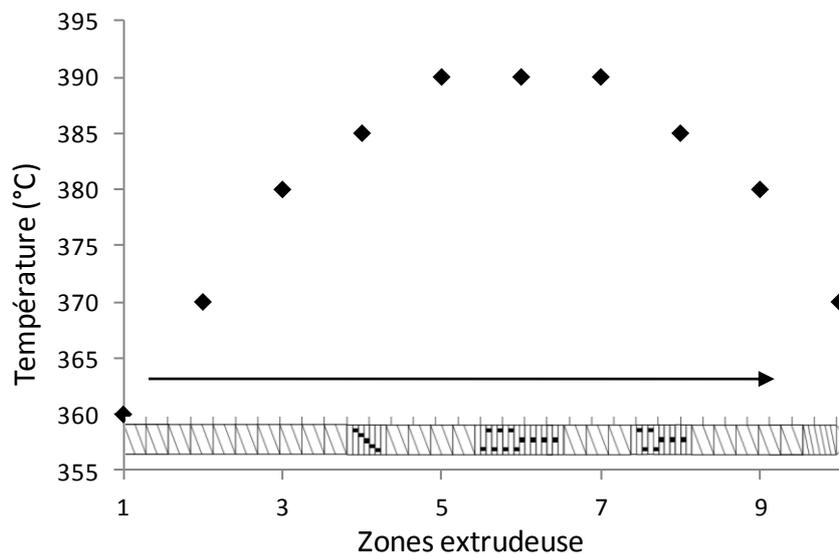
3.1.2 Conditions d'extrusion

Les conditions d'extrusion des mélanges PEEK/NTC sont décrites Tableau III. 2.

Vitesse de rotation (N)	400 tr.min <sup>-1</sup>
Débit d'alimentation (Q <sub>m</sub> )	1 kg.h <sup>-1</sup>

Tableau III. 2: Conditions d'extrusion des nanocomposites PEEK/MWCNT

Pour chaque zone de l'extrudeuse, la température la plus adaptée a été déterminée pour permettre l'extrusion des différents mélanges. En effet, il faut globalement une température assez élevée pour diminuer la viscosité des mélanges, tout en n'atteignant pas la température de dégradation du polymère. Les consignes de température les plus élevées ont été établies pour les zones de vis les plus cisailantes, c'est-à-dire au niveau des zones 6 et 8. Les températures des différentes zones de l'extrudeuse sont résumées au Tableau III. 3.



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

Tableau III. 3: Température (°C) de chaque zone lors de l'extrusion

Le jonc extrudé est ensuite plongé dans un bain d'eau (non régulé en température) pour permettre son refroidissement, avant d'être granulé via un granulateur.

### 3.2 Etude de la dispersion des mélanges PEEK/NTC

L'objectif visé par nos travaux, au sein du projet InMat, est l'amélioration des propriétés conductrices de la matrice de PEEK par l'ajout de NTC, tout en conservant des propriétés permettant sa mise en œuvre. Pour cela on se focalise sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et électriques des mélanges PEEK/NTC préparés. La connaissance et la maîtrise des propriétés rhéologiques des nanocomposites PEEK/NTC sont d'une importance fondamentale pour l'optimisation des procédés de fabrication et des caractéristiques des produits finis. On cherche dans un premier temps à mettre en évidence l'influence du taux massique de nanotubes de carbone sur la réponse rhéologique (en régime viscoélastique linéaire et en régime non linéaire) et électrique des nanocomposites.

#### 3.2.1 *Comportement rhéologique des nanocomposites-percolation mécanique*

Les propriétés rhéologiques d'un composite ou nanocomposite sont très sensibles à la microstructure, à la forme des charges utilisées, à leur dispersion dans la matrice. L'étude du comportement rhéologique est donc un moyen pertinent permettant de caractériser l'état de dispersion de nos nanocomposites. Le comportement rhéologique des mélanges réalisés par extrusion a été étudié en régime dynamique à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée ARES de Rheometric Scientific, équipé d'une géométrie plan-plan (diamètre des plateaux :25 mm) (décrit dans le chapitre II). Afin de se placer dans le domaine viscoélastique linéaire (pour lequel les lois de la rhéologie linéaire sont respectées), un balayage en déformation, pour une fréquence de  $1 \text{ rad. s}^{-1}$  a été réalisé.

On a tout d'abord réalisé des suivis cinétiques à une fréquence de  $1 \text{ rad. s}^{-1}$  et une déformation comprise entre 0,5 et 6% selon les échantillons, dans le but de connaître la stabilité thermique de nos échantillons à  $380^\circ\text{C}$  sous azote. Seuls les nanocomposites chargés à 1 et 3% à matrice PEEK grade 1000 ont été testés. La matrice pure a servi de référence.

La Figure III. 2 présente l'évolution des modules au cours du temps pour les différents nanocomposites. On constate que les modules de conservation restent stable avec le temps. Néanmoins, on remarque une légère augmentation du module de perte avec le temps et cela est d'autant plus marqué que les nanocomposites sont chargés en NTC. En effet, cette augmentation du module de perte n'existe pas pour le PEEK pur. Elle est probablement liée à la présence des NTC. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer cette

évolution. La première est la réorganisation du réseau de NTC aux basses fréquences, ce qui est peu probable étant donnée la déformation très faible imposée et la forte viscosité de la matrice. La seconde hypothèse concerne la présence de résidus métallique de catalyse dans les NTC. Ces métaux pourraient accélérer la dégradation des nanocomposites, ce qui expliquerait cette augmentation de module. Ces hypothèses n'ont pas été vérifiées et demandent un approfondissement par des analyses ATG sur les NTC par exemple. Toutefois, cette légère augmentation du module de perte n'est pas suffisamment significative pour la prendre en compte lors de nos analyses spectromécaniques. La dégradation des nanocomposites sera étudiée plus précisément dans le chapitre IV.

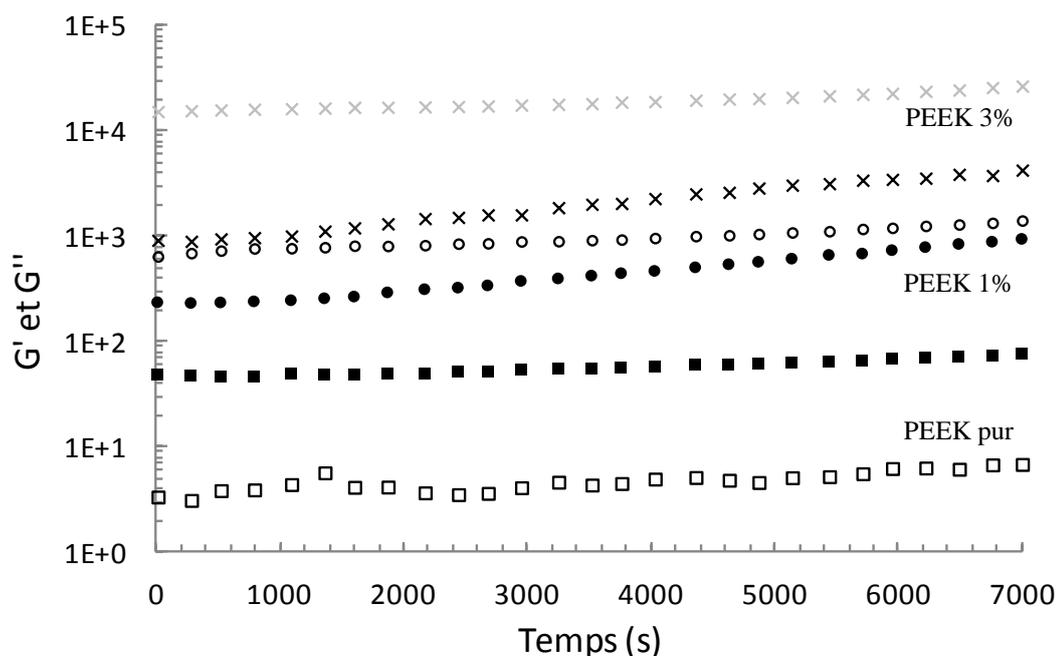


Figure III. 2: Evolution du module de conservation  $G'$  (symbole vide) et du module de perte  $G''$  (symbole plein) en fonction du temps pour le PEEK 3% (x), le PEEK/1% (O) et le PEEK pur (□) grade 1000 à 380°C pour une fréquence de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$

Afin de s'assurer d'être dans le domaine viscoélastique linéaire pour chacun des nanocomposites étudiés (domaine dans lequel les propriétés viscoélastiques sont indépendantes de la déformation jusqu'à une certaine valeur spécifique de déformation propre à chaque matériau), des balayages en déformation ont été réalisés afin de déterminer le domaine linéaire de chacun. La Figure III. 3 montre l'évolution des modules de conservation et de perte en fonction de la déformation imposée à température et fréquence constante de respectivement 380°C et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Plus le nanocomposite est chargé en NTC, plus les modules

constatés sont élevés. On note que le module de conservation est fortement affecté par l'ajout des NTC avec une augmentation de 3,5 décades avec 3%<sub>m</sub> de NTC alors que le module de perte, lui, ne l'est que faiblement avec l'augmentation d'une décade en module. La largeur du domaine linéaire diminue lorsque la fraction de NTC augmente. En effet, la limite du domaine linéaire pour le nanocomposite PEEK/3% est de 0,6% contre environ 10% pour le PEEK/0,5%<sub>m</sub>. On constate une chute du module élastique avec la déformation, et une augmentation du module de perte en parallèle, surtout marquée à partir du nanocomposite 1%<sub>m</sub>. Ce phénomène est caractéristique de l'effet Payne (processus de rupture du réseau de charge par des mécanismes de frottement mis en jeu à l'interface charge/matrice), souvent étudié dans les élastomères chargés. Dans le cas des nanocomposites PEEK/NTC, les balayages en déformation ne vont pas assez loin pour mettre en évidence de manière plus significative cet effet Payne. Cependant des auteurs [1] ont attribué ce comportement non linéaire aux hautes déformations à la rupture des contacts entre charges du réseau.

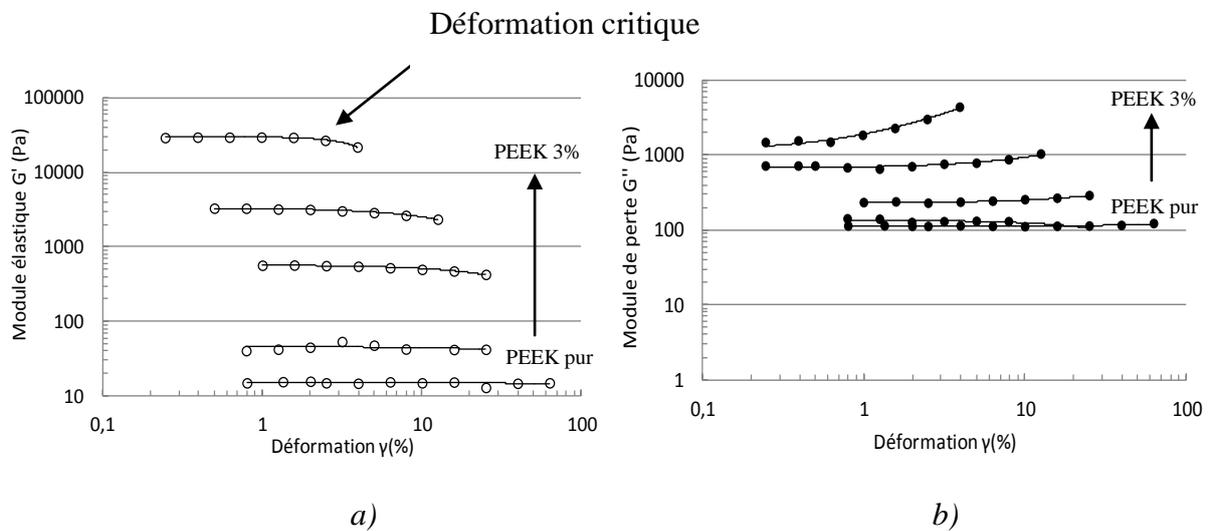


Figure III. 3: Evolution du module de conservation  $G'$  (Symbole vide) (a) et du module de perte  $G''$  (Symbole plein) (b) des nanocomposites en fonction de la déformation.

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à une température constante de 380°C et sur un domaine de fréquences allant de 0,1 à 100  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ , en imposant une déformation comprise entre 0,3 et 10% selon l'échantillon. Les Figure III. 4 à Figure III. 7 présentent respectivement les résultats de l'évolution des modules de conservation  $G'$  (symbole vide), de perte  $G''$  (symbole plein) ainsi que de la viscosité complexe  $|\eta^*|$  en fonction de la fréquence pour les mélanges à matrice PEEK de grade 1000 et 2000 chargés à différents pourcentages

massiques de NTC. Les valeurs des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  ont été décalées verticalement d'un facteur 10 pour chaque mélange, afin d'améliorer la lisibilité des courbes. A 380°C, dans le domaine de fréquences étudié, les PEEK purs grade 1000 ou 2000 sont dans la zone d'écoulement : le module de perte  $G''$  est supérieur au module de conservation  $G'$ , ce qui traduit un caractère liquide viscoélastique prédominant. La présence de NTC ne semble pas affecter les propriétés viscoélastiques des nanocomposites aux hautes fréquences. A ces fréquences, le comportement des polymères chargés est dominé par celui de la matrice PEEK. Aux basses fréquences, correspondant à la zone d'écoulement de la matrice, on observe un changement de pente du module de conservation à partir de 0,5% m de NTC. Ce changement de pente s'accroît avec la fraction massique de nanotubes de carbone. En augmentant la fraction massique de NTC, les nanocomposites présentent une transition progressive vers un comportement de solide viscoélastique, caractérisé par l'apparition (aux basses fréquences), d'une région au caractère élastique prédominant, et où  $G'$  présente un plateau totalement indépendant de la fréquence. Ce phénomène est présent sur les 2 séries de nanocomposites, quel que soit le grade de PEEK utilisé. Ce phénomène d'apparition progressive d'un comportement de solide viscoélastique est couramment observé sur ce type de charges et sur tout type de matrice [2-5]. Il est, d'autre part, communément admis que la transition progressive vers un comportement de solide viscoélastique par l'ajout de charges, est due à l'organisation de ces charges en réseau tridimensionnel au sein de la matrice polymère. L'organisation de ces charges réduit le volume hydrodynamique des chaînes de polymère et par conséquent, l'écoulement de ces chaînes. Le réseau de nanotubes empêche alors les chaînes de polymère de relaxer. Du fait de leur facteur de forme élevé ( $L/D$  d'environ 600 pour les C100 de l'étude), le taux massique critique du passage de liquide viscoélastique à solide viscoélastique est plus faible que dans le cas de charges conventionnelles (fibres de verre, talc argile noir de carbone...).

La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence (Figure III. 6 et Figure III. 8) a également été tracée pour les différents nanocomposites à base de PEEK 1000 ou 2000. Le PEEK pur montre un plateau newtonien sur toute la plage de fréquences de sollicitation. Aux faibles taux de NTC (0,5% en NTC), les nanocomposites ont essentiellement un comportement newtonien avec une légère augmentation de viscosité aux basses fréquences ( $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ ). En revanche, aux fractions massiques plus élevées, on observe à basse fréquence une brusque augmentation de la viscosité complexe (d'environ trois décades) avec l'ajout de 3% de NTC.

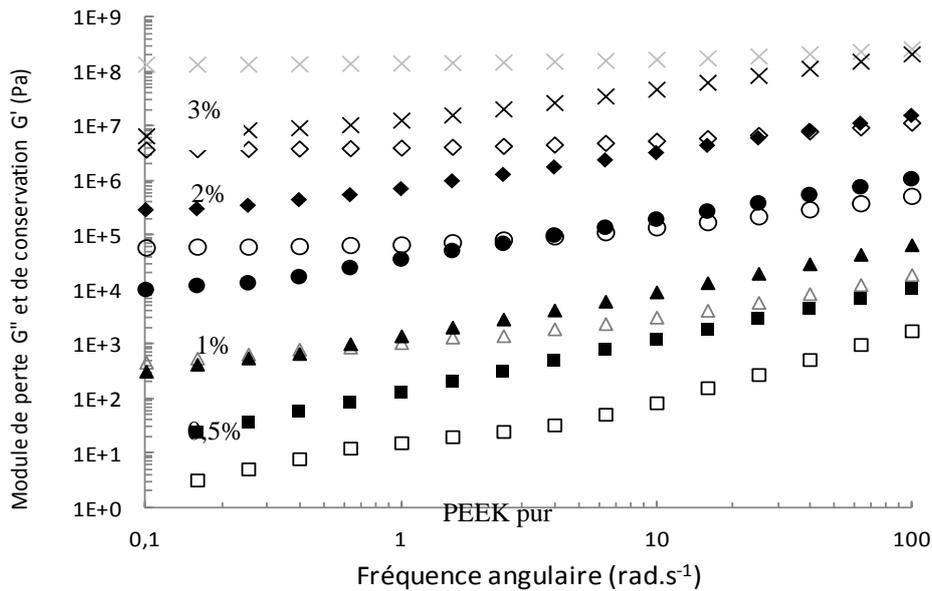


Figure III. 4: Evolution des modules de conservation  $G'$  (symbole vide), et de perte  $G''$  (symbole plein) en fonction de la fréquence mesurée à 380°C pour les mélanges PEEK de grade 1000 avec des concentrations en NTC différentes □PEEK pur, ΔPEEK 0,5%, ○PEEK 1%, ◇PEEK 2%, ×PEEK 3%. Décalage d'un facteur 10 des modules pour chaque courbe

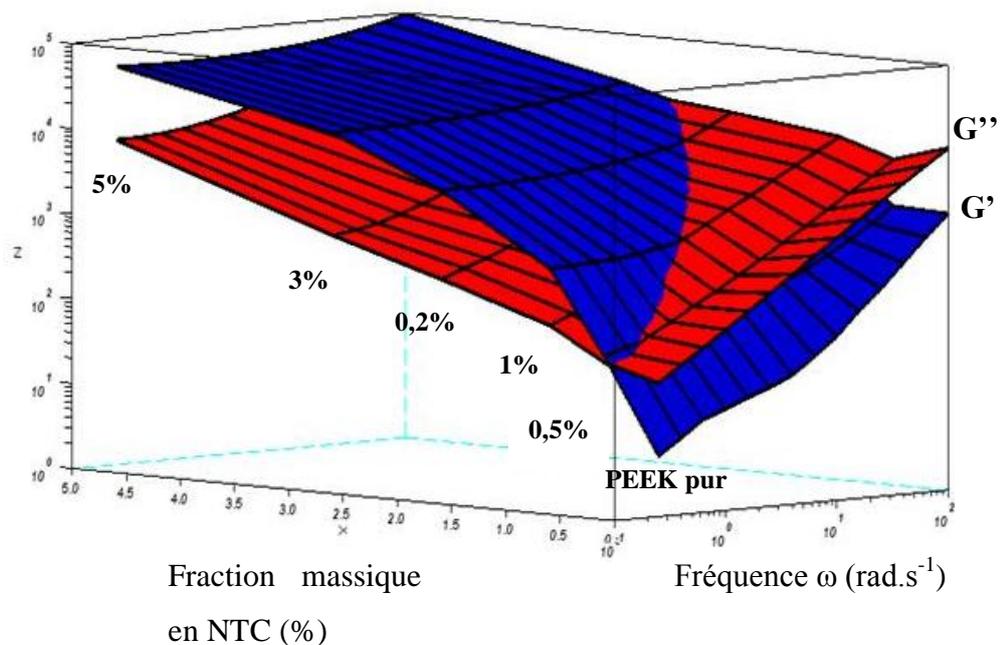


Figure III. 5: Evolution des modules de conservation  $G'$  (couleur bleu), et de perte  $G''$  (couleur rouge) en fonction de la fréquence et du taux de NTC pour les nanocomposites PEEK 1000 mesurée à 380°C sans le facteur de décalage

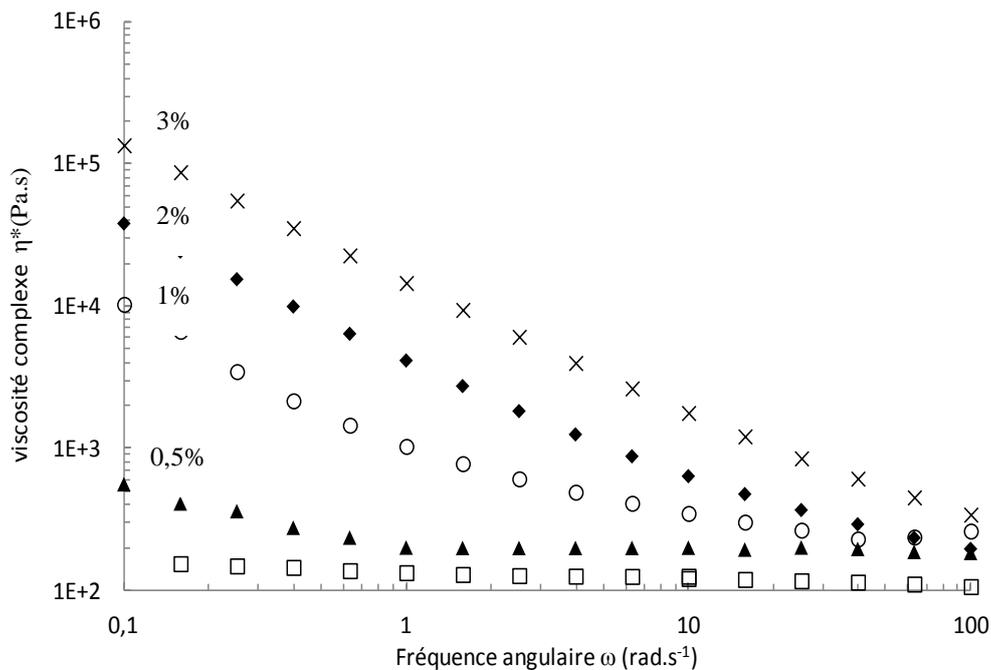


Figure III. 6: Evolution de la viscosité  $|\eta^*|$  en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) mesurée à 380°C pour le  $\square$ PEEK 1000,  $\blacktriangle$ PEEK 0,5%,  $\circ$ PEEK 1%,  $\blacklozenge$ PEEK 2%,  $\times$ PEEK 3%

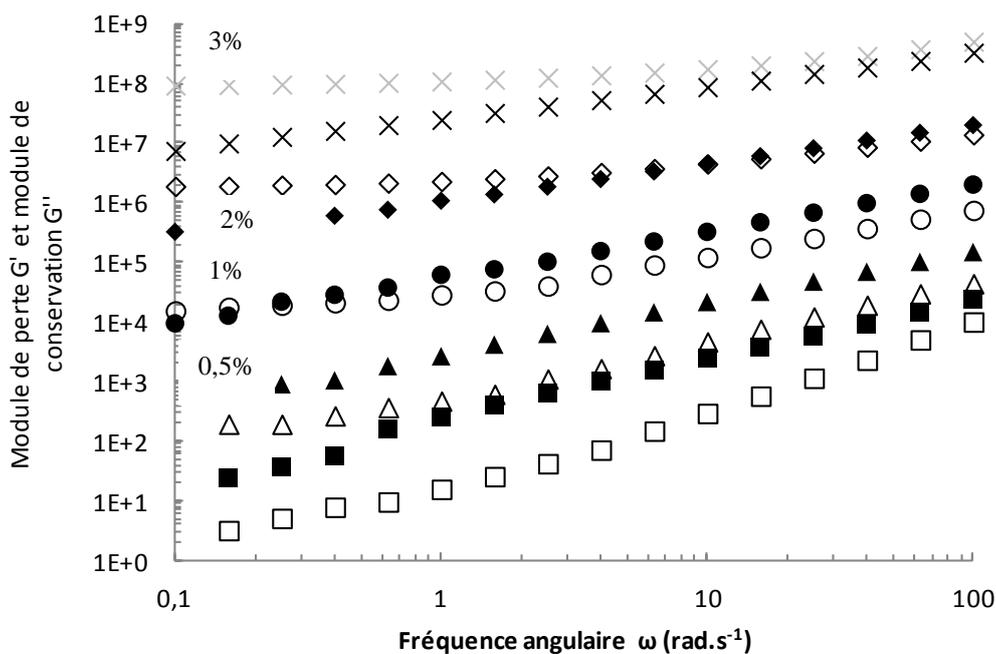


Figure III. 7: Evolution des modules de conservation  $G'$  (symbole vide), et de perte  $G''$  (symbole plein) en fonction de la fréquence mesurée à 380°C pour les mélange PEEK de

grade 2000 avec des concentrations en NTC différentes  $\square$ PEEK pur,  $\Delta$ PEEK 0,5%,  $\circ$ PEEK 1%,  $\blacklozenge$ PEEK 2%,  $\times$ PEEK 3%. Décalage d'un facteur 10 des modules pour chaque courbe

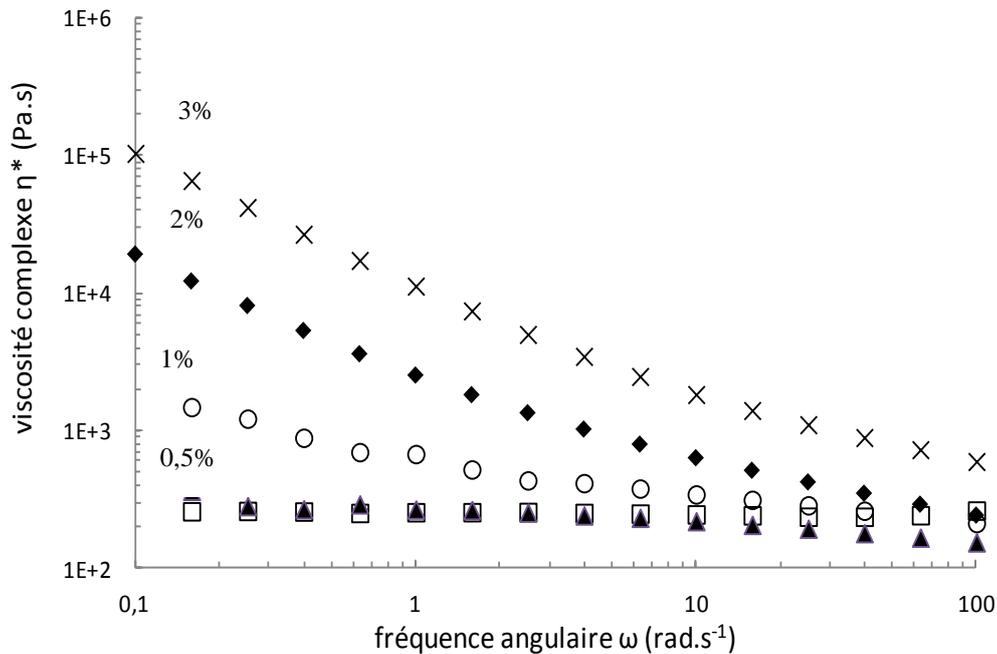


Figure III. 8: Evolution de la viscosité  $|\eta^*|$  en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) mesurée à 380°C pour le  $\square$ PEEK 2000,  $\blacktriangle$ PEEK 0,5%,  $\circ$ PEEK 1%,  $\blacklozenge$ PEEK 2%,  $\times$ PEEK 3%

### 3.2.2 Mesure de rhéologie en régime non linéaire

Le rhéomètre capillaire permet d'obtenir un gradient de vitesse supérieur au rhéomètre rotationnel. On se rapproche par conséquent des conditions du procédé d'extrusion. Les mesures rhéologiques en régime non linéaire ont été réalisées sur un rhéomètre capillaire RH2000 provenant de chez Malvern Instrument. La Figure III. 9 présente les courbes de viscosité en régime non linéaire réalisées sur le capillaire pour une température constante de 380°C. Les corrections de Couette-Bagley et de Rabinovitch sont introduites dans les résultats. On constate pour le PEEK pur, que la viscosité présente un comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement. En dessous de  $100\text{s}^{-1}$ , la viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Ce résultat s'obtient lorsque les molécules ont le temps de relaxer. Aux forts taux de cisaillement, la viscosité suit une loi puissance, on parle de polymère rhéo fluidifiant. Le modèle de Carreau Yasuda permet de décrire le comportement du polymère pur par l'Equation III. 1. Les coefficients de la loi de Carreau Yasuda sont présentés Tableau III. 4.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0[(1 + K\dot{\gamma})^a]^{m-1/a}$$

$\eta_0$ , la viscosité newtonienne,  $K$  le temps caractéristique de transition entre le régime newtonien et le régime pseudo plastique  $a$  décrit la pente  $m$ , l'indice d'écoulement

Equation III. 1: Equation de Carreau Yasuda

En revanche, de la même manière que pour la mesure de rhéologie en mode oscillatoire, le comportement des nanocomposites en régime non linéaire affiche une augmentation de module au bas taux de cisaillement. Ce changement de pente aux faibles gradients de vitesse s'accroît avec le taux de NTC. On observe une augmentation d'environ une décade entre le PEEK pur et le nanocomposite 3% m.

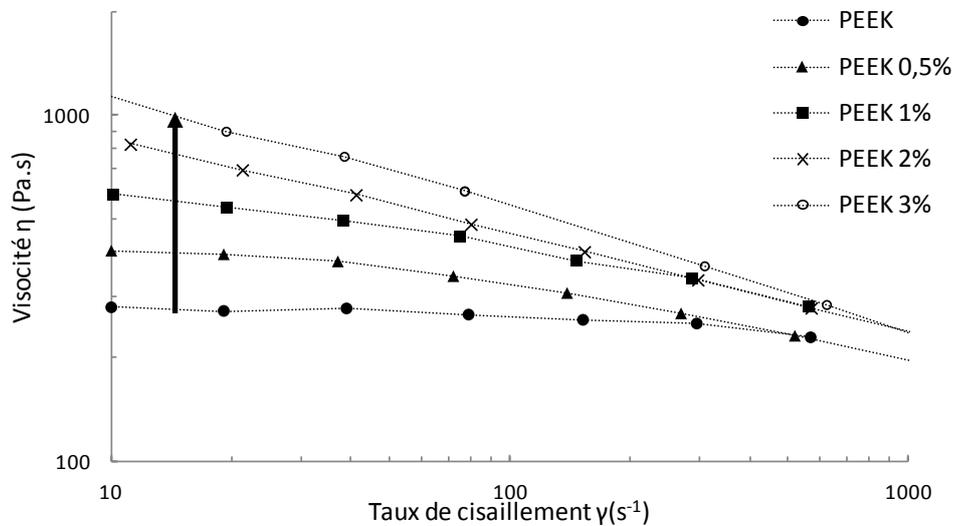


Figure III. 9: Viscosité en fonction du taux de cisaillement.

paramètres	$\lambda$ (sec)	$\eta_0$ (Pa.s)	$m$	$a$
	0,0001	320	0,24	0,12

Tableau III. 4: Paramètres Carreau Yasuda PEEK pur

Le comportement aux taux de cisaillement les plus élevées ( $1000\text{Ss}^{-1}$ ) est différent. En effet, on constate un changement de pentes avec l'ajout des NTC qui devient plus abrupte avec le taux de charge ce qui se traduit par un comportement rhéofluidifiant des nanocomposites.

### 3.2.3 *Loi de comportement*

L'analyse de la viscosité de cisaillement en dynamique ainsi que la mesure de viscosité aux hauts taux de cisaillement réalisée en rhéomètre capillaire ont été étudiées. La viscosité aux hauts taux de cisaillement correspond typiquement au traitement subi par le matériau durant le procédé d'extrusion. Il est donc important d'observer le comportement rhéologique des nanocomposites à ces taux de cisaillement élevés. Nous avons vérifié la loi de Cox Merz sur nos échantillons en superposant la viscosité complexe  $|\eta^*(\omega)|$  (obtenue en rhéomètre rotationnel) et la viscosité de cisaillement  $\eta(\dot{\gamma})$  en régime non linéaire (obtenu par rhéomètre capillaire) pour des valeurs de taux de cisaillement et de fréquences équivalentes. Pour cette mesure, les échantillons n'ont subi que le cycle d'extrusion. Les granulés pour la mesure au rhéomètre dynamique ont été comprimés à 380°C afin d'obtenir des pastilles. Les échantillons ont donc un passé thermomécanique similaire. La Figure III. 10 présente la superposition des courbes obtenues par mesures capillaires et par mesures oscillatoires. On constate que le PEEK pur obéit à la loi de Cox Merz tandis que les nanocomposites ne suivent pas la même tendance. Les courbes divergent de plus en plus avec le taux de charge. On constate aux faibles gradients de vitesse, que les valeurs de viscosité en capillaire sont inférieures à celles obtenues en mesure oscillatoire. Cela s'explique par l'orientation des nanotubes de carbone. En effet, la mesure en rhéomètre capillaire par ces gradients de vitesse plus élevés impose des déformations plus importantes que la mesure en oscillation. Ces fortes déformations induisent une orientation des NTC dans le sens de l'écoulement [6] ce qui se traduit par une diminution de la viscosité. Le cisaillement induit par la mesure en dynamique n'est pas suffisant pour permettre une orientation des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK. En revanche, aux forts de taux de cisaillement (aux alentours de  $1000s^{-1}$ ), on constate un effet rhéofluidifiant des nanocomposites. En effet, les nanocomposites présentent des pentes plus abruptes que celles observées sur le PEEK pur. Cette superposition entre le régime permanent du rhéomètre capillaire et le régime oscillatoire de l'ARES nous permet de constater que le comportement rhéologique des nanocomposites ne peut être complètement caractérisé par la seule mesure en rhéologie dynamique. En effet, la mesure capillaire nous informe sur l'effet rhéofluidifiant des nanocomposites ce qui renseigne sur sa facilité de mise en œuvre aux fort taux de cisaillement. La mesure aux basses fréquences permet d'avoir la

réponse des NTC à l'écoulement ce qui met en évidence la formation du réseau de NTC dans la matrice PEEK.

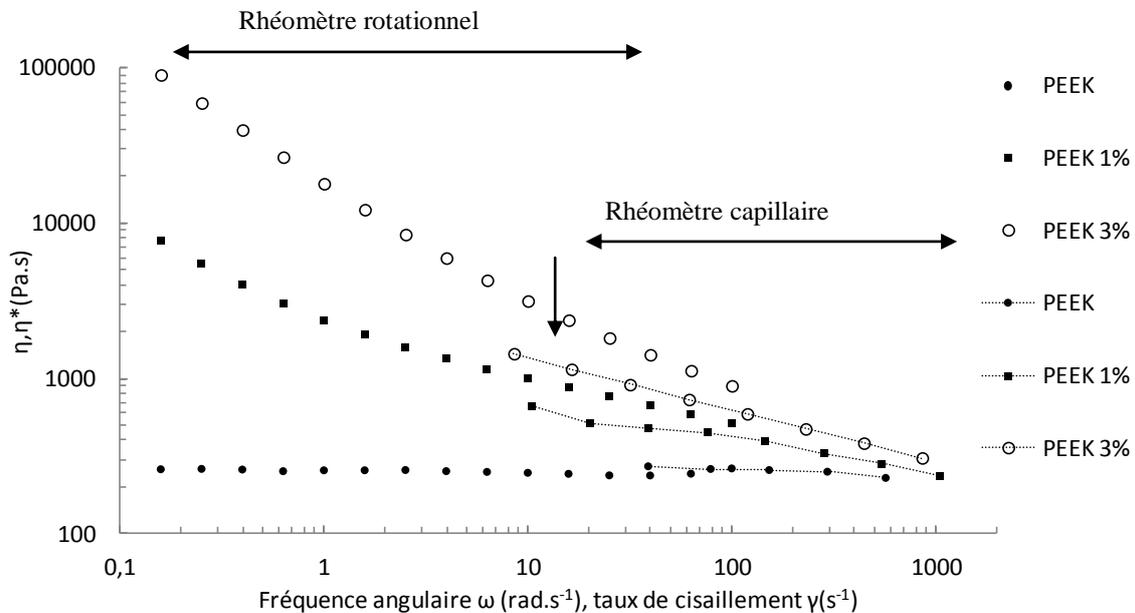


Figure III. 10: Superposition mesure capillaire et mesure en dynamique (loi de Cox Merz)

PEEK grade 2000

### 3.2.4 Modèle rhéologique des nanocomposites

La viscosité complexe des différents nanocomposites étudiés présente une remontée dans le domaine des basses fréquences. Pour décrire ce comportement rhéologique aux basses fréquences, plusieurs auteurs ont proposé des modèles [7, 8]. Lertwimolnun *et al.*[8] a comparé l'augmentation de la viscosité complexe aux basses fréquences obtenue sur des nanocomposites PP/argile à celle obtenue sur un matériau ayant une contrainte d'écoulement (modèle de Cross dégénéré). Ils ont obtenu un bon ajustement des résultats expérimentaux avec le modèle de Carreau-Yasuda [9] en y incorporant une composante de contrainte d'écoulement pour décrire le comportement rhéologique dans le domaine des basses fréquences. Une approche similaire a été proposée pour modéliser les courbes de viscosité complexes des nanocomposites PEEK/NTC. L'équation proposée par le modèle de Cross dégénéré (Equation III. 2) [10] a été utilisée pour déterminer les paramètres rhéologiques des nanocomposites PEEK/NTC.

$$|\eta^*| = \frac{\sigma_0}{\omega} + \frac{\eta_0}{[1 + (\tau\omega)^n]}$$

$\sigma_0$  la contrainte seuil,  $\eta_0$  viscosité limite,  $\tau$  le temps de relaxation et  $n$  l'indice de pseudoplasticité.

Equation III. 2: Modèle de Cross dégénéré avec un terme de fluide à seuil

Les paramètres rhéologiques des mélanges ont été ajustés par un programme (moindres carrés non linéaires) de régression implémenté sous MATLAB. Le programme développé détermine les quatre paramètres ;  $\sigma_0$  la contrainte seuil,  $\eta_0$  viscosité limite,  $\tau$  le temps de relaxation et  $n$ . La Figure III. 11 présente la superposition des courbes théoriques obtenues avec l'équation ci-dessus avec les résultats expérimentaux obtenus sur les nanocomposites à base de PEEK 1000 et 2000. On constate que le modèle choisi décrit parfaitement les résultats expérimentaux des différents nanocomposites. Les paramètres obtenus à partir du modèle sont exposés Tableau III. 5.

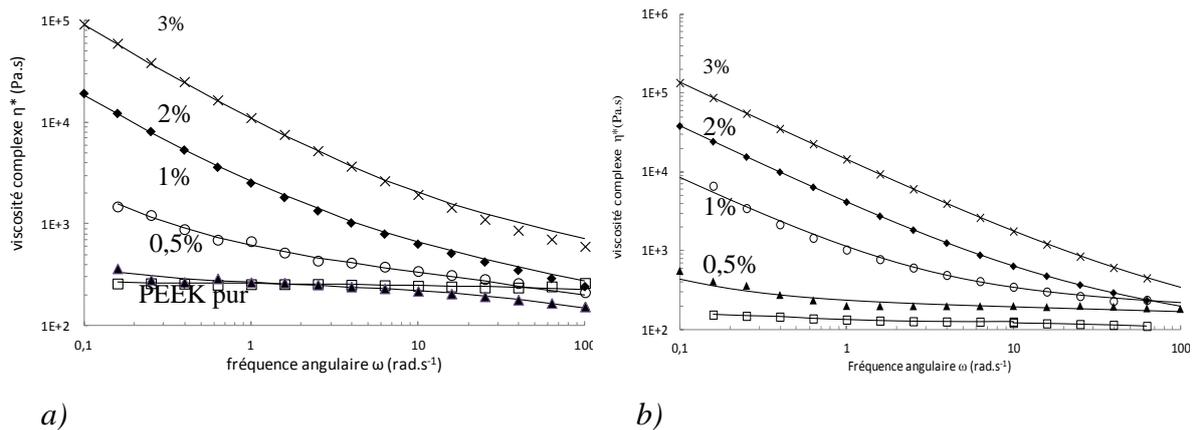


Figure III. 11: Superposition des courbes calculées (traits pleins) et des résultats expérimentaux (symboles) de la viscosité complexe en fonction de la fréquence  $\omega$  à 380°C pour les nanocomposites PEEK/NTC grade 2000 (a) et 1000 (b)

PEEK de grade 1000					PEEK de grade 2000				
%NTC	$\sigma_0$	$\eta_0$	$\tau$	n	%NTC	$\sigma_0$	$\eta_0$	$\tau$	N
0	/	153	$1.10^{-3}$	0,13	0	/	273	$3.10^{-4}$	0,14
0,5	100	420	$6.10^{-1}$	0,13	0,5	11,0	275	$7.10^{-3}$	0,40
1	815	682	911	0,24	1	157	820	0,49	0,20
2	3738	2790	1290	0,24	2	1670	12000	3400	0,31
3	13680	14950	11640	0,32	3	8960	50140	64000	0,32

Tableau III. 5: Paramètres de la loi de Cross dégénérée des nanocomposites PEEK/NTC grades 1000 et 2000 à 380°C

Les paramètres du modèle varient avec la fraction massique en NTC et en fonction du grade de PEEK utilisé. L'évolution des paramètres du modèle de Cross dégénéré en fonction de la fraction massique en NTC est présentée Figure III. 12. On constate que  $\sigma_0$ ,  $\eta_0$ ,  $\tau$  et  $n$  évoluent vers les mêmes tendances pour les deux grades de PEEK et en fonction de la fraction massique en NTC. Ces évolutions de chacun de ces paramètres, reflètent la formation du réseau de nanotubes. Le paramètre qui caractérise l'augmentation du module de conservation  $G'$ , ainsi que l'augmentation de la viscosité  $|\eta^*|$  aux basses fréquences est la contrainte seuil  $\sigma_0$ . Ce paramètre a déjà été utilisé pour évaluer l'état de dispersion de nanocomposites [11, 12]. Nous allons donc utiliser le paramètre  $\sigma_0$  pour quantifier l'état de dispersion des NTC dans les mélanges. On remarque que la contrainte seuil présente une brusque augmentation à partir du plus faible pourcentage de NTC, puis tend vers un plateau. Le seuil de percolation rhéologique est déterminé avec le paramètre de la contrainte seuil. La détermination du seuil de percolation rhéologique se fait par la méthode des tangentes. On constate que les nanocomposites à matrice PEEK de grade 1000 montrent un seuil de percolation rhéologique qui apparaît avec de plus faibles fractions massiques en NTC (~0,5%*m*) que les nanocomposites à base de PEEK 2000, où le seuil de percolation rhéologique se situe aux alentours des 0,8%*m* de NTC (Tableau III. 6). Enfin le temps de relaxation augmente de manière très rapide (huit décades) avec le taux de NTC confirmant le passage très rapide entre l'état liquide viscoélastique et solide viscoélastique.

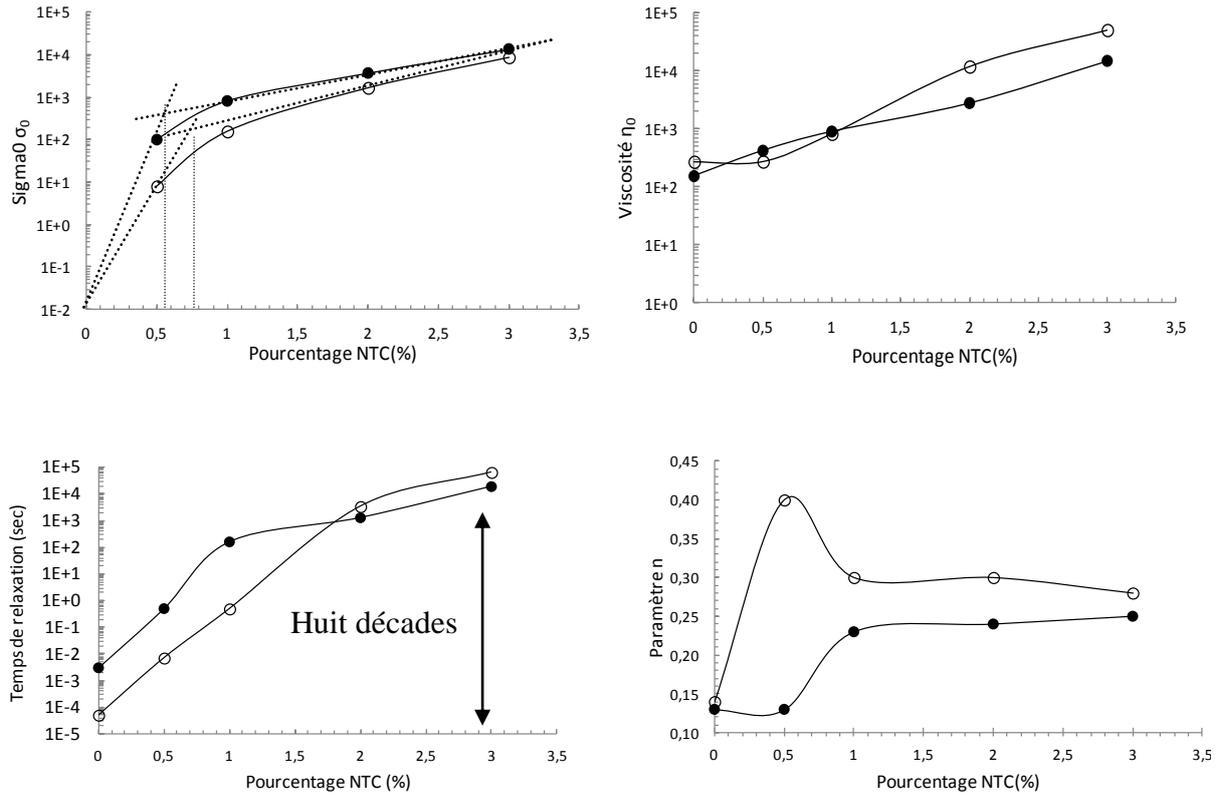


Figure III. 12: Evolution des paramètres rhéologique avec le pourcentage de nanotubes de carbone (PEEK grade 1000(●) et PEEK 2000 (O))

	Nanocomposite PEEK1000	Nanocomposite PEEK2000
$\Phi_r$	0,5	0,8

$\Phi_r$ : Percolation rhéologique

Tableau III. 6: Seuil de percolation rhéologique déterminé à partir de la contrainte seuil

### 3.2.5 Conductivités électriques DC/AC-percolation électrique

L'état de dispersion de nos nanocomposites a été analysé par mesure de conductivité. Cette analyse permet en effet, de mettre en évidence la formation du réseau de NTC en suivant l'évolution de la conductivité avec la fraction massique de NTC. Beaucoup d'études, notamment sur la matrice PEEK, ont montré que l'incorporation de nanotubes de carbone rendait le matériau conducteur électriquement [4, 13-15]. Pour ces analyses, nous avons

travaillé sur des films (préparation décrite chapitre II). Les mesures de conductivité ont été réalisées suivant deux méthodes, afin d'évaluer l'isotropie de la conductivité dans les nanocomposites:

- La mesure en courant direct est réalisée par la méthode des quatre fils Cette méthode permet de mesurer la conductivité électrique sur le plan X.Y sur des films d'épaisseur inférieure à 500 $\mu\text{m}$  (Figure III. 13).
- La mesure en courant alternatif par Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD) mesure la variation de la partie réelle de la conductivité ( $\sigma'$ ) en fonction de la fréquence du courant pour une température fixe selon l'axe Z des films (Figure III. 13).

Nous avons cette fois-ci intégré le mélange PEEK/5% dans nos analyses, étant donné que les mesures de conductivité sont réalisées sur film et non sur les éprouvettes injectées.

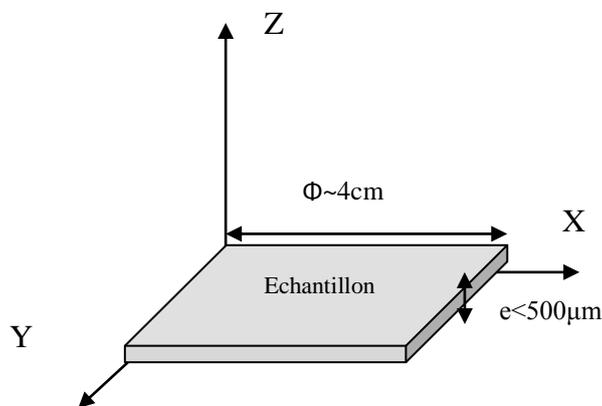


Figure III. 13: Définition des axes de mesure de la conductivité

➤ Résultats expérimentaux, mesure en courant direct (statique)

La Figure III. 14 reporte les conductivités électriques des nanocomposites à base de PEEK 1000 (symbole plein) et 2000 (symbole vide) en fonction de la fraction massique en NTC. Le PEEK pur présente un comportement totalement isolant avec  $10^{-10}\text{S.m}^{-1}$  (donnée fabricant). L'ajout de 0,5% m de NTC conduit à une nette augmentation de la conductivité (environ huit décades) présentant des conductivités au delà de  $10^{-3}\text{S.m}^{-1}$ . Ces conductivités obtenues correspondent à celles requises pour les applications antistatiques. Cette augmentation de conductivité tend à se stabiliser et évolue de manière très douce jusqu'à obtenir un plateau avec les mélanges PEEK/3% m et PEEK/5% m et atteignent des valeurs de

conductivité de  $3\text{S.m}^{-1}$ . Ce saut brutal de conductivité est attribué au phénomène de percolation électrique dû à la création d'un réseau de NTC dit infini, qui permet la conduction électrique. La conductivité des nanotubes de carbone bi-parois seuls a été mesurée (avec le même appareil de mesure que le notre) à  $2800\text{S.m}^{-1}$  [16]. La conductivité obtenue dans nos composites est bien inférieure à celle observée avec les nanotubes purs. Ceci s'explique par la présence de polymère entre les nanotubes. En effet, les chaînes de polymère réduisent la qualité des contacts entre NTC. Ceci a pour effet de réduire la conductivité électrique du composite [17]. La conductivité des composites à base de PEEK 1000 est légèrement supérieure à celle obtenue avec les nanocomposites à base de PEEK 2000, en relation avec la meilleure dispersion évaluée en rhéologie à l'état fondu présenté précédemment.

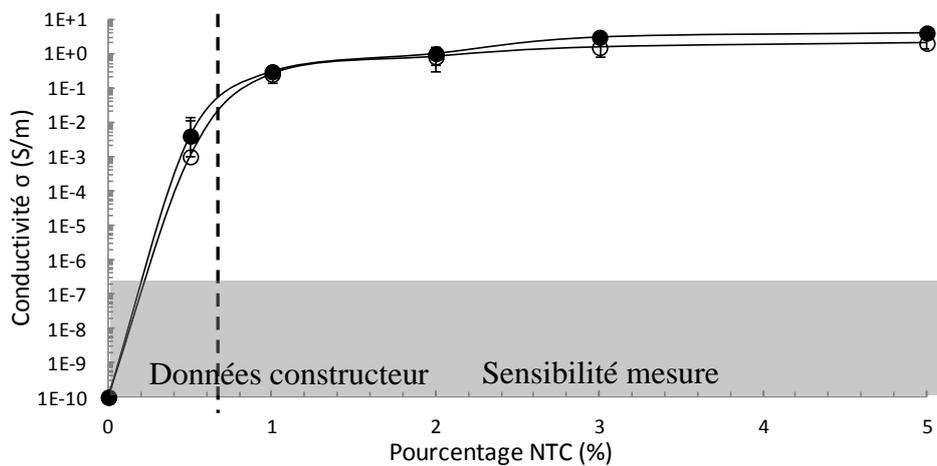


Figure III. 14: Courbes de conductivité sur films à matrice PEEK grade 1000 (symbole plein) et 2000 (symbole creux) en fonction du taux de NTC

➤ Détermination du seuil de percolation électrique

Les valeurs de conductivité électrique ont été modélisées par une loi de percolation du type loi de puissance (Equation III. 3):

$$\sigma(\Phi) \propto (\Phi - \Phi_c)^t \text{ avec } \Phi - \Phi_c > 0$$

$\sigma$  la conductivité électrique,  $\Phi$  la fraction volumique en NTC,  $\Phi_c$  la fraction volumique critique en NTC, et  $t$  l'exposant critique.

Equation III. 3: Loi puissance pour modéliser le comportement électrique des nos nanocomposites

La fraction volumique de nanotubes contenus dans les composites est calculée à partir de la fraction massique, par l'intermédiaire du rapport des densités de la matrice polymère et des nanotubes multiparois utilisés dans l'étude. La densité des NTC a été mesurée à 2,5 g/cm<sup>3</sup> (mesure pycnomètre). La densité du PEEK semi-cristallin est de 1,2 g/cm<sup>3</sup> à température ambiante [18]. La fraction massique (m) a ensuite été convertie en fraction volumique (Φ) par l'Equation III. 4.

$$\Phi = \frac{\left(\frac{m}{2,5}\right) \times 100}{\left(\frac{m}{2,5}\right) + \left(\frac{100 - m}{1,2}\right)}$$

Equation III. 4: Conversion de la fraction massique en fraction volumique

Les données  $\sigma(\Phi)$  sont ajustées par régression linéaire, les paramètres ajustables étant : la fraction volumique critique à la percolation  $\Phi_c$ , ainsi que l'exposant critique t (Figure III. 15).

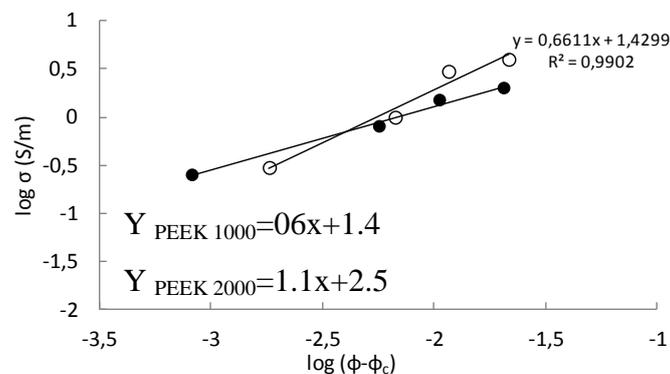


Figure III. 15: Détermination du seuil de percolation électrique et du facteur t par loi puissance PEEK 1000 (symboles vide) PEEK 2000 (symbole plein)

Les résultats obtenus pour les seuils de percolation électrique sont présentés dans le Tableau III. 7, avec le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> obtenu pour chacun des cas. L'incertitude sur la fraction au seuil de percolation est évaluée en faisant varier les paramètres ajustables de manière à ce que la valeur du coefficient de corrélation soit d'au moins 0,95. L'utilisation des nanotubes de carbone comme charges conductrices permet d'atteindre des seuils de percolation électriques à de faibles taux massiques. Si on le compare à d'autres charges utilisées à l'heure actuelle, comme le noir de carbone, les seuils de percolation sont de l'ordre de 10%<sub>m</sub> [19]. On peut constater que les propriétés électriques sont sensibles à la masse

molaire de nos échantillons. En effet, les nanocomposites à matrice PEEK1000 affichent un seuil de percolation électrique à 0,6%<sub>m</sub> contre 0,8%<sub>m</sub> pour les nanocomposites en PEEK2000. Cela est dû à la viscosité plus élevée du PEEK2000 qui rend la dispersion par extrusion plus difficile. Les exposants critiques obtenus pour les deux nanocomposites ne sont pas non plus les mêmes comme on peut le constater Tableau III. 7.

Composites	$\phi_c(\%m)$	t	R <sup>2</sup>
PEEK grade 1000	0,6	1,1	0,97
PEEK grade 2000	0,8	0,7	0,99

Tableau III. 7: Seuil de percolation électrique des différents composites et paramètres d'ajustement

Les valeurs des seuils de percolation électrique obtenus correspondent à ceux que l'on peut trouver dans la littérature notamment sur les nanocomposites PEEK/NTC [4, 20] où des seuils de percolation légèrement plus élevés ont été trouvés. On constate que les seuils de percolation électriques sont légèrement plus élevés que les seuils de percolation mécaniques. Cela s'explique par les différents mécanismes associés aux interactions entre particules. La percolation rhéologique apparaît lorsque la distance entre deux nanotubes devient plus petite que le rayon de giration des chaînes de polymère, tandis que la percolation électrique nécessite un contact entre les nanotubes de carbone pour permettre la circulation des électrons ou le passage par effet tunnel lorsqu'ils sont très rapprochés.

➤ Résultats expérimentaux en spectroscopie diélectrique courant AC (dynamique)

Les mesures SDD ont été réalisées au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT) en collaboration avec Mme Pauline Vandurmen, doctorante sur le projet INMAT. Le comportement diélectrique des nanocomposites PEEK/NTC a été caractérisé sur un spectre de fréquence allant de 10<sup>-2</sup> à 10<sup>+6</sup>Hz. L'objectif des essais en SDD est de suivre la mesure de conductivité sur l'axe Z des films de PEEK/NTC avec la fraction massique de NTC. Seule la partie réelle de la conductivité complexe  $\sigma'(\omega)$  est prise en compte dans l'analyse des spectres de conductivité. Ces mesures ont été réalisées uniquement sur les nanocomposites à matrice PEEK 1000. La Figure III. 16

présente la dépendance en fréquence, à la température ambiante, de la partie réelle  $\sigma'(\omega)$  de la conductivité complexe  $\sigma^*(\omega)$  du PEEK et des différents nanocomposites PEEK/NTC.

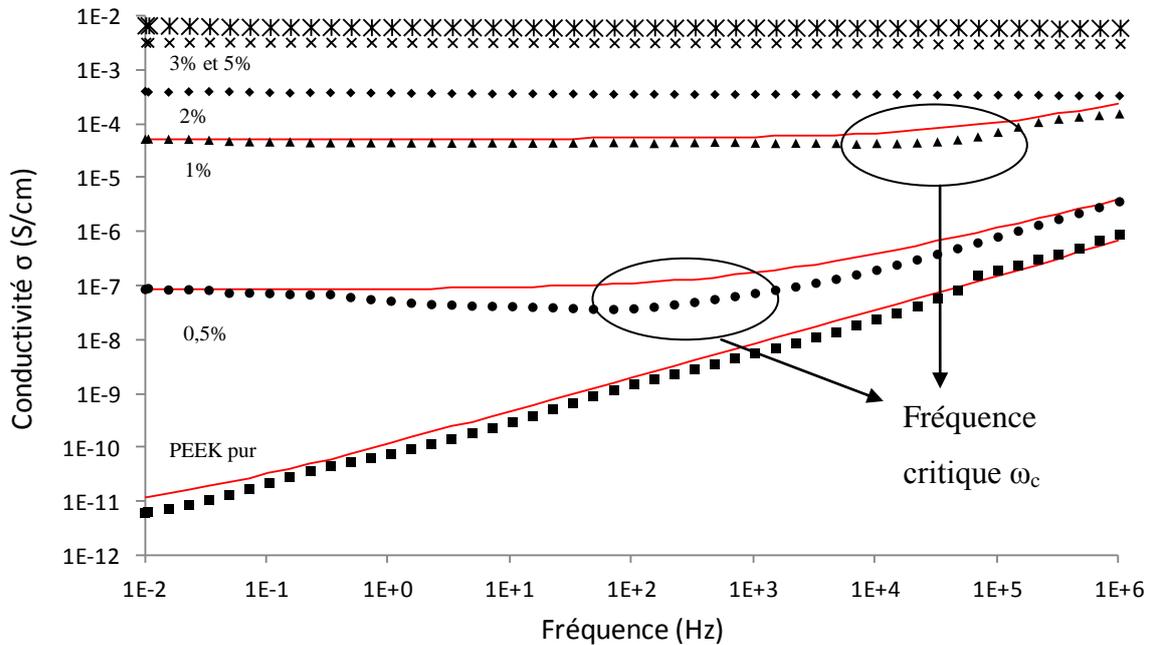


Figure III. 16: Partie réelle  $\sigma'(\omega)$  de la conductivité complexe  $\sigma^*(\omega)$  des nanocomposites PEEK/NTC en grade 1000 ajustée avec la réponse diélectrique universelle (trait plein rouge)

On distingue un seul régime de conductivité avec la fréquence pour le PEEK pur. L'échelle logarithmique montre une évolution en loi puissance  $\sigma = a\omega^t$  avec la fréquence, ce qui est tout à fait caractéristique d'un matériau dont le comportement électrique est isolant. Entre le PEEK pur et le nanocomposite chargé à 1% m, on observe une brusque augmentation de 7 décades de la conductivité aux basses fréquences ( $10^{-2}$  Hz), caractéristique d'une transition isolant-conducteur (ou percolation électrique). Ensuite, la conductivité évolue de manière plus douce avec la fraction en NTC. On distingue également deux régimes de comportement de conduction pour les nanocomposites PEEK/1% m et PEEK/0,5% m :

- un pour les fréquences inférieures à une fréquence dite fréquence critique  $\omega_c$  ( $\omega < \omega_c$ ) (les valeurs de  $\omega_c$  sont données dans le Tableau III. 8), la conductivité des échantillons conducteurs est indépendante de la fréquence. Dans ce cas, seuls les électrons appartenant à l'amas infini assurent la conduction. La conductivité dépend donc uniquement du nombre de porteurs de charges et de leur mobilité,

- le deuxième régime ( $\omega > \omega_c$ ) est caractérisé par une augmentation de la conductivité avec la fréquence et cela est valable pour tous les nanocomposites. On constate que dans ce régime des hautes fréquences, ( $\omega > \omega_c$ ) la différence de conductivité est faible entre les échantillons isolants et ceux conducteurs : leur conductivité augmente avec la fréquence. On a également une augmentation de la conductivité en loi de puissance avec la fréquence. Le comportement des nanocomposites peut être illustré par un circuit comportant une série de résistances et de condensateurs en parallèle (Figure III. 17). Aux fréquences de sollicitation inférieures à  $\omega_c$ , la conduction est assurée par le réseau de NTC (l'amas infini), qui agit alors comme une résistance totalement indépendante de la fréquence. Au delà de la fréquence critique  $\omega_c$ , le courant va préférer un autre chemin, celui de la matrice qui va se comporter comme un condensateur. Plus on va solliciter le condensateur en fréquence, et plus sa résistance diminue et par conséquent, plus sa conduction va augmenter.

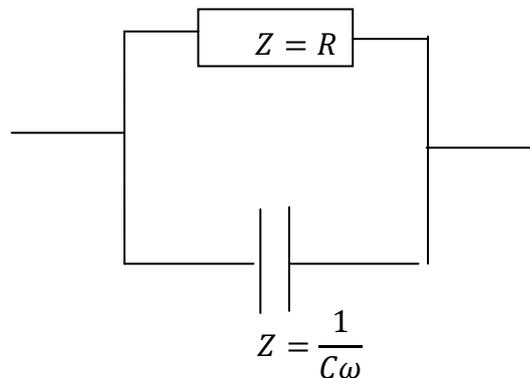


Figure III. 17: Illustration du comportement électrique d'un polymère conducteur par série de résistances et condensateurs en parallèle [21]

On peut décrire la conductivité d'un matériau comme la somme de la conductivité statique  $\sigma_{dc}$  (prise à fréquence nulle ou très faible dans notre cas) et de la conductivité alternative  $\sigma_{ac}$  dépendant de la fréquence (Equation III. 5).

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + \sigma_{ac}$$

Equation III. 5: Description de la conductivité d'un matériau

Le comportement électrique des nanocomposites est alors parfaitement décrit par la « Réponse Diélectrique Universelle » (RDU) (Equation III. 6). Cette relation a été proposée par A. K. Jonscher [22] pour les systèmes désordonnés, qui suppose que les phénomènes de conduction impliquent des sauts de porteurs de charge. Les paramètres décrivant le modèle sont exposés Tableau III. 8.

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

$\omega$ , la fréquence;  $\sigma$ , la conductivité;  $\omega_c$ , la fréquence critique;  $\sigma_{dc}$ , la conductivité en courant direct;  $s$ , transport électrons

Equation III. 6: Réponse Diélectrique Universelle (RDU)[23]

%NTC	$\sigma_{dc}(S.m^{-1})$	$\omega_c(Hz)$	S
0	$6.10^{-12}$	/	0,65
0,5	$1,3.10^{-3}$	$1.10^{+2}$	0,50
1	$5,3.10^{-3}$	$1.10^{+4}$	0,55
2	$4,0.10^{-2}$	$>1.10^{+6}$	/
3	$3,3.10^{-1}$	$>1.10^{+6}$	/
5	$7,0.10^{-1}$	$>1.10^{+6}$	/

Tableau III. 8: Paramètres décrivant les propriétés du transport des composites

Les valeurs de l'exposant 'S' obtenues sont situées dans l'intervalle 0,55 –0,65. Ces valeurs d'exposant correspondent aux valeurs évoquées dans la littérature où 'S' est compris entre 0,6 et 0,8 [23]. Les échantillons de concentrations 0,5 et 1%<sub>m</sub> sont proches du seuil de percolation. En effet, ils ne présentent pas le même comportement que les autres échantillons. On peut voir sur ces échantillons les deux régimes de conductivité cités précédemment.

Les différentes courbes de conductivité  $\sigma'(\omega)$  des nanocomposites peuvent être représentées par une courbe maîtresse pour des concentrations supérieures ou égales au seuil de percolation [24]. Afin de construire la courbe maîtresse, la conductivité est normalisée par rapport à celle d'un échantillon référence (dans notre cas le nanocomposite PEEK/2%) et la fréquence est ramenée à  $a_p \omega$  avec  $a_p$  un facteur de glissement défini par (Equation III. 7).

$$a_p = \frac{\omega_{cref}}{\omega_c}$$

$\omega_{c,ref}$  est égale à la fréquence critique relative de l'échantillon référence  $\omega_c$  fréquence critique pour un échantillon donné.

Equation III. 7: Facteur d'affinité pour la réalisation de la courbe maîtresse

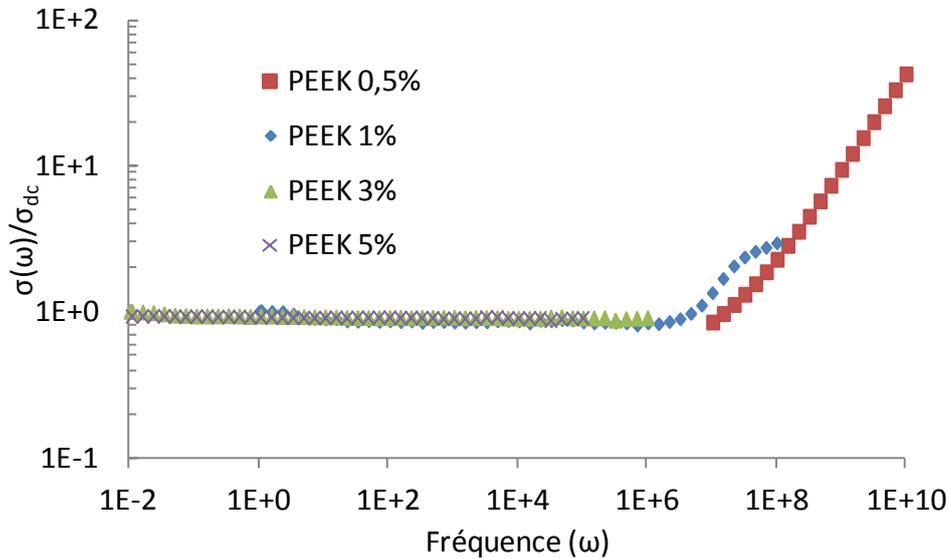


Figure III. 18: Conductivité dynamique relative en fonction de la fréquence pour les échantillons au dessus du seuil de percolation. Echantillon référence : PEEK/2%NTC

Figure III. 18 présente la superposition des conductivités relatives en fonction de la fréquence à température ambiante (échantillon référence nanocomposites PEEK/2%). Les courbes expérimentales ne se superposent pas parfaitement, mais elles présentent un écart relativement faible. Cela peut provenir du fait que l'exposant 'S' n'est pas identique pour toutes les courbes.

La valeur de la conductivité dynamique, prise à  $10^{-2}$  Hz, est considérée comme la conductivité en courant continu  $\sigma_{DC}$ . La Figure III. 19 présente la superposition de la conductivité DC selon l'axe Z, déduite des mesures de SDD, et la conductivité DC dans le plan XY, mesurée en conductivité 4 fils, en fonction de la fraction massique de NTC. Les deux courbes de percolation observées sont différentes de par les valeurs de conductivité. En effet, la mesure de courant prise aux basses fréquences de la mesure SDD (correspondant à une mesure selon l'axe Z) est inférieure de trois décades à la mesure en courant direct dans le

plan X.Y, et cela est valable pour toutes les fractions massiques en NTC. La détermination du seuil de percolation électrique est représentée sur la Figure III. 20.

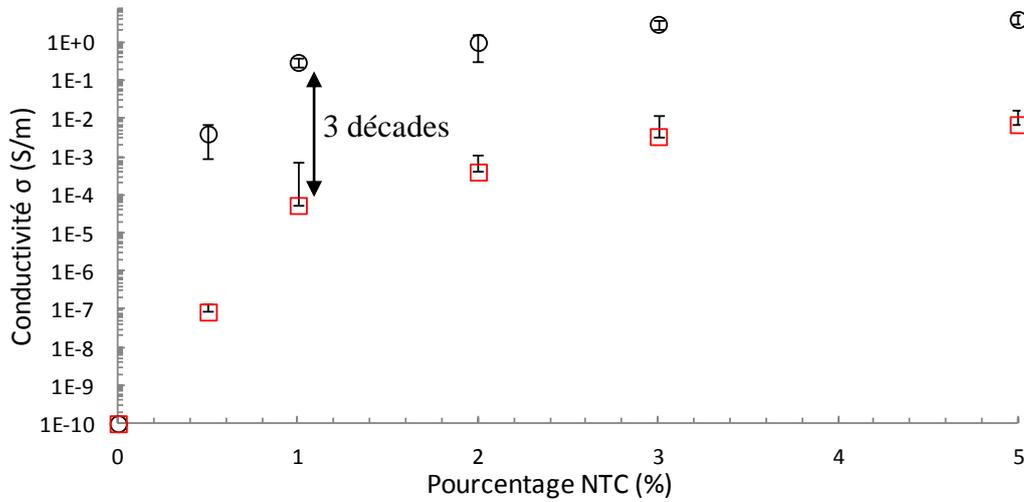


Figure III. 19: Courbes de percolation obtenues à partir de la SDD (à  $10^{-2}$ Hz) ( $\square$ ) selon l'axe Z et de la mesure en courant direct DC (O) selon les axes X.Y

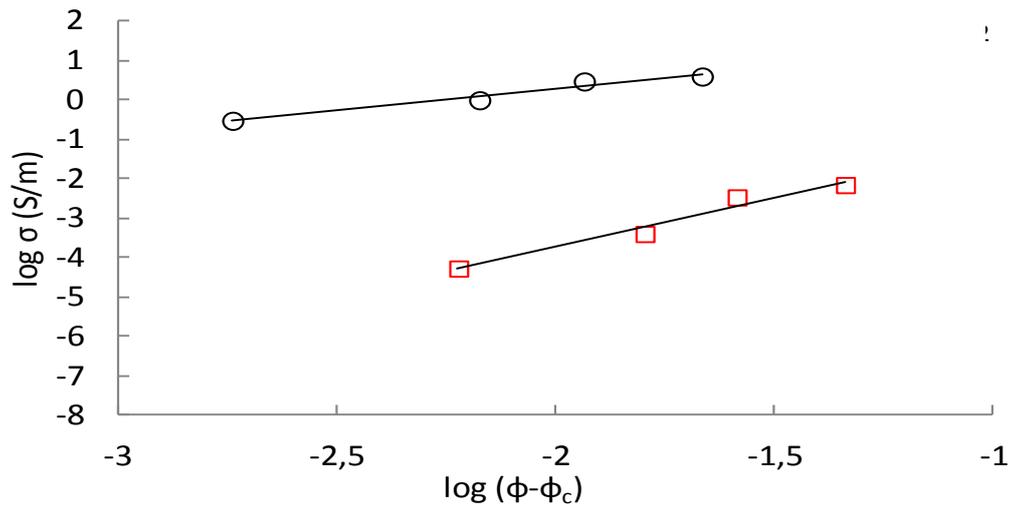


Figure III. 20: Détermination du seuil de percolation électrique. Mesure SDD (à  $10^{-2}$ Hz) ( $\square$ ) selon l'axe Z et de la mesure en courant direct DC (O) selon les axes X.Y

Le seuil de percolation électrique des nanocomposites PEEK/NTC présente des fractions critiques de percolation électrique identiques pour les deux types de mesures avec 0.7 % en masse, soit 0.4% en volume. L'isotropie de la conductivité électrique à travers un composite est le paramètre important pour les applications de ce travail. En effet, si la conductivité n'est pas isotrope sur tout le matériau, cela peut mener à un endommagement du composite sous l'effet de l'échauffement dans les zones les moins conductrices. Ces tests de conductivité sur les trois axes des films, montrent l'anisotropie de la conduction électrique dans les échantillons PEEK/NTC préparés par extrusion bi-vis puis mise en forme par compression à chaud. Dans le cas de la conductivité 4 fils, les valeurs de conductivité déterminées résultent de la mise en parallèle du chemin de conduction lors la mise en forme des films par compression à chaud (Figure III. 21). Le chemin percolant de la mesure SDD traverse de manière latérale le film de nanocomposite, cette orientation n'est pas favorisée lors du pressage des échantillons. En effet, les nanotubes de carbones s'orientent dans le sens de l'écoulement du polymère sous l'effet de la pression de mise en œuvre.

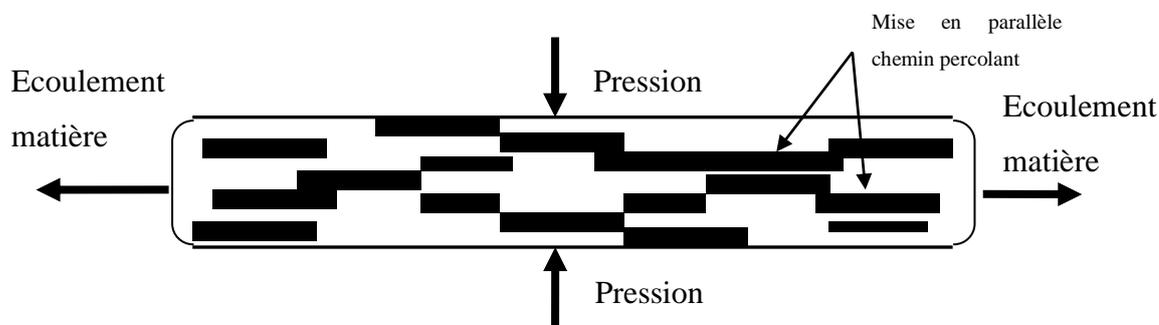


Figure III. 21: Schéma de la mise en parallèle du chemin de conduction lors la mise en forme des films par compression à chaud

➤ Phénomène de transport

La valeur de l'exposant  $t$  critique est déterminée à partir de l'ajustement des valeurs expérimentales. Elle donne des informations sur le transport des électrons, et dépend uniquement de la dimension du réseau de NTC dans l'échantillon. Les valeurs de l'exposant  $t$  sont de l'ordre de 1,3 pour un réseau en 2 dimensions et comprises entre 1,6 et 2,0 pour un réseau 3D. Dans le cas de la mesure quatre fils des nanocomposites PEEK/NTC, les valeurs de l'exposant critique obtenu pour les deux grades de PEEK sont de  $t=1,1$  pour le PEEK 1000 et  $t=0,7$  pour le PEEK 2000. La dimension du réseau établi par les NTC est donc la même. Il semblerait que le réseau de NTC des nanocomposites soit en 2 dimensions. En revanche, en

ce qui concerne la mesure SDD, le coefficient obtenu est proche de 3. Les valeurs de  $t$  supérieures à 2 sont généralement associées à la conduction par effet tunnel. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de la couche de polymère recouvrant la surface des nanotubes, qui jouerait le rôle de barrière de potentiel entre les nanotubes. Il est difficile de déterminer une distance moyenne entre nanotubes de carbone dans les composites PEEK/NTC. Le modèle de Sheng et al [25] (Equation III. 8) permet d'interpréter le comportement de la conductivité électrique avec la fraction volumique de charges suivant un mécanisme de conduction par effet tunnel. Ce modèle fait la relation entre  $\sigma_{DC}$  et la fraction volumique pour une dispersion homogène de charges conductrices en 3 dimensions :

$$\ln \sigma_{DC} \propto \Phi^{-\frac{1}{3}}$$

Equation III. 8: Modèle de Cheng et al [25]

La Figure III. 22 présente la variation de la conductivité en fonction de la fraction volumique à l'exposant moins un tiers ( $\Phi^{-1/3}$ ). On observe une variation linéaire dont le coefficient de corrélation est de 97 %, ce qui indique que la conduction dans les nanocomposites PEEK/NTC en mesure de SDD s'effectue probablement par effet tunnel entre les agrégats de NTC (Figure III. 23). Le courant est limité par les barrières de potentiel entre les NTC, dues à la présence de régions isolantes de polymère. Pour confirmer la conduction par effet tunnel, ces tests devraient être validés sur une rampe de température.

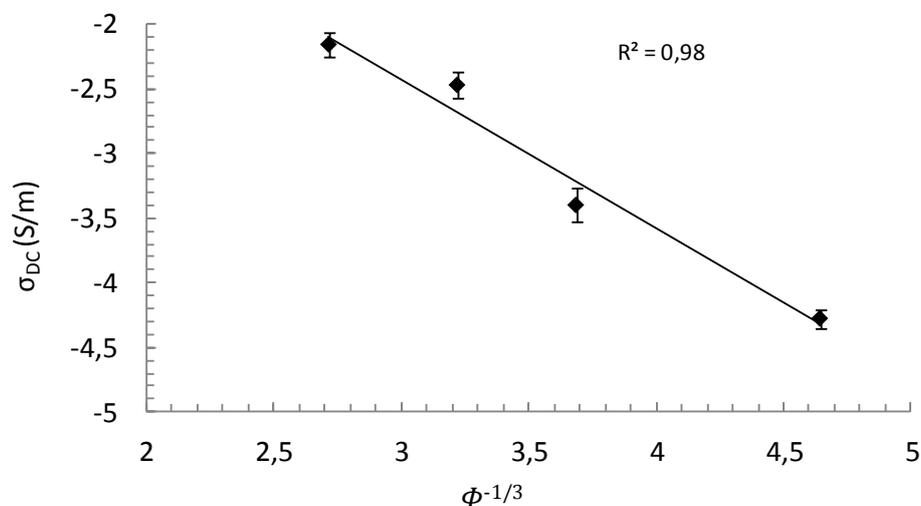


Figure III. 22:  $\sigma_{DC}$  en fonction de  $\Phi^{1/3}$  pour des fractions volumiques supérieures au seuil de percolation  $\varphi_c$

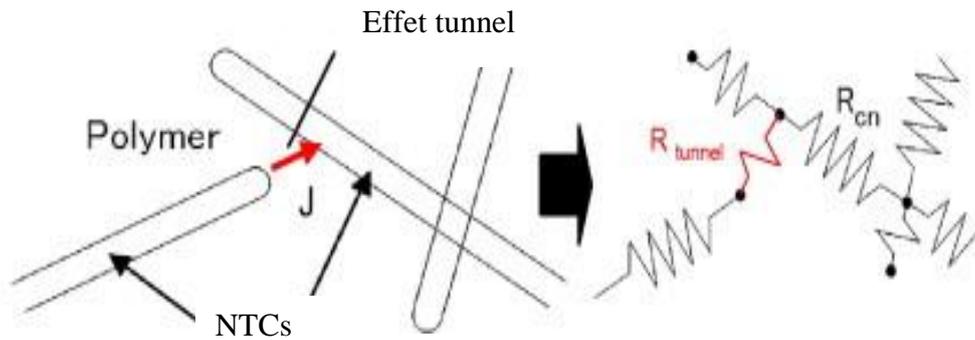


Figure III. 23: Principe de l'effet tunnel [26]

### 3.2.6 Stabilité thermique des nanocomposites

La stabilité thermique du PEEK pur étudiée dans le chapitre I a montré une forte résistance thermique sous air jusqu'à 500°C. Il a été démontré par Diez Pascual *et al.* [20] que l'ajout de NTC (quel que soit leur mode de synthèse ou leurs caractéristiques physiques) avait pour effet d'augmenter la stabilité thermique du PEEK. Il est donc important de conforter les résultats sur le comportement thermique des nanocomposites PEEK/NTC. Pour cela, nous avons réalisé des analyses thermogravimétriques en mode dynamique sous flux d'air avec une rampe de température de 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 900°C. La Figure III. 24 présente la dégradation des nanocomposites chargés à 1, 3 et 5% en NTC en prenant pour référence la courbe thermogravimétrique du PEEK 1000 (couleur verte) et celle des NTC pur (couleur bleue). Le Tableau III. 9 récapitule les températures caractéristiques des pertes de masse.

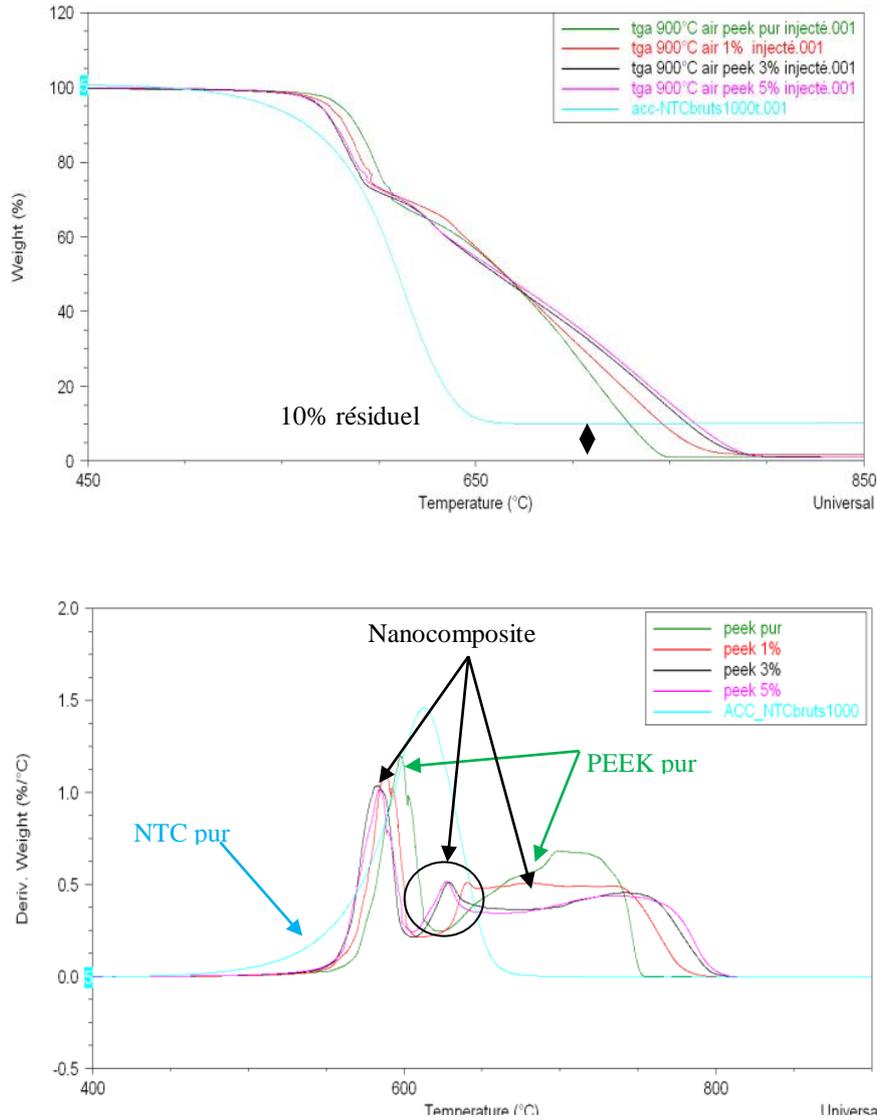


Figure III. 24: Courbes ATG des nanocomposites PEEK/1%, 3% et 5% ainsi que du PEEK pur (courbes du haut) et dérivées associées (courbes du bas)

%NTC	$T_i$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_{m3}$ (°C)
0	564±1	588±1	600±1	708±1	/
1	557±2	582±2	587±2	639±2	680±3
3	553±2	575±2	582±2	628±2	744±3
5	554±2	576±2	584±2	626±2	739±3
NTC pur	520±1	561±1	613±1	/	/

$T_i$ (°C) : dégradation initiale prise à 2% ;  $T_{10}$ (°C) : Dégradation prise à 10% de perte de masse ;

$T_{m1}$ (°C) : Température où le taux de perte est maximal (par la dérivée)

Tableau III. 9: Résultats des thermogravimétries sous air

On a tracé les dérivées associées aux courbes de dégradation des nanocomposites, du PEEK pur et des NTC (Figure III. 24.b) afin de mieux identifier les modes de dégradation des nanocomposites. On constate que la dégradation des NTC purs se réalise en une seule étape avec l'apparition d'un seul pic vers 615°C. La stabilité thermique des NTC Graphistrength® est plus faible que celle du PEEK pur. Ils se dégradent plus rapidement que la matrice pure avec un décalage en température d'environ 45°C. Le PEEK pur présente une dégradation en deux étapes à respectivement 600 et 708°C, qui ont été décrites dans le chapitre précédent. Les courbes de dégradation des nanocomposites sont intermédiaires entre celle du PEEK pur et celle des nanocharges. Les nanocomposites présentent trois pics de dégradation dont l'intensité évolue avec le taux en NTC. Un des pics correspond à la dégradation des NTC et les deux autres pics sont associés à la matrice PEEK. Cela montre qu'il n'y a aucune synergie ou affinité entre les NTC et la matrice PEEK. Dans notre cas, l'apport de NTC n'a aucun effet de renfort thermique sur la matrice. Les NTC accélèrent même la dégradation, car les nanocomposites présentent des températures de perte de masse inférieures à celles du PEEK pur. Une hypothèse peut être proposée pour expliquer ce phénomène. Les NTC fournis par la société Arkema sont purs à 90% en carbone, les 10% restant étant les résidus catalytiques. Ces métaux peuvent avoir un effet de catalyseur sur le phénomène de dégradation.

On peut constater à partir de la Figure III. 24.a qu'il reste 10% en masse de résidus après 900°C pour la courbe correspondant aux NTC. Les 10% pourraient correspondre aux métaux de catalyses pour la synthèse des NTC. Cependant, cette hypothèse n'a pas été vérifiée et demande un complément d'analyse.

### 3.2.7 Conclusion et discussion sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK

Les caractérisations par mesures électriques et rhéologiques ont toutes deux montré un phénomène de percolation dû à l'ajout des NTC dans la matrice PEEK. Ces seuils de percolation n'apparaissent pas au même taux de nanotubes de carbone. Cette différence est liée à la relation microstructures/propriétés des nanocomposites. Les seuils de percolation mécaniques et électriques obtenus pour les nanocomposites PEEK1000 et PEEK2000 sont rappelés Tableau III. 10. Les caractérisations électrique et mécanique des nanocomposites ont montré que les propriétés obtenues étaient dues aux interactions entre nanotubes de carbone dans la matrice polymère. La percolation rhéologique se traduit par une transition liquide/solide viscoélastique à partir d'une fraction massique critique en NTC déterminé par le modèle de Coss dégénéré avec la contrainte seuil. Cette transition de comportement

intervient lorsque le réseau de nanotubes de carbone est suffisamment établi pour empêcher les chaînes de polymère de relaxer (Figure III. 25). La percolation électrique se traduit, quant à elle, par la transition d'un comportement totalement isolant électriquement à un comportement de matériau conducteur. Elle est obtenue par l'incorporation d'une fraction massique critique de NTC dans le polymère déterminée par une loi puissance. Cela signifie qu'il s'est créé un chemin conducteur dans le matériau. Les films de nanocomposites ont montré une anisotropie dans la conductivité électrique avec la création d'un réseau percolant à 2 dimensions selon l'axe X.Y. Cela précise que la conductivité sur l'axe X.Y se fait par le contact entre NTC. En revanche, les mesures diélectriques en courant alternatif (SDD) ont montrés une conductivité par effet tunnel selon l'axe Z qui suivait une réponse diélectrique universelle (UDR) avec des valeurs de conductivités 1000 fois plus basse que selon l'axe X.Y. Cela signifie qu'une certaine distance sépare les nanotubes de carbone entre eux, mais que celle-ci est suffisamment petite pour qu'elle permette la conductivité par effet tunnel. Cette anisotropie est liée à la mise en œuvre par compression des nanocomposites.

	$\Phi_r$	$\Phi_e$	R <sup>2</sup>
Nanocomposites PEEK1000	0,5	0,6	0,96
Nanocomposites PEEK2000	0,9	0,8	0,99

*$\Phi_r$ : Percolation rhéologique,  $\Phi_e$ : Percolation électrique*

Tableau III. 10: Récapitulatif des seuils de percolation obtenus sur les nanocomposites

La percolation mécanique apparaît à une fraction en NTC plus faible que celle obtenue à la percolation électrique. L'étude de Bangarusam path [4] sur les nanocomposites PEEK /NTC va aussi dans ce sens.

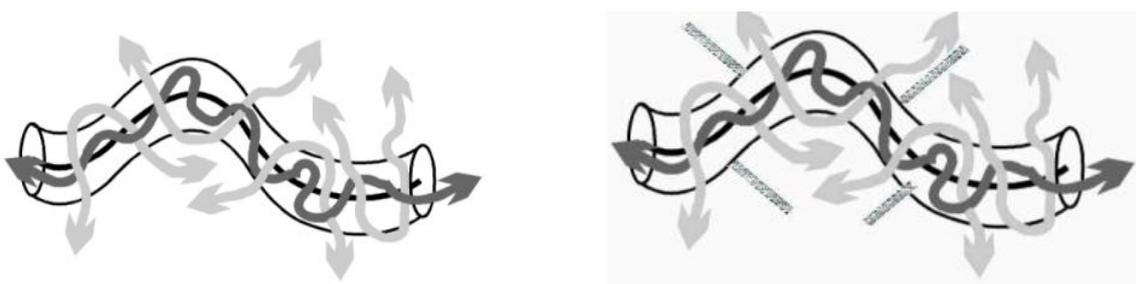


Figure III. 25: Représentation macromolécule et son tube de reptation a) macromolécule et son tube de reptation avec la présence de NTC limitant la mobilité des chaînes [27]

Les résultats de spectroscopie mécanique dynamique montrent une légère augmentation du module de conservation à l'état vitreux, mais aussi à l'état caoutchoutique du matériau avec l'augmentation du taux de NTC. On constate aussi une diminution des aires des pics de  $\tan \delta$ . Cela s'explique par une diminution de la mobilité des chaînes et, par conséquent, du phénomène de relaxation. Le phénomène de renfort mécanique est mis en évidence sur des plages de température bien précises. L'analyse de la stabilité thermique des nanocomposites a montré que les NTC utilisés dans cette étude favorisaient la dégradation. En effet, plus le taux en NTC est élevé, plus le début de perte de masse se produit tôt. La présence de résidus métalliques pourrait être la cause de cette dégradation prématurée. Une analyse des propriétés mécaniques à l'état solide a été réalisée sur les nanocomposites présentés ci-dessus. Les résultats sont présentés en annexe 2.

### *3.3 Influence des paramètres d'extrusion (vitesse de vis et débit d'alimentation) sur l'état de dispersion des NTC dans les nanocomposites*

Cette partie présente l'influence des paramètres d'extrusion (vitesse de vis, débit d'alimentation) sur l'état de dispersion des mélanges PEEK2000 chargés à 1 et 3% de NTC. Le profil de température ainsi que la géométrie des vis restent inchangés (décrits précédemment dans le Tableau III. 3). En sortie de filière, (après stabilisation des paramètres d'extrusion durant 10min) 100g de chaque mélange ont été prélevés à différentes vitesses: 100, 200, 300, 400 et 600  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ , avec un débit d'alimentation constant de  $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ . Cette étape a été répétée dans les mêmes conditions pour la variation des débits : 0,7-1-1,7 et 2,3 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ , pour une vitesse de rotation des vis constante de 200  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pour cette étude, les nanocomposites n'ont subi que le cycle d'extrusion. Ils n'ont en effet pas été injectés mais ont uniquement été récupérés en sortie de filière d'extrusion. Une fois étuvé à 140°C durant 4h, tous les échantillons ont ensuite été analysés par mesures rhéologiques en dynamique dans le régime viscoélastique linéaire et par mesure de conductivité électrique en courant direct pour la caractérisation de leur état de dispersion.

#### *3.3.1 Caractérisation de l'état de dispersion par analyse rhéologique*

Les mesures rhéologiques ont été réalisées en mode dynamique sur un ARES à déformation imposée décrit dans le chapitre II. La Figure III. 26 présente l'évolution des

viscosités complexes en fonction de la fréquence de sollicitation pour les nanocomposites chargés à 1% réalisés avec différents débits (a) et à différentes vitesses d'extrusion (b). Le comportement des nanocomposites est décrit par une loi de Cross dégénérée comme précédemment décrite dans la partie 3.2.2. Les paramètres du modèle sont rapportés dans le Tableau III. 11 et le Tableau III. 12.

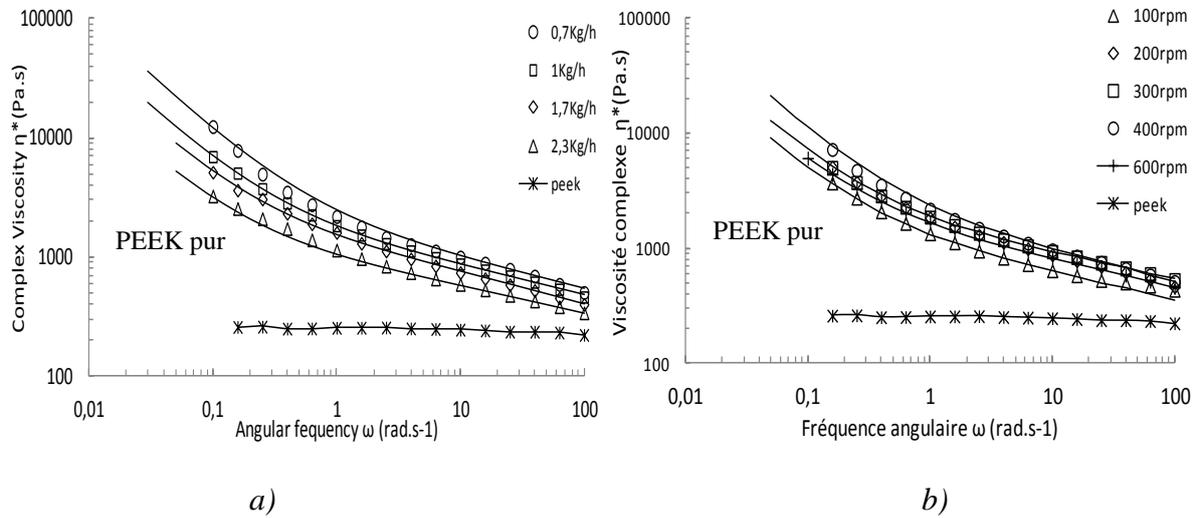


Figure III. 26: Comparaison des viscosités complexes du nanocomposite PEEK chargé à 1% de NTC extrudé à différents débits (vitesse de vis constante de 200rpm) (a) et à différentes vitesses de rotation de vis (débit constant de 1kg.h<sup>-1</sup>) (b)

Débit kg.h <sup>-1</sup>	$\sigma_0$ (Pa)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\tau$ (sec)	N
0,7	$1,00.10^{+3}$	$4,15.10^{+3}$	7,08	$2,89.10^{-1}$
1	$5,20.10^{+2}$	$3,49.10^{+3}$	4,94	$2,88.10^{-1}$
1,7	$3,61.10^{+2}$	$2,73.10^{+3}$	2,35	$3,23.10^{-1}$
2,3	$2,01.10^{+2}$	$2,11.10^{+3}$	3,70	$2,79.10^{-1}$

Tableau III. 11: Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Cross dégénérée du nanocomposite PEEK 1% pour la variation de débit. Vitesse de vis constante de 200tr.min<sup>-1</sup>

Vitesse (tr/min)	$\sigma_0$ (Pa)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\tau$ (sec)	N
100	$3,77.10^{+2}$	$2,10.10^{+3}$	2,0	$3,05.10^{-1}$
200	$5,20.10^{+2}$	$3,49.10^{+3}$	4,94	$2,88.10^{-1}$
300	$5,47.10^{+2}$	$3,14.10^{+3}$	2,74	$2,83.10^{-1}$
400	$9,37.10^{+2}$	$2,87.10^{+3}$	3,05	$3,32.10^{-1}$
600	$4,28.10^{+2}$	$3,79.10^{+3}$	1,38	

Tableau III. 12: Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Cross dégénérée du nanocomposite PEEK 1%*m* pour la variation de vitesse de vis. Débit constant de  $1\text{kg.h}^{-1}$

Dans le domaine de fréquence étudié, on constate que les paramètres d'extrusion (dans notre cas, la vitesse de vis et le débit d'alimentation) ont un impact sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK. Aux fréquences les plus élevées, les viscosités tendent toutes vers une même valeur. En revanche, on remarque des variations de la viscosité complexe avec les conditions opératoires aux basses fréquences de sollicitation ( $<10\text{rad.s}^{-1}$ ). En effet, la viscosité complexe augmente avec la vitesse de vis jusqu'à obtenir un optimum de sa valeur à  $400\text{tr.min}^{-1}$ , puis diminue à  $600\text{tr.min}^{-1}$ . On ne retrouve pas cet optimum en viscosité complexe avec la variation des débits (dans le domaine de débit sur lequel on a travaillé). En effet, la viscosité diminue de manière progressive avec l'augmentation du débit.

Le modèle de Cross dégénéré décrit parfaitement les changements de comportement des nanocomposites. La contrainte seuil à l'écoulement  $\sigma_0$  est un paramètre qui évolue considérablement avec les conditions opératoires ; elle est utilisée pour évaluer l'état de la dispersion des nanocomposites. La Figure III. 27 présente la variation de  $\sigma_0$  en fonction de la vitesse de rotation des vis ainsi qu'en fonction du débit. L'état de dispersion semble d'autant plus élevé que le débit d'alimentation est faible et que la vitesse de rotation des vis est élevée.

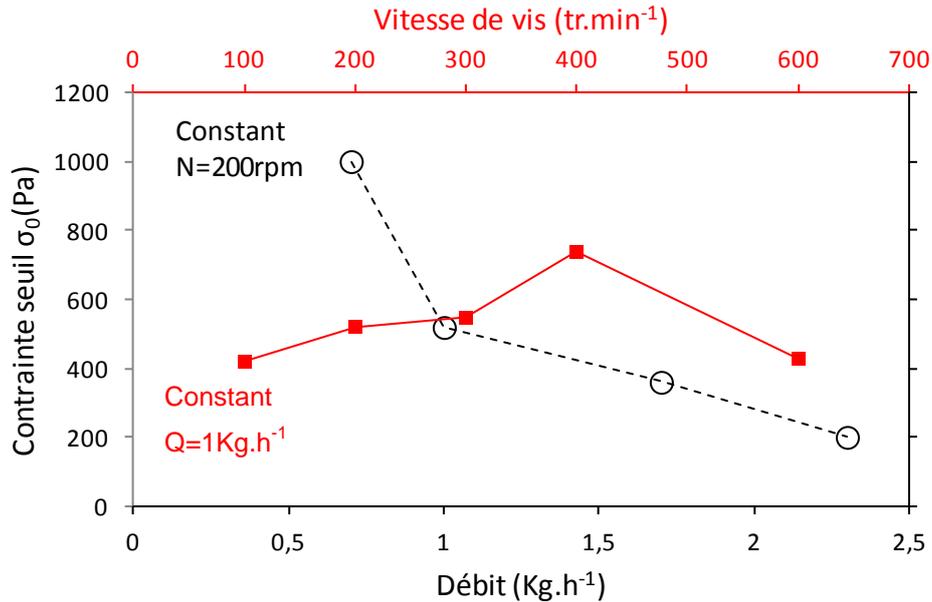


Figure III. 27 : Evolution de la contrainte seuil déterminée par la loi de Cross dégénérée en fonction des vitesses de vis ainsi que du débit pour le nanocomposite PEEK 1%*m*

La dispersion des NTC est d'autant meilleure que le débit d'extrusion est faible. On retrouve aussi cette variation de  $\sigma_0$  avec l'augmentation de la vitesse des vis jusqu'à obtenir un optimum en dispersion à  $400 \text{ tr.min}^{-1}$  avec une valeur de  $\sigma_0$  de  $937 \text{ Pa}$ . Après cette vitesse,  $\sigma_0$  chute de manière brusque jusqu'à une valeur de  $430 \text{ Pa}$  pour la vitesse de  $600 \text{ tr.min}^{-1}$ . Il est important de signaler que le débit d'alimentation semble affecter davantage l'état de dispersion que la vitesse de rotation des vis. En effet, entre le  $\sigma_0$  correspondant au débit le plus élevé et le  $\sigma_0$  correspondant au débit le plus faible, il y a une différence d'environ  $700 \text{ Pa}$  contre seulement  $300 \text{ Pa}$  pour l'écart des  $\sigma_0$  entre les vitesses. Nous avons réalisé ce travail dans les mêmes conditions opératoires sur les nanocomposites PEEK chargés à 3%*m* de NTC afin de vérifier la présence de cet optimum en dispersion avec les conditions opératoires de l'extrusion. La Figure III. 28 présente l'évolution des viscosités complexes en fonction de la fréquence pour les nanocomposites chargés à 3%*m* réalisés avec différents débits pour une vitesse de vis constante de  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  (a) et à différentes vitesses d'extrusion pour un débit constant de  $1 \text{ kg.h}^{-1}$  (b). La Figure III. 29 présente la variation de  $\sigma_0$  en fonction de la vitesse d'extrusion ainsi qu'en fonction du débit d'alimentation. Le comportement des nanocomposites PEEK/3%*m* est décrit par la même loi de Cross précédemment décrite. Les paramètres du modèle sont rapportés dans le Tableau III. 13 et le Tableau III. 14.

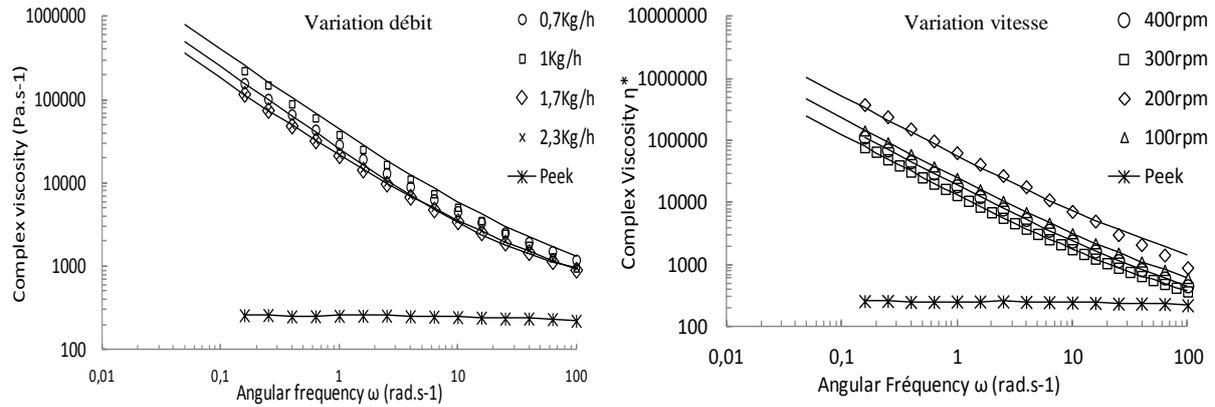


Figure III. 28: Comparaison des viscosités complexe du nanocomposites PEEK chargé à 3% de NTC extrudés à différents débits (vitesse de vis constante de 200rpm) et à différentes vitesses d'extrusion ( débit constant de  $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )

Débit $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$	$\sigma_0(\text{Pa})$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau(\text{sec})$	n
0,7	$4,20\cdot 10^{+4}$	$1,10\cdot 10^{+3}$	$6,28\cdot 10^{+1}$	$5,00\cdot 10^{-1}$
1	$4,21\cdot 10^{+4}$	$9,63\cdot 10^{+3}$	$2,89\cdot 10^{+1}$	$4,00\cdot 10^{-1}$
1,7	$2,49\cdot 10^{+4}$	$1,67\cdot 10^{+3}$	$5,71\cdot 10^{+1}$	$2,76\cdot 10^{-1}$
2,3	$1,72\cdot 10^{+4}$	$8,46\cdot 10^{+4}$	$4,47\cdot 10^{+1}$	$3,95\cdot 10^{-1}$

Tableau III. 13: Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Cross dégénérée du nanocomposite PEEK 3%. Vitesse de vis constante de  $200\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$

Vitesse (tr/min)	$\sigma_0(\text{Pa})$	$\eta_0(\text{Pa}\cdot\text{s})$	$\tau(\text{sec})$	n
100	$2,27\cdot 10^{+4}$	$4,80\cdot 10^{+4}$	$1,53\cdot 10^{+3}$	$4,03\cdot 10^{-1}$
150	$3,81\cdot 10^{+4}$	$9,63\cdot 10^{+3}$	289	$4,77\cdot 10^{-1}$
200	$5,20\cdot 10^{+4}$	$1,54\cdot 10^{+4}$	444	$4,55\cdot 10^{-1}$
300	$1,24\cdot 10^{+4}$	$1,70\cdot 10^{+3}$	543	$4,42\cdot 10^{-1}$
400	$1,75\cdot 10^{+4}$	$1,93\cdot 10^{+4}$	628	$3,81\cdot 10^{-1}$

Tableau III. 14: Paramètres de la viscosité modélisée par la loi de Cross dégénérée du nanocomposite PEEK 3% Débit constant de  $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$

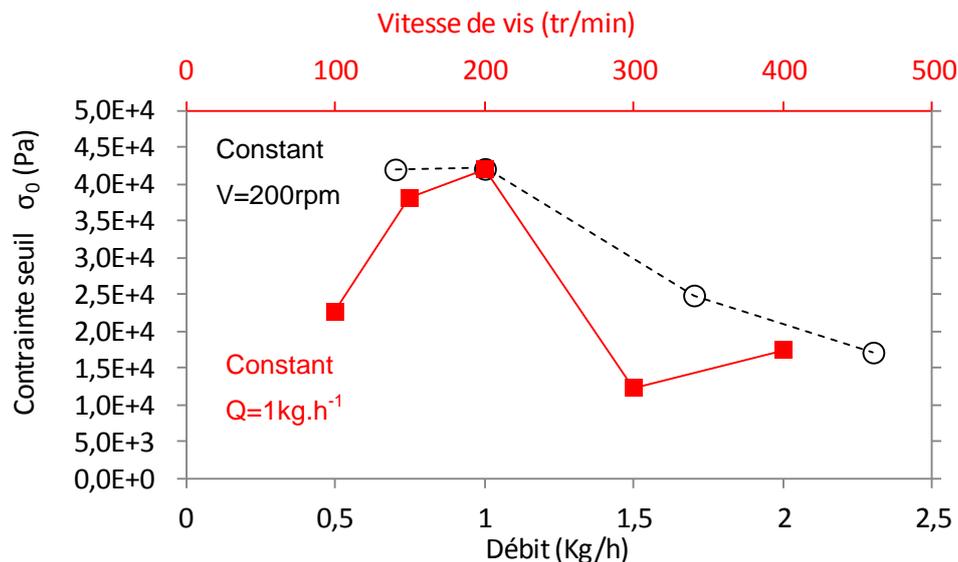


Figure III. 29: Evolution de la contrainte seuil déterminée par la loi de Cross dégénérée en fonction des vitesses de vis ainsi que du débit pour le nanocomposite PEEK 3% m

De la même manière que pour les nanocomposites PEEK/1% m, l'état de dispersion est d'autant meilleur que le débit d'alimentation est faible. On retrouve aussi un optimum de dispersion avec la vitesse de vis. En effet, l'état de dispersion s'améliore avec la vitesse de vis jusqu'à 200tr.min<sup>-1</sup> avec une valeur de  $\sigma_0$  de 5200Pa puis se dégrade de manière brutale avec les vitesses de vis de 300 et 400tr.min<sup>-1</sup> avec des valeurs de  $\sigma_0$  de respectivement 1240 et 1750Pa. On retrouve cet optimum de dispersion des NTC mais à une vitesse de vis plus faible que pour celle trouvée avec le nanocomposite PEEK/1% m. Le débit d'alimentation et la vitesse de la vis d'extrusion sont deux paramètres indépendants l'un de l'autre. On les représente souvent sous forme de rapport du débit sur la vitesse d'extrusion (Q/N) [11, 28] qui représente le taux de remplissage de l'extrudeuse. La Figure III. 30 présente l'évolution de la contrainte  $\sigma_0$  en fonction du rapport Q/N en faisant varier N, puis en faisant varier Q pour les nanocomposites PEEK/1% m et PEEK/3% m. On constate que le meilleur état de dispersion est obtenu pour les rapports Q/N les plus petits et cela est valable pour les deux pourcentages de nanotubes étudiés. Cependant, il y a un rapport de Q/N critique d'environ 0,0025 pour le PEEK/3% m et 0,0016 pour le PEEK/1% m, à ne pas dépasser. Cet optimum n'est constaté qu'avec la variation de la vitesse. Il aurait fallu travailler avec des débits encore plus faibles afin de pouvoir constater d'un éventuel optimum. Au-delà de ce rapport critique, les états de dispersion constatés par mesures rhéologiques et par mesures de conductivité sont inférieurs.

Cet appauvrissement de l'état de dispersion est affecté uniquement par la vitesse de rotation des vis.

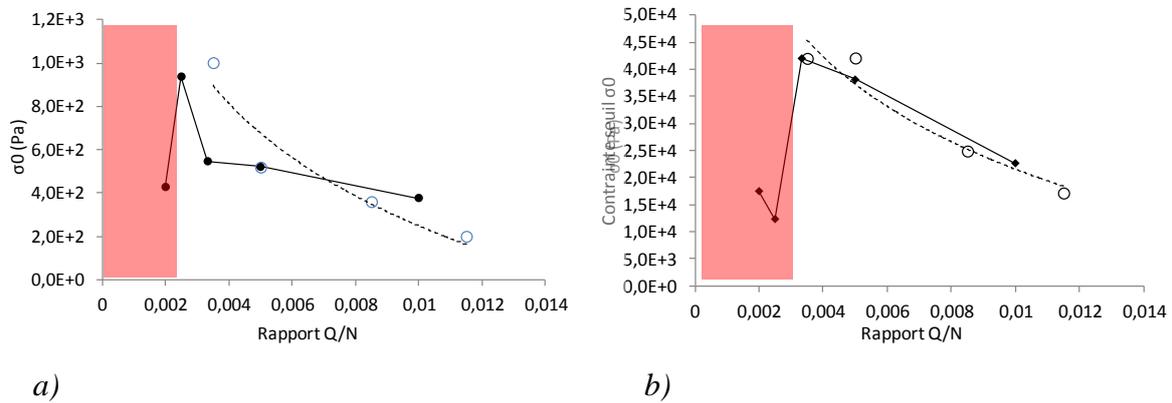


Figure III. 30: Evolution de la contrainte seuil  $\sigma_0$  en fonction du rapport  $Q/N$  (○ : Variation débit vitesse constante ● : Variation vitesse, débit constant) pour les nanocomposites PEEK/1%*m* (a) et PEEK/3%*m* (b)

Il est important de signaler qu'il est difficile d'obtenir le même état de dispersion avec des paramètres d'extrusion différents même si le rapport  $Q/N$  est le même, comme on peut le constater ici. Exemple sur le nanocomposites PEEK/1%*m* ;  $N=200\text{tr.min}^{-1}$  et  $Q=0,7\text{kg.h}^{-1}$  et  $N=300\text{tr.min}^{-1}$  et  $Q=1\text{kg.h}^{-1}$ . Le rapport  $Q/N$  des deux conditions est approximativement de 0,003 et pourtant les valeurs de  $\sigma_0$  obtenus sont respectivement de 1000Pa contre 547Pa. Le niveau de dispersion des deux mélanges est donc différent.

### 3.3.2 Caractérisation de l'état de dispersion par mesure de conductivité électrique

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées pour étudier l'influence des conditions opératoires d'extrusion sur l'état de dispersion des nanocomposites obtenus. En effet, on peut supposer que plus la conductivité électrique mesurée sera élevée, meilleur sera l'état de dispersion. Les mesures de conductivité ont été réalisées en courant direct par la méthode quatre fils à température ambiante sur des films pressés de 150 $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant la procédure décrits au chapitre II.

La Figure III. 31 montre la dépendance de la conductivité électrique en fonction des conditions d'extrusion (vitesses de vis et débits d'alimentation) pour les nanocomposites PEEK/1%*m* (a) et PEEK/3%*m* (b). On constate que la conductivité diminue avec

l'augmentation du débit. D'un autre coté, la conductivité augmente avec la vitesse de vis jusqu'à tendre vers un optimum de conductivité de  $0,45\text{S.m}^{-1}$  à  $400\text{tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/1%*m* et de  $8\text{S.m}^{-1}$  à  $200\text{tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/3%*m*. Après avoir passé cet optimum de conductivité, celle-ci chute brutalement avec l'augmentation de la vitesse de vis avec une valeur de conductivité de  $5\text{S.m}^{-1}$  à  $400\text{tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/3%*m* et  $0,18\text{S.m}^{-1}$  à  $600\text{tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/1%*m*.

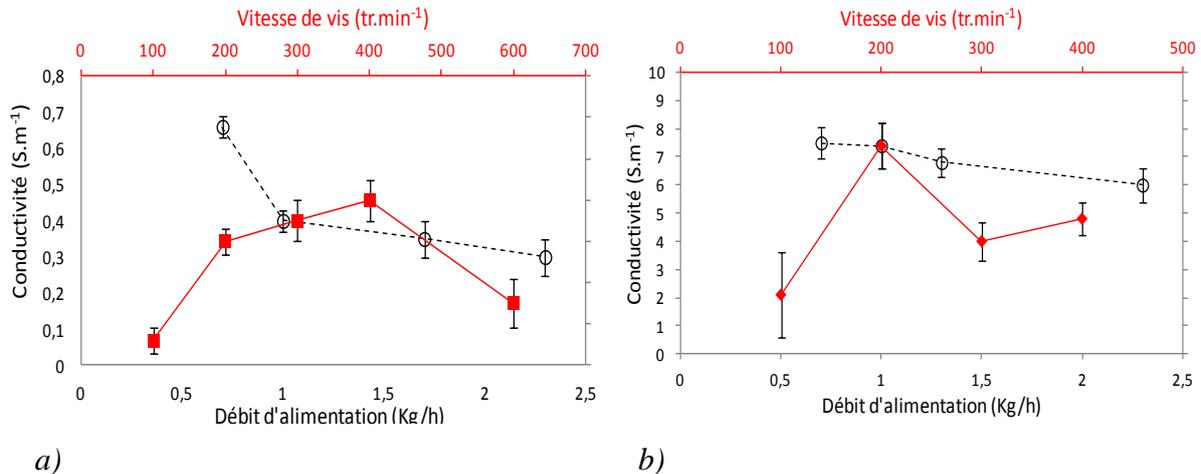


Figure III. 31: Evolution de la conductivité en fonction du débit d'alimentation (noir) et de la vitesse d'extrusion (rouge) pour les nanocomposites PEEK/1%*m*(a) et PEEK/3%*m*(b)

De la même manière que pour la caractérisation rhéologique, la Figure III. 32 représente l'évolution de la conductivité en fonction des rapports Q/N pour les nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK3%*m* en faisant varier Q et en faisant varier N.

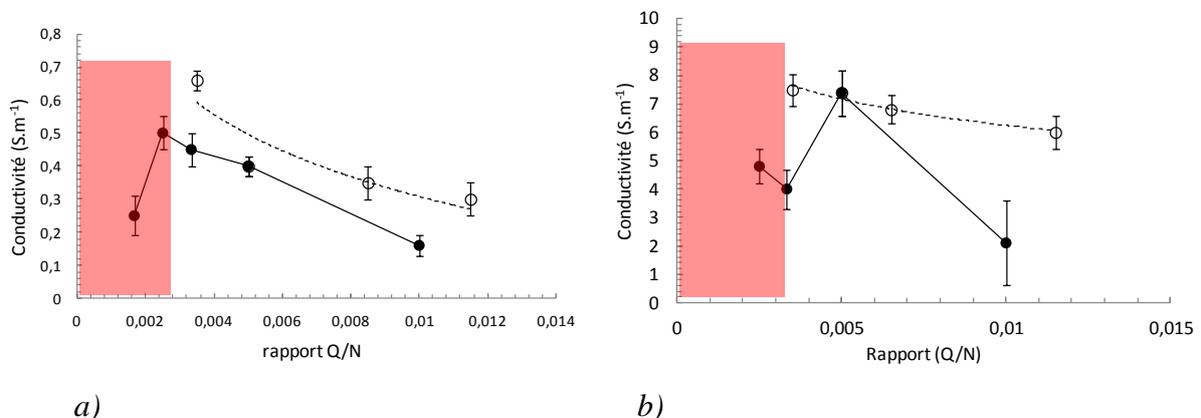


Figure III. 32: Evolution de la conductivité en fonction du rapport Q/N (O : Variation débit avec  $V= 200\text{tr.min}^{-1}$  ● : Variation vitesse avec  $Q=1\text{kg.h}^{-1}$ ) pour les nanocomposites PEEK/1%*m* (a) et PEEK/3%*m* (b)

Les conductivités les plus élevées sont obtenues pour les rapports de Q/N les plus faibles avec toujours cet optimum de rapport Q/N à ne pas dépasser de 0,003 pour le nanocomposite 3% et 0,0025 pour le nanocomposite PEEK/1%. De la même manière, il est très difficile de retrouver un niveau de conductivité équivalent en se basant uniquement sur le rapport Q/N. Des conditions d'extrusion différentes (avec un rapport Q/N équivalent) ne donneront pas le même état de dispersion.

### 3.3.3 Observation par spectroscopie RAMAN

Des mesures de spectroscopie RAMAN ont été réalisées sur les échantillons de PEEK/3%*m* pour mettre en évidence les différents états de dispersions obtenus avec les vitesses de rotation des vis. Ces mesures ont été réalisées au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) en collaboration avec W.Bacsa, V.Tishkova et P.Puech. Le spectromètre utilisé est un Xplora (Horiba) utilisant une longueur d'onde d'excitation de 785 nm. Les mesures ont été réalisées sur les mêmes films que ceux utilisés pour la mesure de conductivité sur des surfaces polies. La mesure de RAMAN a balayé les échantillons sur des surfaces respectivement de 40  $\mu\text{m}$  x 40  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  x 200  $\mu\text{m}$  and 400  $\mu\text{m}$  x 400  $\mu\text{m}$ , avec des pas de 1.6  $\mu\text{m}$ , 4.4  $\mu\text{m}$ , et 4.6  $\mu\text{m}$ . Chaque pic dans le spectre a été ajusté par une courbe de Lorentz, et chaque pic a permis de réaliser une cartographie. La Figure III. 33 présente un spectre du nanocomposite PEEK/3%*m*. Ce spectre met en évidence les deux bandes G et D des NTC. Le pic obtenu à 1144 $\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations des liaisons asymétriques C-O-C dans la matrice PEEK [29].

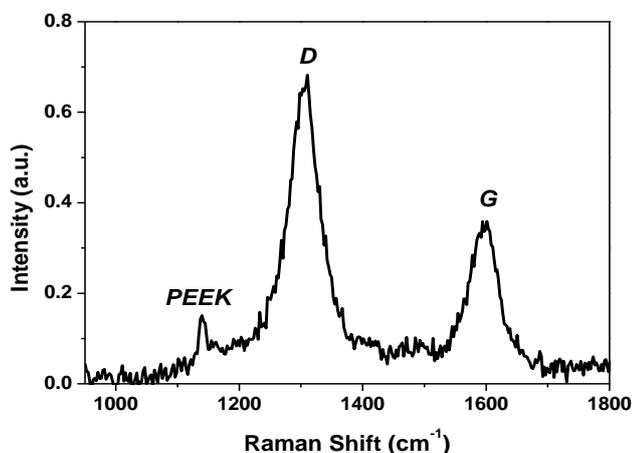
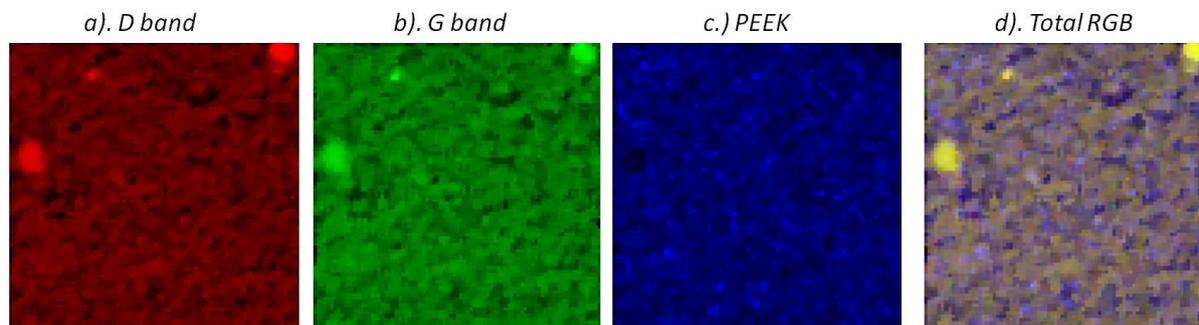


Figure III. 33: Spectre RAMAN obtenu pour le nanocomposite PEEK/3%*m*

Trois cartographies ont été réalisées en prenant pour base les intensités des bandes D et G, et celle de la bande correspondant au PEEK. La Figure III. 34 présente un exemple de cartographie pour chacune des bandes, auxquelles a été associée une couleur.



*Figure III. 34: Cartographie RAMAN avec les intensités a). Bandes D en rouge b). Bande G en vert c). Bandes spécifiques au PEEK en bleu, et d). Cartographie avec toutes les intensités de bandes*

Les parties noires correspondent aux intensités les plus faibles tandis que les parties les plus lumineuses correspondent aux intensités les plus élevées. Les données ont été présentées sous la forme de cartographie RGB (Figure III. 35), (La couleur rouge : R pour la bande D, verte : V pour la bande G et bleue : B pour la bande du PEEK) regroupant la totalité des trois cartographies. La combinaison des couleurs rouge et verte donne la couleur jaune, les parties jaunes de la cartographie correspondent aux agglomérats de nanotube de carbone, et les parties bleues sont attribuées à la matrice PEEK. Afin d'observer la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK, nous avons réalisé des cartographies sur plusieurs échelles allant de 40x40 à 400x400 $\mu\text{m}$ . La Figure III. 35 présente un récapitulatif de toutes les données obtenues avec le PEEK/3% $\text{m}$  aux différentes vitesses d'extrusion. Aux plus petites échelles 40x40 $\mu\text{m}$ , on constate des zones bien séparées d'agglomérats et de PEEK seul pour les vitesses de 100 et 400 $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  ce qui montre une faible distribution des charges. Aux échelles plus élevées (200x 200  $\mu\text{m}$ ), la distribution semble plus homogène avec une meilleure répartition des couleurs bleu et jaune. L'échelle la plus grande (400x400  $\mu\text{m}$ ) met en évidence de gros agglomérats qui ne pouvaient pas être observés aux échelles plus petites.

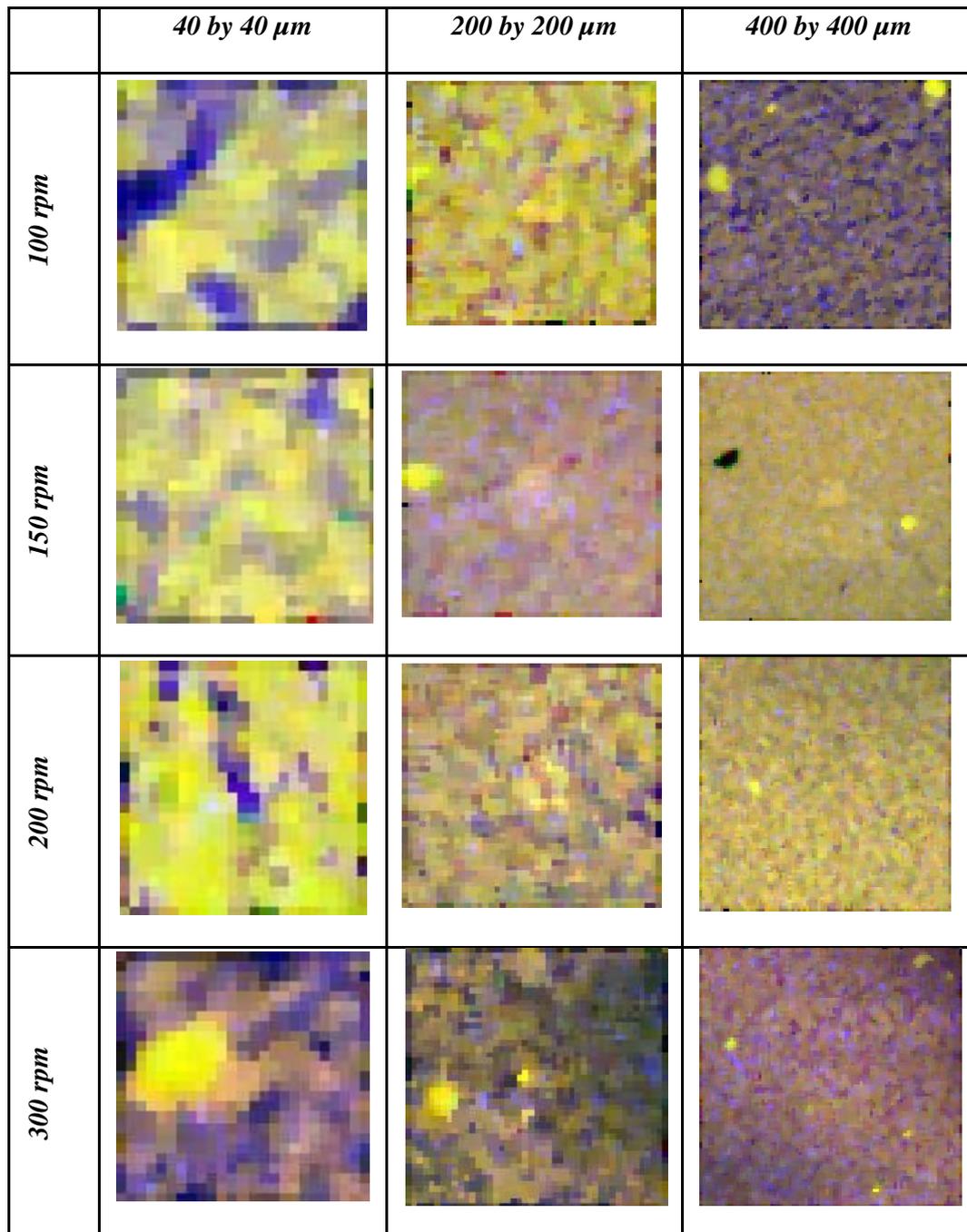


Figure III. 35: Imagerie RAMAN présentant la dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice PEEK présenté comme superposition d'images RVB. La Bande D band (rouge), et la bande G (vert) donne la couleur jaune, le PEEK est représenté en bleu.

L'état de dispersion des nanotubes de carbones dans la matrice PEEK a été calculé par le bruit relatif de la l'image  $2\sigma/\bar{I}$  où  $\sigma$  est le critère de déviation et  $\bar{I}$  est l'intensité moyenne des bandes G sur toute l'image [30]. Le minimum de bruit correspond à la meilleure distribution des NTC dans le PEEK. La Figure III. 36 présente le bruit relatif pour toutes les vitesses de vis et aux différentes échelles. Les trois échelles de cartographie montrent la même tendance avec un minimum de bruits obtenus pour un domaine de vitesses de vis compris entre 150 et 200tr.min<sup>-1</sup>. Cela signifie qu'on obtient une dispersion plus homogène des charges pour des vitesses de vis intermédiaires comparé aux vitesses de vis les plus rapides qui montrent l'état de dispersion le plus bas.

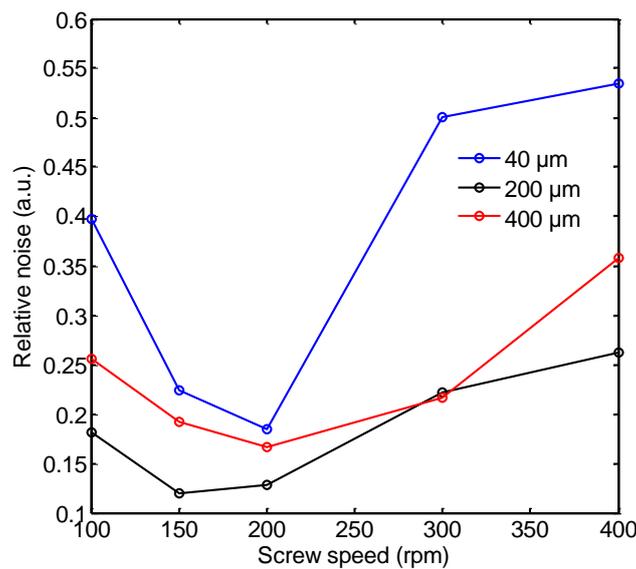


Figure III. 36: Bruit relatif  $2\sigma/\bar{I}$  pour les variations des bandes G avec la variation de vitesses. En bleu- 40 par 40 µm; en rouge 200 by 200 µm, et en noir 400 par 400 µm.

### 3.3.4 Conclusion et discussion sur l'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion

Ce paragraphe met en évidence l'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK sur les mélanges PEEK/1%<sub>m</sub> et PEEK/3%<sub>m</sub>. L'état de dispersion des NTC a été évalué par mesure spectromécanique et par mesure de conductivité quatre fils, qui sont deux mesures très sensibles à la structure du réseau de NTC. Les résultats de conductivités électrique et de spectromécanique ont montré les meilleurs états de dispersion pour les plus faibles débits, et des vitesses de vis élevées. Cet état de dispersion

dépend du rapport Q/ N. Plus le rapport Q/N est faible, plus l'état de dispersion observé est bon. Cependant, il a été trouvé des optimums de dispersion pour des vitesses d'extrusion intermédiaires. Ces vitesses d'extrusion optimales sont différentes selon le taux de NTC du mélange. On a trouvé une vitesse optimale de  $400 \text{ tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/1% m et de  $200 \text{ tr.min}^{-1}$  pour le nanocomposite PEEK/3% m. Au-delà de ces vitesses de vis, les propriétés électriques et mécaniques chutent de manière significative. Ces résultats ont été confirmés pour le nanocomposite PEEK/3% m par les cartographies de spectroscopie RAMAN qui ont montré un optimum de dispersion mesuré avec le bruit relatif entre 150 et  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ . Pour les vitesses de vis inférieures à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ , on suppose que la contrainte de cisaillement appliquée sur le matériau n'est pas suffisante pour désenchevêtrer les agrégats de NTC. Pour les vitesses de vis supérieures à  $200 \text{ tr.min}^{-1}$ , on constate que la dispersion des NTC se dégrade et les propriétés électriques du matériau diminuent. Cette étude a mis en évidence l'impact des paramètres d'extrusion sur la dispersion des NTC. Ces paramètres sont différents selon la concentration en NTC étudiée, la concentration en charge est donc un facteur à prendre en compte lors du choix des paramètres de mise en œuvre. La vitesse de vis ainsi que le débit d'alimentation influencent donc énormément la réponse à l'écoulement de la matière. Ce sont donc des facteurs à prendre en compte pour comprendre ce phénomène d'optimum de dispersion.

#### 3.4 Influence du débit d'alimentation et de la vitesse d'extrusion sur les paramètres d'écoulement

Ce paragraphe a pour objectif de montrer l'influence des paramètres opératoires d'extrusion (Température, temps de séjour, énergie mécanique) sur l'écoulement de la matière dans l'extrudeuse.

Ces paramètres d'écoulement sont ensuite reliés à l'état de dispersion des mélanges pour comprendre cet optimum de dispersion observé pour chacun des nanocomposites. Cette relation entre état de dispersion et paramètres d'écoulement permet la compréhension du phénomène de dispersion dans une extrudeuse bi-vis corotative. L'effet de la vitesse de rotation des vis ainsi que du débit d'alimentation sur différents paramètres a été étudié:

- la distribution des temps de séjour qui correspond au temps passé dans l'extrudeuse en fonction du débit d'alimentation et des vitesses de vis pour une masse donnée,
- l'énergie mécanique spécifique fournie aux mélanges durant l'extrusion,
- la température mesurée dans les zones de malaxage.

Tous ces paramètres d'écoulement nous renseignent sur le traitement subi par le matériau pendant l'extrusion.

#### *3.4.1 Influence de la vitesse d'extrusion et du débit d'alimentation sur la température matière*

La température matière a été mesurée par un thermocouple introduit jusqu'à la surface interne du fourreau de la zone 8 de l'extrudeuse (zone la plus cisailante). L'énergie mécanique spécifique est calculée à partir du couple machine mesuré par l'extrudeuse. Encore une fois, le profil de vis et de température sont restés constants pour ce travail et le tout est présenté Tableau III. 3.

La Figure III. 37 présente l'évolution de la température dans la zone 8 avec la vitesse de rotation, ainsi qu'avec le débit d'alimentation. Les températures présentées (symboles creux) sont associées aux nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m* qui ne présentaient pas de différence de température significative. On constate que la température évolue avec la vitesse de vis de près de 5°C entre 100 et 400tr.min<sup>-1</sup> par rapport à la consigne fixée à 385°C pour les nanocomposites et de seulement 1°C entre les mêmes vitesses pour le PEEK pur. La température évolue peu car le profil de températures utilisé est déjà très élevé (de plus de 20°C) par rapport à celui préconisé pour l'extrusion du PEEK pur. En effet, le PEEK pur à cette température est très fluide (comme on a pu le constater par la caractérisation rhéologique) et s'écoule très facilement, ce qui limite les échauffements dans le fourreau sous l'effet de la vitesse de cisaillement. Les nanocomposites ayant passé le seuil de percolation mécanique ont un comportement de solide viscoélastique, ce qui explique cet échauffement de la zone 8 avec l'augmentation de la vitesse des vis. En effet, les nanocomposites sont très visqueux, et s'écoulent difficilement, par conséquent la matière s'échauffe rapidement sous l'effet du cisaillement. On constaterait une élévation de la température plus significative avec la variation des vitesses de vis, si notre profil de température avait des consignes de températures plus basses. Cependant, cela n'est pas possible étant données les capacités de couple moteur de notre extrudeuse.

La température n'évolue pas, ou très peu, avec le débit d'alimentation. Cependant, le fait d'augmenter le débit d'alimentation a pour effet de diminuer l'énergie mécanique spécifique et aurait donc tendance à baisser les températures [31].

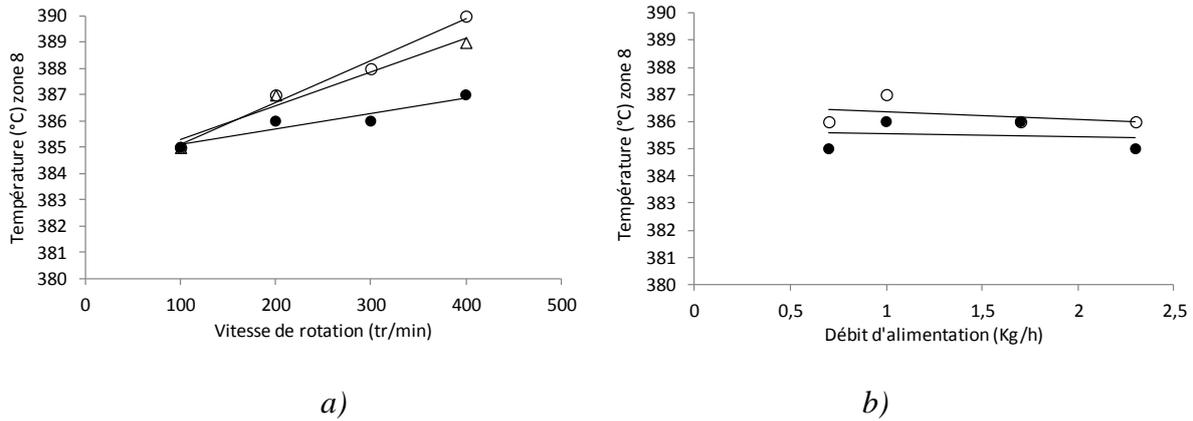


Figure III. 37 : Effet de la variation de vitesse de rotation (a) et de la variation de débit sur la température de la zone 8 pour le PEEK pur (●) et pour les nanocomposites PEEK/1% (Δ) et PEEK/3% (○)

### 3.4.2 Etude de l'Energie Mécanique Spécifique (EMS)

L'énergie mécanique spécifique a été évaluée afin de connaître l'influence des paramètres d'extrusion sur les énergies dissipées. Ces énergies mécaniques spécifiques sont responsables de l'augmentation de la température constatée dans les zones de cisaillement avec la variation du débit et de la vitesse de rotation des vis. Elles peuvent expliquer les états de dispersion obtenus avec les différentes conditions d'extrusion. L'énergie mécanique spécifique (EMS) correspond à la quantité d'énergie fournie au matériau durant l'extrusion, par unité de masse. Cette énergie a été calculée à partir de l'Equation III. 9.

$$EMS = \frac{\tau * N}{Qm}$$

$\tau$  est le couple machine [kJ],  $N$  la vitesse de rotation des vis [ $s^{-1}$ ], et  $Q_m$  le débit d'alimentation [ $kg.s^{-1}$ ]. Les valeurs de couple machine sont affichées en direct sur le tableau de commande de l'extrudeuse.

Equation III. 9: Calcul de l'énergie mécanique spécifique

La Figure III. 38 a, b et c présente l'évolution des EMS en fonction des débits et des vitesses de vis pour les PEEK pur et les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3%, ainsi

que les contraintes  $\sigma_0$  en fonction des EMS. On constate sur les graphiques (a) et (b) que l'énergie mécanique spécifique diminue avec l'augmentation du débit et suit l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, ce qui est attendu [32]. Le taux de charge influence aussi l'énergie mécanique. En effet, plus celui-ci est élevé et plus l'EMS est élevée. On remarque que l'EMS est principalement contrôlée par les vitesses de vis. La variation du débit comprise entre  $0,7\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  et  $2,3\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  ne montre pas une forte évolution de l'énergie qui est comprise entre 350 et  $100\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ . En revanche, la variation de la vitesse fait énormément évoluer l'énergie mécanique. Celle-ci augmente sa valeur d'un facteur 7-8 entre  $100\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $700\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$ .

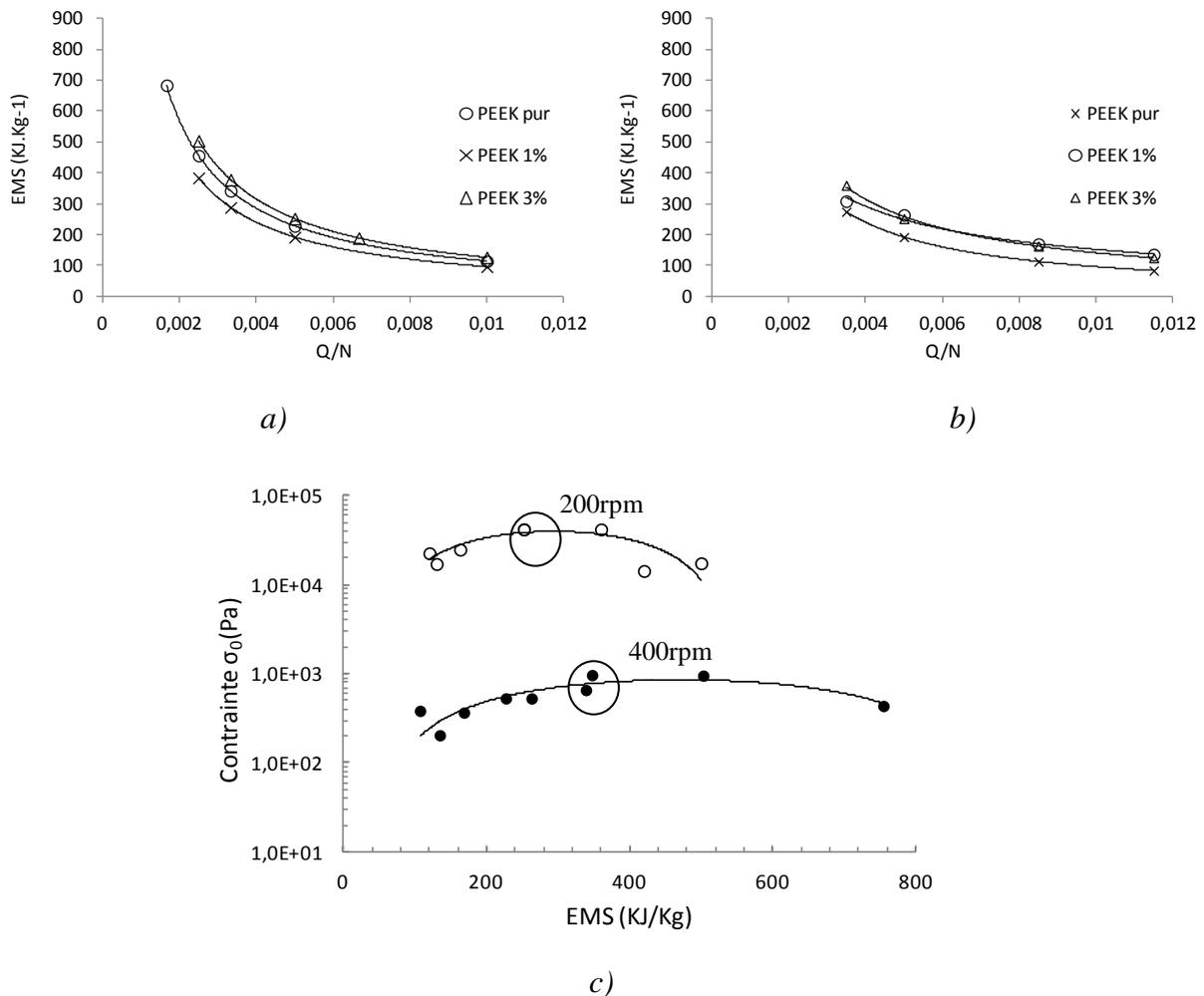


Figure III. 38: Evolution de l'énergie mécanique en fonction de la vitesse (a) et du débit (b) pour le PEEK pur et pour les nanocomposites PEEK/1% et 3% et évolution de la contrainte seuil en fonction de l'EMS pour les nanocomposites PEEK/3% (symboles vides) et PEEK/1% (symboles pleins) (c)

Sur la Figure III. 38 (c) on remarque que l'optimum de dispersion pour les deux concentrations de NTC se trouve pour des énergies mécaniques spécifiques intermédiaires mais différentes. Le PEEK/3%*m* montre un optimum de  $\sigma_0$  pour une énergie mécanique spécifique d'environ  $300\text{KJ.kg}^{-1}$  contre environ  $450\text{KJ.kg}^{-1}$  pour le nanocomposites PEEK/1%*m*.

### 3.4.3 Etude de la Distribution Temps de Séjour (DTS)

La Figure III. 39 présente les mesures de DTS (principe décrit chapitre II) des PEEK 2000, 1%*m* et 3%*m* en fonction de la variation des débits d'alimentation et des vitesses de rotation des vis. Nous nous sommes intéressés à la valeur de  $t_0$ , qui correspond au temps minimum passé dans l'extrudeuse, à celle de  $t_{\text{mean}}$ , qui correspond au temps moyen passé dans l'extrudeuse, ainsi qu'au  $t_{\text{mean(CSTR)}}$ , qui est lié à la distribution du traceur au cours de l'extrusion. Le signal détecté par la balance est normalisé de manière à obtenir la fonction  $E(t)$  dont l'intégrale est égale à  $1\text{s}^{-1}$ . Les courbes présentées ci-dessous ne sont pas normalisées. Cette technique de mesure a nécessité un travail de calibration et d'ajustement afin de valider ces résultats. Celui-ci est décrit dans l'annexe 3.

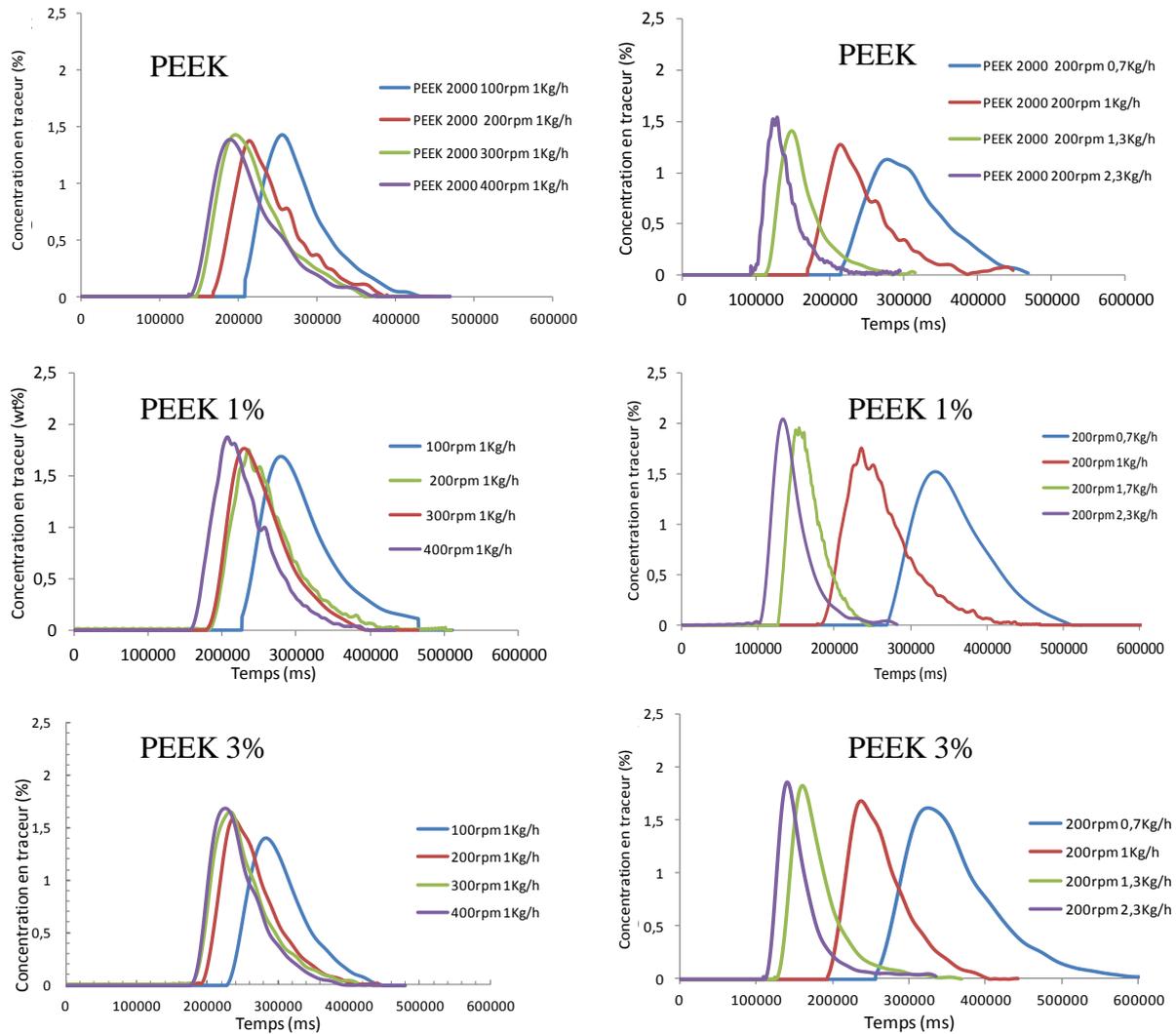


Figure III. 39: Courbes de DTS des nanocomposites PEEK pur, PEEK/1%*m*, PEEK/3%*m* en fonction de la vitesse et du débit d'alimentation

Les courbes ci-dessus ne nous permettent pas de déterminer directement et de manière précise les paramètres  $t_{mean(CSTR)}$  et  $t_0$ , nous pouvons seulement, à partir des données brutes, calculer la valeur de  $t_{mean}$  en calculant la moyenne pondérée des temps par rapport au signal mesuré. Celle-ci est présentée dans le Tableau III. 15 pour les variations de vitesses et le Tableau III. 16 pour les variations de débits.

Chapitre III : Réalisation des nanocomposites PEEK chargés en NTC par le procédé d'extrusion bivis

$t_{\text{mean}}$	100tr.min <sup>-1</sup>	200 tr.min <sup>-1</sup>	300 tr.min <sup>-1</sup>	400 tr.min <sup>-1</sup>
PEEK pur	252	217	196	190
PEEK1%m	288	238	229	209
PEEK3%m	280	239	227	220

Tableau III. 15: Temps moyen de séjour calculé avec la moyenne pondérée à partir des données expérimentales pour chaque vitesse de rotation des vis pour un débit de 1 Kg.h<sup>-1</sup>

$t_{\text{mean}}$	0,7 kg.h <sup>-1</sup>	1 kg.h <sup>-1</sup>	1,7 kg.h <sup>-1</sup>	2,3 kg.h <sup>-1</sup>
PEEK pur	283	217	150	121
PEEK1%m	321	239	157	135
PEEK3%m	326	229	159	135

Tableau III. 16: Temps moyen de séjour calculé avec la moyenne pondérée à partir des données expérimentales pour chaque débit pour une vitesse de 200 tr.min<sup>-1</sup>.

Sur le Tableau III. 15, on remarque que la variation de vitesses a très peu d'influence sur le temps moyen passé dans l'extrudeuse. En effet, il y a 60 secondes d'écart entre le temps moyen à 100rpm et celui à 400rpm. En revanche, les temps moyens (Tableau III. 16) évoluent de manière plus significative avec la variation des débits. On constate près de 170 secondes de différence entre le temps associé au débit le plus faible et celui associé au débit le plus élevé. On peut aussi constater que l'ajout de NTC semble influencer les temps de séjour moyens. Il y a environ 40 secondes d'écart entre le temps de séjour moyen du PEEK pur et celui des nanocomposites pour le plus faible débit. Cet écart diminue avec l'augmentation du débit. La variation des vitesses ne présente pas un tel écart entre le PEEK pur et les nanocomposites. Ce phénomène de retard du temps de séjour sur les nanocomposites n'est pas prévu. D'après B.Vergnes [32], le temps de séjour est indépendant de la viscosité. Il y a donc un autre paramètre qui influe sur les DTS, qui pourrait être la très forte élasticité de ces nanocomposites à l'état fondu. Le temps de séjour moyen dans une bi-vis peut être décrit par l'expression suivante [32] (Equation III. 10).

$$\bar{t} = \frac{a}{N} + \frac{b}{Q}$$

Equation III. 10: Estimation des temps de séjour moyen dans une extrudeuse bivis

Avec  $a$  qui correspond au temps de séjour dans les zones partiellement remplies (zones de convoyage) et  $b$  qui correspond au temps de séjour dans les zones totalement remplies (zone de malaxage avec élément restrictifs).  $a$  et  $b$  sont donc deux constantes dépendantes du profil de vis. A travers cette expression, on remarque que nos résultats sont inversement proportionnels à  $N$  et à  $Q$  (Figure III. 40). Cela nous permet de constater la cohérence des résultats et par conséquent de la mesure. A partir du profil de vis, nous pouvons désormais estimer le temps de séjour moyen, pour les polymères vierges, et les mélanges chargés. En effet une fois chargé, le taux de NTC influence peu le temps de résidence moyen des nanocomposites. Les équations des temps de séjour moyen sont décrites Equation III. 11.

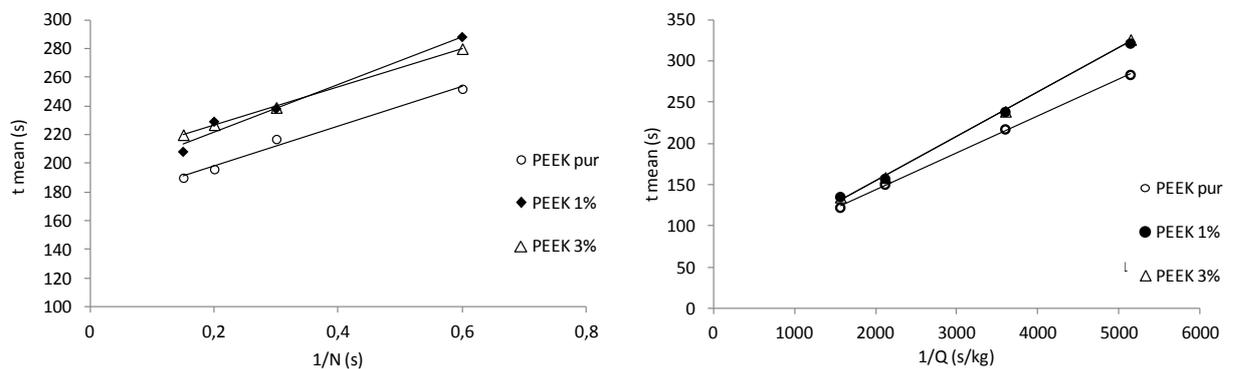


Figure III. 40: Evolution des temps de séjour moyen en fonction de  $1/N$  et  $1/Q$

$$\text{Pour le PEEK pur : } \bar{t} = \frac{148}{N} + \frac{0,043}{Q}$$

$$\text{Pour le PEEK/1\% m : } \bar{t} = \frac{135}{N} + \frac{0,055}{Q}$$

$$\text{Pour le PEEK/3\% m : } \bar{t} = \frac{128}{N} + \frac{0,053}{Q}$$

Equation III. 11: Estimation du temps de séjour moyens à partir du profil de vis utilisé dans l'étude avec  $N$  en  $s^{-1}$  et  $Q$  en  $kg.s^{-1}$

Pour un même profil de vis, on constate une légère différence des coefficients  $a$  et  $b$  avec l'ajout des NTC. Les lois de Vergnes sur l'estimation des temps de séjour moyens s'appliquent à nos nanocomposites.

### 3.3.4 Modélisation des courbes DTS :

Afin de déterminer les facteurs  $t_{\text{mean(CSTR)}}$ ,  $t_0$ ,  $t_{\text{mean}}$ , les courbes expérimentales de DTS, un modèle a été utilisé pour ajuster les courbes DTS expérimentales. Ce modèle considère le procédé d'extrusion comme une combinaison de deux types de réacteurs :

- CSTR (Continuous Stirred-Tank Reactor)
- PFR (Plug Flow Reactor)

Le modèle donne deux paramètres: le nombre de CSTRs qui représente le mieux le type de mélangeage de l'extrudeuse Labtech<sup>®</sup>, et le second qui est le temps moyen dans les N réacteurs (Equation III. 12 et Equation III. 13).

$$f(t) = \left(\frac{N}{\bar{t}}\right)^N \cdot t^{N-1} \cdot \frac{e^{\left(\frac{-Nt}{\bar{t}}\right)}}{(N-1)!}$$

*N est le nombre de réacteurs qui décrit le mélange dans l'extrudeuse bivis.*

*Equation III. 12: Réponse de la DTS pour N CSTR*

Afin d'ajuster au mieux les valeurs expérimentales de DTS, il est nécessaire d'inclure l'effet d'un PFR dans l'équation qui simule le retard de l'avancée de la matière dans l'extrudeuse.

$$f(t) = \left(\frac{N}{\bar{t}}\right)^N \cdot (t - t_0)^{N-1} \cdot \frac{e^{\left(\frac{-N(t-t_0)}{\bar{t}}\right)}}{(N-1)!} \cdot Y(t - t_0)$$

*N est le nombre de réacteurs,  $t_0$ , le temps initial de réponse, et  $\bar{t}$  est le temps moyen passé dans les N réacteurs.  $Y(t-t_0)$  est une fonction de Heaviside.*

*Equation III. 13: Réponse de la DTS pour N CSTR et 1PFR*

Le meilleur ajustement sur nos données expérimentales ont été obtenu pour 3 réacteurs CSTR quelque soit les conditions de mise en œuvre et les trois matériaux étudiés (Figure III. 41).

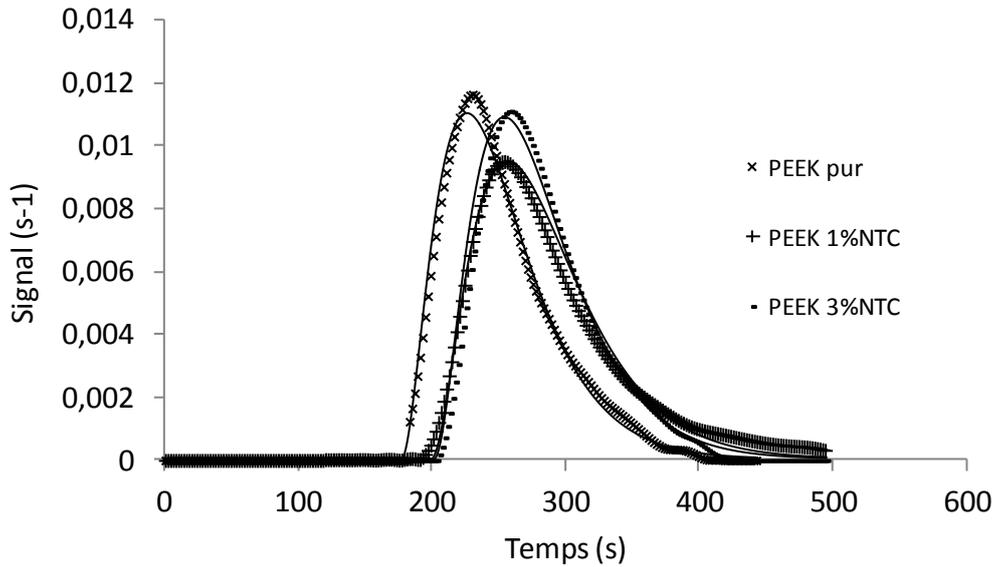


Figure III. 41: Courbes expérimentales ajustées avec le modèle pour le PEEK pur et les nanocomposites 1% et 3% vitesses de vis :  $100\text{tr.min}^{-1}$ , débit :  $1\text{kg.h}^{-1}$

Les Figure III. 42.a et b présentent l'évolution du temps de séjour minimum ( $t_0$ ) en fonction du débit à  $200\text{tr.min}^{-1}$  et en fonction de la vitesse de vis à  $1\text{kg.h}^{-1}$  calculé par le modèle présenté ci-dessus et ajusté avec les courbes expérimentales de DTS. On constate que le temps de séjour diminue lorsque la vitesse de rotation et le débit d'alimentation augmentent. On remarque également que les nanocomposites conduisent à des temps de séjours plus longs que le PEEK pur. Ensuite, il y a peu de différence entre les temps mesurés pour les PEEK/1% et PEEK/3% comme nous venons de la voir sur le temps moyen (figure III. 40).

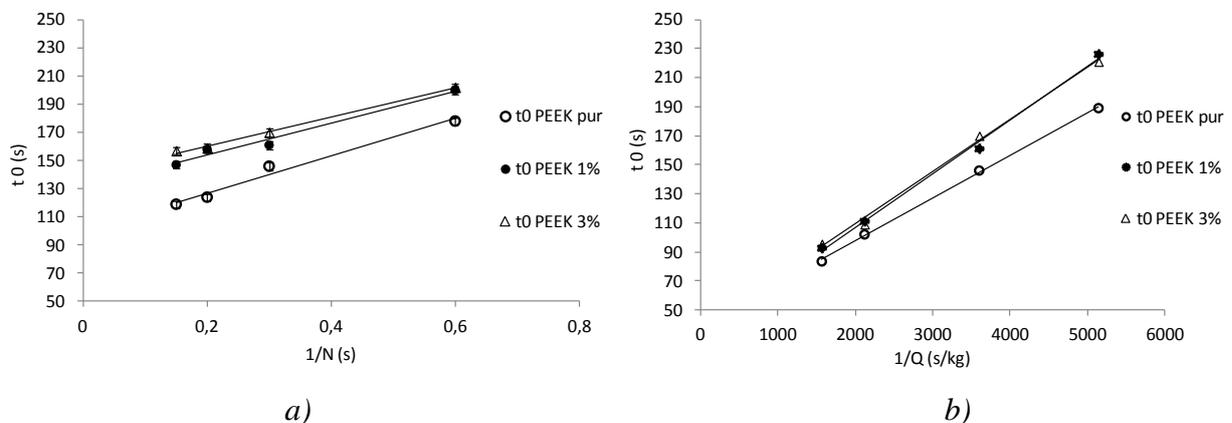


Figure III. 42: Evolution du temps de séjour minimum ( $t_0$ ) en fonction de la vitesse à  $1\text{kg.h}^{-1}$  (a) et du débit à  $200\text{tr.min}^{-1}$  (b)

La Figure III. 43 présente l'évolution des  $t_{\text{mean}(3\text{CSTR})}$  en fonction des conditions d'extrusions pour les nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m*, et le PEEK pur. Le  $t_{\text{mean}(3\text{CSTR})}$  est intéressant, car il nous donne une idée de la distribution moyenne du traceur à travers les trois mélangeurs en fonction des conditions d'extrusion. Plus cette distribution est large, plus le traceur a été distribué et dispersé. On suppose que la distribution des NTC suivra les mêmes tendances pour les mêmes conditions opératoires. On constate que la distribution augmente avec la diminution des débits. L'apport des NTC n'a aucun effet sur la distribution des temps avec la variation des débits. La variation de vitesse sur la distribution moyenne des temps n'influence pas le PEEK pur. En revanche, on remarque que la variation de vitesses influence les  $t_{\text{mean}}(3\text{CSTR})$  pour les mélanges chargés. En effet, la distribution des temps diminue avec la vitesse d'extrusion. En prenant pour référence le PEEK pur, la distribution des nanocomposites passe en dessous de celle du PEEK pur à 180  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le nanocomposite 3%*m* et 360  $\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le nanocomposites 1%*m*. Ces croisements des  $t_{\text{mean}}(3\text{CSTR})$  semblent correspondre aux vitesses optimales de dispersion trouvées dans le paragraphe précédent.

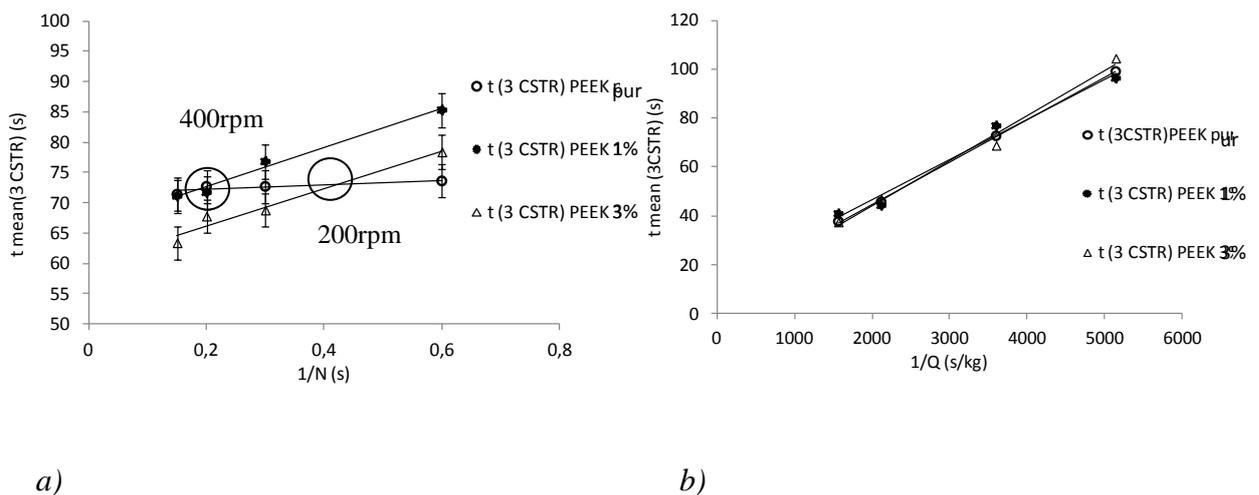


Figure III. 43: Evolution de  $t_{\text{mean}}(3\text{CSTR})$  en fonction de la vitesse à  $1\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$  (a) et du débit à  $200\text{tr}\cdot\text{min}^{-1}$  (b)

## Conclusion

---

Ce chapitre met en évidence l'influence des paramètres d'extrusion sur les paramètres d'écoulement du PEEK pur et des nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m*. Ce travail permet de relier l'état de dispersion constaté expérimentalement en conductivité, rhéologie et spectroscopie Raman, aux paramètres d'extrusion. Les paramètres d'écoulement étudiés sont : l'évolution de la température dans les zones de cisaillement avec la vitesse de vis ou du débit d'alimentation, ainsi que l'énergie mécanique spécifique dissipée pour désenchevêtrer les NTC. Nous avons également étudié la distribution des temps de séjour en fonction des conditions opératoires d'extrusion. Tous ces paramètres permettent d'interpréter les états de dispersion, ainsi que ces optimums de dispersion trouvés pour des vitesses de rotation intermédiaires. L'observation des températures de la zone 8 avec la variation de vitesse et du débit met en évidence une augmentation de la température avec l'augmentation de la vitesse de rotation, et ce phénomène est d'autant plus visible que le mélange est chargé en NTC. De la même manière, l'énergie mécanique est principalement commandée par les vitesses de vis. Plus celles-ci augmentent et plus l'énergie mécanique dissipée est élevée. Encore une fois, plus le nanocomposite est chargé en NTC, plus l'énergie dégagée est élevée. Ce résultat s'explique par le comportement de solide viscoélastique des nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m*, qui présentent des contraintes d'écoulement augmentant avec le taux de NTC. Les distributions de temps de séjour ont également été mesurées à l'aide d'un traceur magnétique. L'hypothèse que la distribution des NTC suit les mêmes tendances que la distribution du traceur injecté a été faite. Les DTS des PEEK chargés sont différentes de celles du PEEK pur. Cela signifie qu'un facteur autre que la viscosité influe sur les DTS. Les distributions du traceur sont principalement régies par le débit. Cependant, l'influence de la vitesse a montré des résultats intéressants sur les distributions des temps de séjour moyens. La distribution des temps de séjour moyens est plus grande pour les nanocomposites que pour le PEEK pur. Cela signifie que le traceur s'est mieux dispersé dans les nanocomposites que dans le PEEK pur. En effet, alors qu'on constate une totale indépendance de la distribution des temps de séjours moyens avec la vitesse de rotation des vis pour la matrice pure, on remarque que la distribution des nanocomposites est, elle, influencée par les vitesses de vis. Elle diminue avec la vitesse de vis jusqu'à devenir plus petite que celle du PEEK pur à respectivement 200tr.min<sup>-1</sup> pour le nanocomposite PEEK/3%*m* et 400tr.min<sup>-1</sup> pour le nanocomposite PEEK/1%*m*. Ce croisement correspond aux vitesses où l'on constate des optimums de dispersion. Cette étude mériterait un approfondissement par une étude Flow

Field-flow Fractionation 4F pour déterminer une distribution de tailles des NTC après leur passage dans l'extrudeuse. On connaît désormais les paramètres d'extrusion qui ont une influence sur la dispersion des NTC dans la matrice PEEK. Cela nous permet de travailler avec des concentrations en NTC dont la dispersion est maîtrisée. On se concentre désormais sur la mise en œuvre du composite hybride (nanocomposites PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone). Le prochain chapitre représente l'enjeu principal du projet INMAT : concevoir un matériau multifonction.

Références :

- [1] Liliane Bokobza. Multiwall carbon nanotube elastomeric composites. *Polymer*. 2007;48:4907–4920.
- [2] Prashantha K, Soulestin J, Lacrampe MF, Krawczak P, Dupin G, Claes M. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites: Assessment of rheological and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2009;69:1756–1763.
- [3] Pötschke P, Fornes TD, Paul DR. rheological behaviour of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*. 2002;43:3247-3255.
- [4] Bangarusam path DS, Ruckdäschel H, Altstädt V, Sandler JKW, Garray D, Shaffer MSP. Rheology and properties of melt-processed poly(ether ether ketone)/multi-wall carbon nanotube composites. *Polymer*. 2009;50:5803–5811.
- [5] Du F, Scogna RC, Zhou W, Brand S, Fischer JE, Winey KI. Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity. *Macromolecules*. 2004;37:9048-9055.
- [6] Kinloch IA, Roberts SA, Windle AH. A Rheological Study of Concentrated Aqueous Nanotube Dispersions. *Polymer* 2002;43:7483–7491.
- [7] Wagener R, Reisinger TJG. A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites. *Polymer*. 2003;44:7513-7518.
- [8] Lertwimolnun W, Vergnes B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer* 2005;46:3462-3471.
- [9] Yasuda K, Armstrong RC, Cohen RE. Shear Flow Properties of Concentrated Solutions of Linear and Star Branched Polystyrenes. *Rheol Acta*. 1981;20:163-178.
- [10] Cross MM, *Colloid. J. Science*. 1965;20(5):417-437.
- [11] Lertwimolnun MW. Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bi-vis. Thèse, Ecole des Mines de Paris, Spécialité «Sciences et Génie des Matériaux», 2006.
- [12] Charman M, Léonardi F, Dominguez S, Bissuel C, Derail C. Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a rubber matrix using an internal mixer: effects on rheological and electrical properties. 2011.
- [13] Díez-Pascual AM, Guan J, Simard B, A M, Gómez-Fatou. Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper. II- Mechanical properties, electrical and thermal conductivity. *Composites part A*. 2011.
- [14] Díez-Pascual AM, Naffakh M, González-Domínguez JM, Ansón A, Martínez-Rubi Y, Martínez MT, et al. High performance PEEK/carbon nanotube composites compatibilized with polysulfones-II. Mechanical and electrical properties. *Carbon*. 2010;48: 3500 – 3511.
- [15] Müller MT, Krause B, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of feeding conditions in twin-screw extrusion of PP/MWCNT composites on electrical and mechanical properties. *Composites Science and Technology*. 2011;71:Pages 1535-1542
- [16] Do I. Nanocomposites Nanotubes de Carbone/Elastomère : Propriétés Rhéologiques et Électriques. Thèse université de pau et des pays de l'Adour, 2007.
- [17] Barrau S, Demont P, Perez E, Peigney A, Laurent C, Lacabanne C. *Macromolecules*. 2003;36:9678-9680.
- [18] Degussa E. BL High Performance Polymers VESTAKEEP for Composites.
- [19] Mathilde Leboeuf. Influence des paramètres du procédé sur les propriétés électriques et rhéologiques des polyamides chargés de noir de carbone. Thèse Ecole des Mines de Paris, Sciences et Génie des Matériaux, 2007.

- [20] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Gomez MA, Marco C, Ellis G, Martínez MT, et al. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. *Carbon*. 2009;47:3079–3090.
- [21] Dyre JC, Maass P, Roling B, Sidebottom DL. Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. *Reports on progress in Physics*. 2009;72
- [22] Jonscher AK. Presentation and interpretation of dielectric data. *Thin Solid Films*. 1978;50:187–204.
- [23] Jepper CD, Schroder BT. Universality of ac conduction in disordered solids. *Reviews of Modern Physics*. 2000;72(3):873-892.
- [24] D. Sidebottom Understanding Ion Motion in Disordered Solids from Impedance Spectroscopy Scaling. *Reviews of Modern Physics*. 2009;81(3):999.
- [25] P. Sheng, E. K. Sichel, J I, Gittleman, . *Phys Rev Lett*. 1978;40:1197.
- [26] Ning Hua, Yoshifumi Karube, Masahiro Araic, Tomonori Watanabe, Cheng Yand e, Yuan Lia, et al. Investigation on sensitivity of a polymer/carbonnanotube composite strain sensor. *Carbon*. 2010;48(3):680-687.
- [27] Penu C. Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renfort de nanotubes de carbone: Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation. INPL, Génie des procédés et des produits, 2008.
- [28] Tara A, Berzin F, Tighzert L, Moughamir S. Mesure en ligne du comportement visqueux d'un amidon de blé en cours d'extrusion. Application à la cationisation Rhéologie. 2005;8:5-12.
- [29] Stuart BH. A Fourier transform Raman spectroscopy study of crystallisation behaviour of poly(ether ether ketone)/poly(ether sulphone) blends. *Spectrochimica Acta Part A*. 1997;Part A,(53):107-110.
- [30] Bellayer S, Gilman1 JW, Eidelman N, Bourbigot S, Flambard X, Fox4 DM, et al. Preparation of Homogeneously Dispersed Multiwalled Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites via Melt Extrusion Using Trialkyl Imidazolium Compatibilizer. *Advanced Functional Materials*. 2005;15(6):910–916.
- [31] Villmow T, Kretzschmar B, Pötschke P. Influence of screw configuration, residence time, and specific mechanical energy in twin-screw extrusion of polycaprolactone/multi-walled carbon nanotube composites *Composites Sciences and Technology*. 2010;70(14):2045-2055.
- [32] vergnes B, Chapet M. Procédés d'extrusion bivis. *Techniques de l'ingénieur AM 3 653*.

# Chapitre IV : Réalisation du composite hybride PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone par compression à chaud



## Sommaire

Introduction.....	193
4.1 Approche multi-physique .....	196
4.1.1 Etude de la dégradation des nanocomposites PEEK/NTC .....	196
4.1.1.1 Suivi cinétique .....	196
4.1.2 Etude des temps de diffusion des chaînes de polymères dans le PEEK, et les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% par rhéologie.....	201
4.1.3 Etude de la cristallisation des nanocomposites PEEK/NTC .....	203
4.1.3.1 Températures caractéristiques.....	203
4.1.3.2 Cinétique de cristallisation non isotherme des nanocomposites.....	205
4.2 Mise en œuvre du composite hybride (PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone) .....	207
4.2.1 Paramètres de mise en œuvre des composites.....	209
4.2.2 Mesure des taux de porosités .....	212
4.2.3 Imagerie M.E.B.....	215
4.3 Mesure de conductivité électrique des composites hybrides .....	217
4.3.1 Etude préliminaire de conductivité sur les nanocomposites: .....	217
4.3.1.1 Conductivité électrique selon la direction X.....	219
4.3.1.2 Evolution de la température avec la tension .....	222
4.3.1.3 Conductivité dans l'épaisseur Z.....	226
4.3.2 Conductivité électrique des stratifiés hybrides et comparaison avec les nanocomposites.....	229
4.4 Caractérisation mécanique statique des stratifiés hybrides .....	231
Conclusion.....	235



### *Introduction*

Ce chapitre se consacre à la réalisation du composite hybride (matrice PEEK chargée en nanotubes de carbone et renforcée en fibres de carbone) par la technique de compression à chaud. Il s'agit à la fois de coller les films de nanocomposites entre eux tout en imprégnant les fibres de carbone « sèches », par l'intermédiaire d'une presse à plateaux chauffants. La qualité de l'imprégnation et du collage sont commandées par cinq étapes qui vont régir les propriétés structurales finales du composite:

- fusion des matériaux ;
- mise en contact des deux surfaces ;
- « mouillage » des surfaces ;
- diffusion des macromolécules ;
- solidification des masses fondues.

Chacun de ces phénomènes a été décrit dans la thèse de C.Nicodeau [1]. La bonne interdiffusion à l'interface repose sur des critères cinétiques (mobilité des macromolécules pour se diffuser sous l'effet d'une pression) (Figure IV. 1). Le profil de températures, autour de l'interface, est défini par la conductivité thermique du matériau à coller. Les polymères ayant une mauvaise conductivité thermique (de l'ordre  $0,3\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), l'épaisseur du composite à mettre en œuvre est un paramètre important à prendre en compte. Cependant avec l'incorporation de nanotubes de carbone dans la matrice, on fait l'hypothèse que cette conductivité thermique devrait augmenter, étant donnée la très bonne conductivité thermique des NTC (de l'ordre de  $20\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )

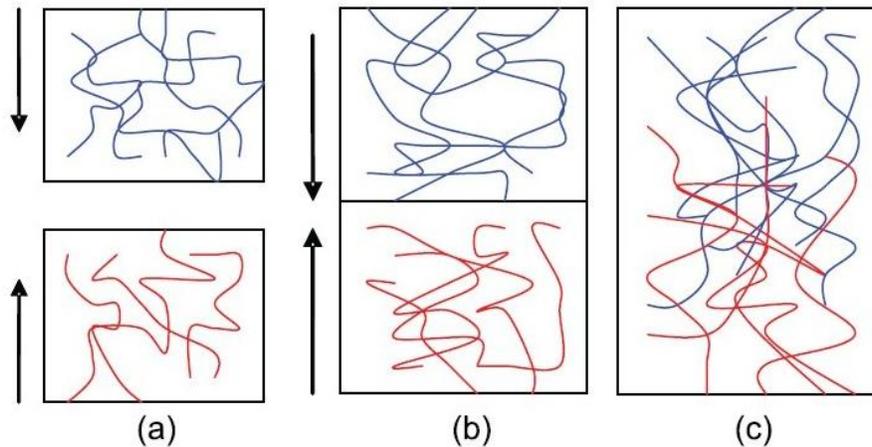


Figure IV. 1: Principe d'adhésion par interdiffusion des chaînes de polymère

L'interdiffusion des chaînes de polymères va être contrôlée principalement par les paramètres de mise en œuvre appliqués lors de la réalisation du composite hybride (température, temps et pression). Il est donc nécessaire de trouver un équilibre entre ces paramètres afin d'obtenir les meilleures imprégnations et consolidations possibles.

Le composite se met en œuvre au dessus de la température de fusion de la matrice PEEK (ce qui est la condition nécessaire pour obtenir une bonne et rapide interdiffusion des chaînes de polymères), il est donc nécessaire de prendre en compte le facteur de dégradation dans le processus de mise en œuvre. En effet, exposer la matrice à des températures de transformation sur une durée trop longue peut causer sa dégradation, ce qui endommagerait définitivement les propriétés structurales finales du composite. De la même manière, il est impératif de contrôler le phénomène de cristallisation lors de l'étape de refroidissement du composite. La bonne homogénéité du collage est aussi un facteur important sous peine d'avoir des porosités ou amorces de fissures.

Il sera par conséquent inévitable de coupler le processus de mise en œuvre à celui de la relaxation, de dégradation ainsi qu'à celui de la cristallisation. Au vu des résultats obtenus dans les chapitres précédents, on adopte une approche multi-physique pour permettre une conception optimale du composite. Il s'agit de définir une fenêtre de mise en œuvre en tenant compte de certains paramètres importants pour une bonne consolidation du composite hybride. Nous avons

utilisé un procédé de moulage par compression à chaud pour la réalisation des composites hybrides.

Le système de compression se compose d'un plateau inférieur et d'un plateau supérieur d'une surface de 25\*25cm<sup>2</sup>, tous deux régulés en température. Ce procédé permet de réaliser le composite en une seule étape. Le procédé de compression à chaud permet de jouer sur les trois variables évoquées précédemment (températures, pressions, et temps) afin d'observer leur influence sur le taux de porosité et la consolidation du composite. La température et la pression imposées influencent les temps et la qualité de l'interdiffusion :

- la pression va influencer sur l'interdiffusion des chaînes de polymère sur toute la surface concernée , et donc permettre l'imprégnation, ainsi que le contrôle du taux de porosité .

- le programme de variation des températures des plateaux chauffants va permettre d'atteindre les températures idéales pour l'interdiffusion des chaînes de polymères mais aussi assurer une bonne cicatrisation lors du refroidissement par la régulation de la rampe de température au cours du refroidissement. Ces trois paramètres couplés (temps, température, pression) vont interagir sur la bonne consolidation du matériau (Figure IV. 2).

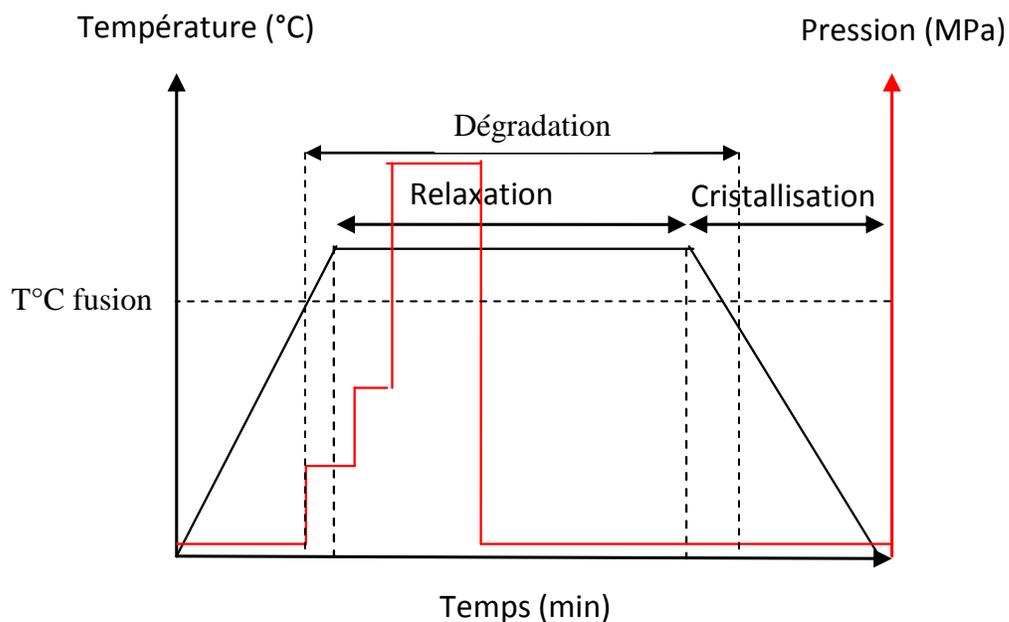


Figure IV. 2: Schéma de l'approche multi-physique couplée avec la mise en œuvre du composite par le procédé de soudage par compression à chaud

#### 4.1 *Approche multi-physique*

##### 4.1.1 *Etude de la dégradation des nanocomposites PEEK/NTC*

Pour la mise en forme d'un matériau composite, il est nécessaire de soumettre la matrice à des températures supérieures à sa température de fusion pendant le temps permettant l'imprégnation optimale dans les renforts. Lorsque le composite est exposé longtemps à des températures élevées, un phénomène de dégradation peut apparaître, ayant pour conséquence la perte de certaines propriétés (mécaniques, adhésion, temps de relaxation...). Connaitre les limites de temps jusqu'auxquelles le polymère peut-être soumis à une température élevée est donc un aspect important lors de la mise en œuvre, aspect que l'étude de la cinétique de dégradation va permettre de quantifier. On se concentre sur le PEEK 2000 et sur les nanocomposites PEEK/0,5%, PEEK/1%, et PEEK/2%. La cinétique de dégradation est évaluée à partir de l'évolution des modules de conservation  $G'$  et de perte  $G''$  du matériau au cours du temps (principe décrit dans le chapitre II).

##### 4.1.1.1 Suivi cinétique

Chaque échantillon est soumis à un suivi cinétique à différentes températures : 360°C, 370°C, 380°C, 390°C et 400°C et pour une fréquence d'oscillation de 100 rad.s<sup>-1</sup> (Figure IV. 3). On note que le comportement de chaque échantillon est initialement celui d'un liquide viscoélastique. Ainsi, on n'y trouvera pas le nanocomposite PEEK 3%, qui a un comportement de solide viscoélastique à la fréquence de 100rad.s<sup>-1</sup>. Il est important de noter que les modules de conservation à t=0 n'ont pas des valeurs cohérentes, étant donné que le matériau commence à se dégrader avant le lancement de la mesure.

Au bout d'un certain temps d'exposition à la température, on observe une augmentation brutale des modules (augmentation plus accentuée pour le module de conservation) jusqu'à observer un croisement des modules. Ce point d'intersection correspond à la transition liquide-solide viscoélastique, et le temps correspondant est défini comme le temps de dégradation ( $t_d$ ) des matériaux.

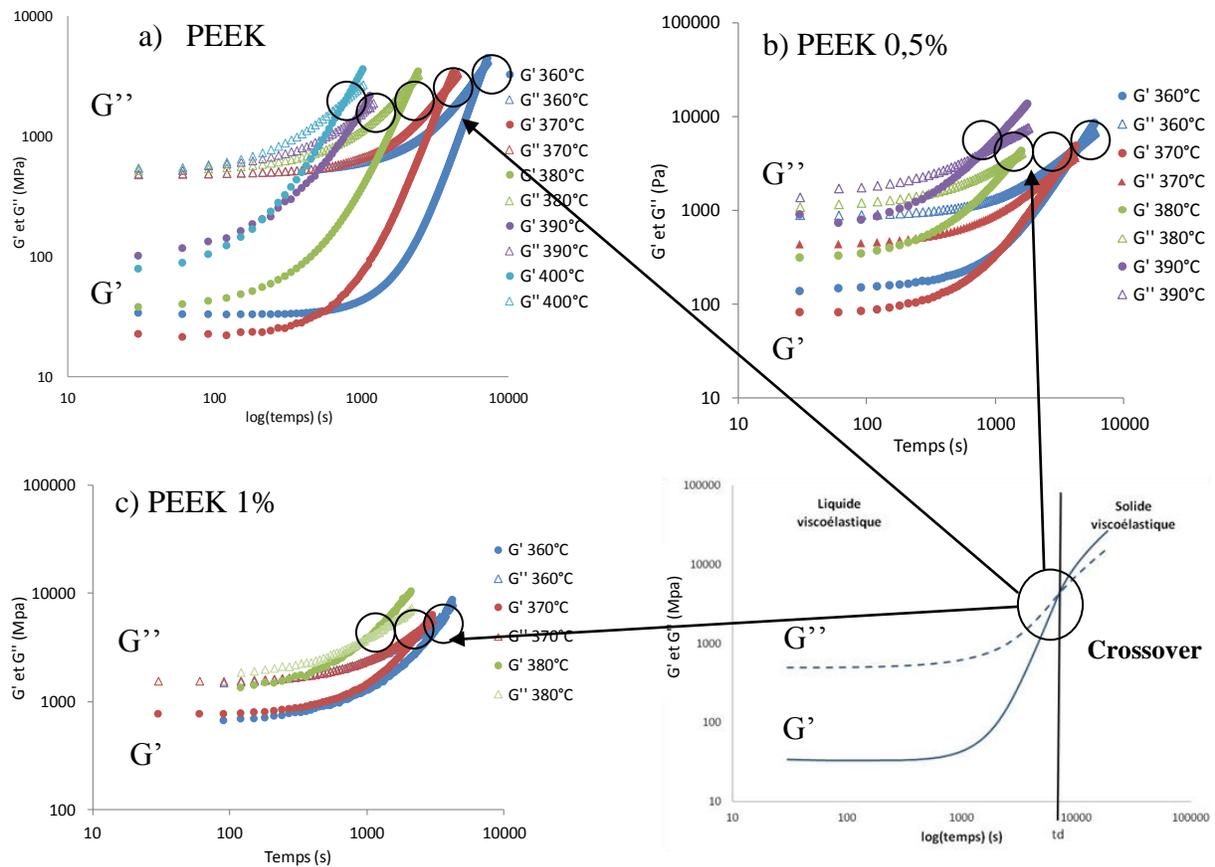


Figure IV. 3: Cinétique de dégradation des échantillons de PEEK 2000 pur (a), du PEEK/0,5% (b), et du PEEK/1% (c) à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$  pour différentes températures.

Le Tableau IV. 1 récapitule les temps de dégradation en minutes obtenus pour les nanocomposites sollicités à  $100 \text{ rad.s}^{-1}$ . La Figure IV. 4 présente la variation des temps de dégradation pour les différents matériaux, en fonction de la température. Les incertitudes sont estimées, comme précédemment, à  $\Delta t_d=5 \text{ min}$ .

T(°C)	t <sub>d</sub> (PEEK pur)	t <sub>d</sub> (PEEK 0,5%)	t <sub>d</sub> (PEEK 1%)	t <sub>d</sub> (PEEK 2%)
360	140±5	135±5	113±5	80±5
375	75±5	60±5	50±5	35±5
390	50±5	30±5	20±5	15±5
405	25±5	15±5	10±5	5±5

Tableau IV. 1: Temps de dégradation (min) pour  $\omega=100\text{rad.s}^{-1}$  pour :  
le PEEK pur, PEEK/0,5%, PEEK/1% et PEEK/2%

Les temps de dégradation constatés diminuent lorsque la température augmente. On remarque également que les nanocomposites ont des temps de dégradation  $t_d$  plus courts que ceux constatés pour le PEEK 2000 pur à des températures équivalentes.

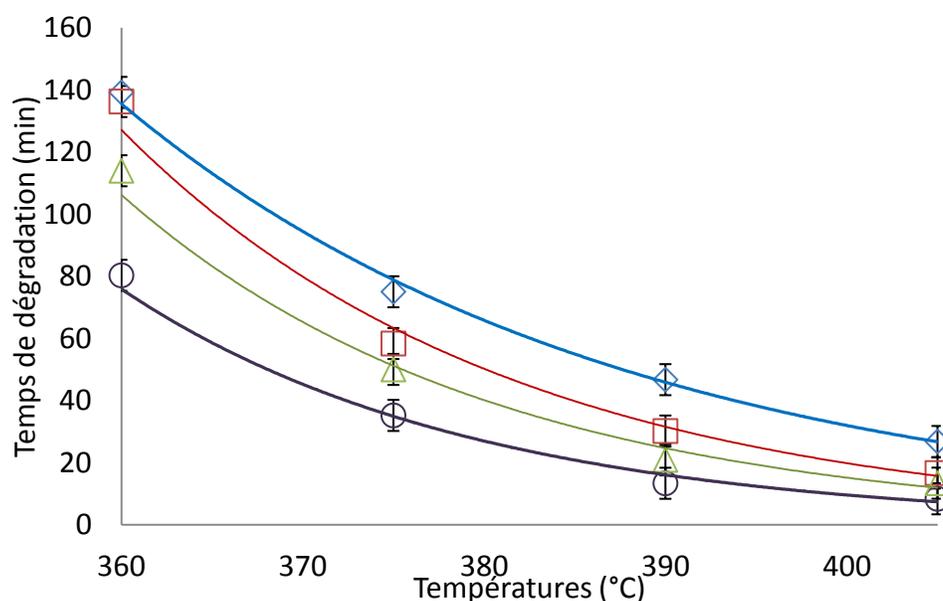


Figure IV. 4: Temps de dégradation (min) en fonction de la température pour une fréquence de  $\omega=100 \text{ rad.s}^{-1}$  ;  $\diamond$  : PEEK pur,  $\square$  : PEEK/0.5%NTC,  $\Delta$  : PEEK/1%NTC,  $\circ$  : PEEK/2%NTC

On constate que les temps de dégradation évoluent de manière exponentielle avec la température. Le temps de dégradation relevé pour chaque échantillon semble suivre la loi d'Arrhenius de la forme (Equation IV. 1):

$$\ln\left(\frac{t_d}{t_{ref}}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$$

$T_0 = 633K$  et  $t_{ref}$ : temps de dégradation pour  $T_0$ ,  $R = 8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ,  $E_a$  l'énergie d'activation en  $J.mol^{-1}$

Equation IV. 1 : Loi d'Arrhenius associée au processus de dégradation

Le tracé  $\ln\left(\frac{t_d}{t_{ref}}\right)$  en fonction de  $\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)$  est présenté Figure IV. 5.

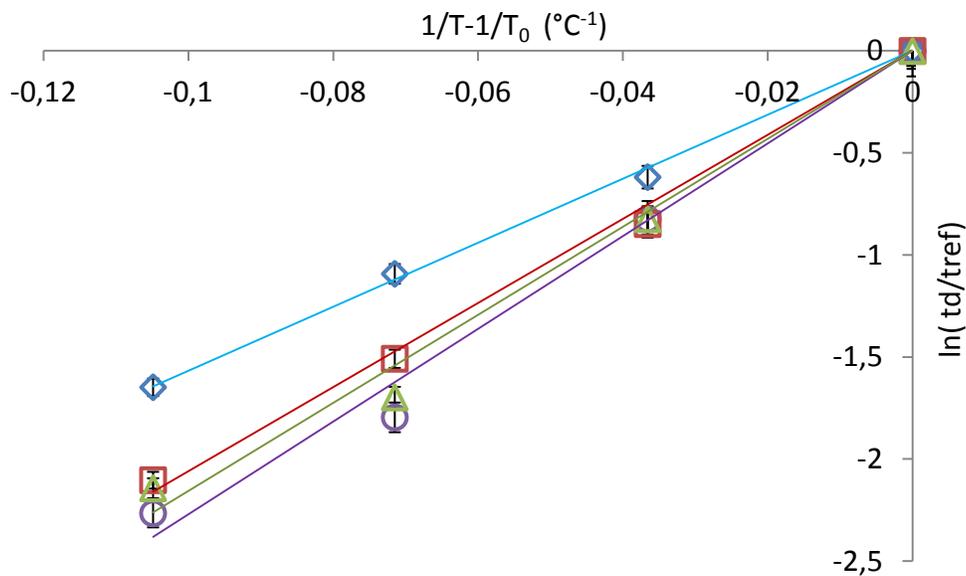


Figure IV. 5 :  $\ln(td/tref)$  en fonction  $(1/T-1/T_0)$  ;  $\diamond$  : PEEK pur,  $\square$  : PEEK\_0.5%NTC,  $\Delta$  : PEEK\_1%NTC,  $\circ$  : PEEK\_2%NTC

Les temps de dégradation obtenus pour le PEEK pur et les nanocomposites sont en bon accord avec la loi d'Arrhenius pour la fréquence de  $100rad.s^{-1}$ . Les énergies d'activation des différents échantillons sont présentées (Tableau IV. 2).

	PEEK 2000	PEEK 0,5%	PEEK 1%	PEEK 2%
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	130±10	170±15	180±20	190±20

Tableau IV. 2: Energies d'activation de la cinétique de dégradation du PEEK 2000, PEEK/0,5%, PEEK 1% et PEEK/2% pour  $\omega=100\text{rad.s}^{-1}$

Les énergies d'activation des nanocomposites sont supérieures à celle mesurées sur le PEEK pur. Cela signifie que les nanocomposites sont très sensibles à l'élévation de température. La cinétique de dégradation est également très sensible à la variation de température.

## Conclusion

Pour l'étude de la dégradation thermique, nous avons choisi comme critère l'apparition du croisement du module de conservation avec le module de perte, qui correspond à un changement de comportement rhéologique (de liquide viscoélastique à solide viscoélastique). Ce changement correspond à une dégradation par association des chaînes de polymères qui créent un réseau. Cependant cette étude ne peut pas être réalisée sur les nanocomposites dont le comportement rhéologique est déjà un solide viscoélastique, ce qui est le cas des nanocomposites les plus chargés.

L'étude de la dégradation des nanocomposites PEEK/0,5%NTC, PEEK/1%NTC et PEEK/2%NTC a néanmoins mis en évidence des temps de dégradation inférieurs aux temps de dégradation constatés pour le PEEK pur. L'ajout des NTC dans la matrice de PEEK favorise dans notre cas la dégradation mécanique. Cela peut s'expliquer par différents paramètres :

- la présence des NTC donne au matériau une meilleure conductivité thermique, améliorant la propagation de la chaleur à travers le matériau. La dégradation n'est plus confinée en surface mais dans tout le volume de l'échantillon ;
- le second paramètre est la présence de métaux de catalyse (10% résiduels) (évoqué dans le chapitre II) dans les NTC qui n'ont pas été éliminés lors de leur synthèse. Ces métaux pourraient également favoriser la dégradation par oxydation du PEEK. Cependant, ce paramètre n'a pas été vérifié et demanderait un complément d'analyse.

Au vu des résultats de dégradation, on se concentre désormais sur la température de 380°C qui sera la température maximale de mise en œuvre. Au-delà de cette température, les temps de dégradation constatés sont trop courts pour permettre toute manipulation.

#### 4.1.2 *Etude des temps de diffusion des chaînes de polymères dans le PEEK, et les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% par rhéologie*

Les analyses spectromécaniques réalisées sur le PEEK2000 et le PEEK1000 à l'état fondu sous atmosphère inerte ont permis de déterminer par la loi de Carreau Yasuda les temps de relaxation du PEEK1000 et 2000. Ces temps de relaxation sont inférieurs à la seconde pour une température proche de la température de fusion du PEEK. Cependant, le comportement solide viscoélastique des nanocomposites PEEK/NTC ne permet pas l'utilisation de cette même loi. En conséquence, des expériences de relaxation de contraintes à une température de 380°C ont été réalisées pour déterminer ces temps liés à la diffusion des chaînes de polymère des nanocomposites. Sous un champ de déformation, un matériau viscoélastique emmagasine de l'énergie qu'il dissipe durant le temps de relaxation  $\tau$  sous forme visqueuse. La fonction de relaxation  $G(t)$  pour un matériau viscoélastique est décrite dans l'Equation IV. 2. Elle décrit la réponse du matériau en fonction du temps après avoir subi une déformation instantanée  $\gamma_0$  à l'instant  $t_0$ .

$$\sigma(t) = G(t) * \gamma_0$$

*Equation IV. 2: Fonction de relaxation*

Les tests ont été réalisés sous air pour être dans la configuration la plus proche de celle rencontrée lors de la mise en œuvre des composites. L'enjeu ici est de connaître les temps de relaxation et l'influence des NTC sur ces temps. Le module de relaxation relatif  $G(t)/G_0$  ( $G_0$  défini comme le module de relaxation à  $t=0$ ) en fonction du temps à une température de 380°C pour le PEEK2000, le PEEK 1% et le PEEK 3% est présenté Figure IV. 6. On remarque que le module relatif ne revient pas à sa valeur initiale pour les nanocomposites PEEK 1% et PEEK/3%.

Il reste toujours une contrainte résiduelle qui s'explique par le caractère solide viscoélastique du matériau.

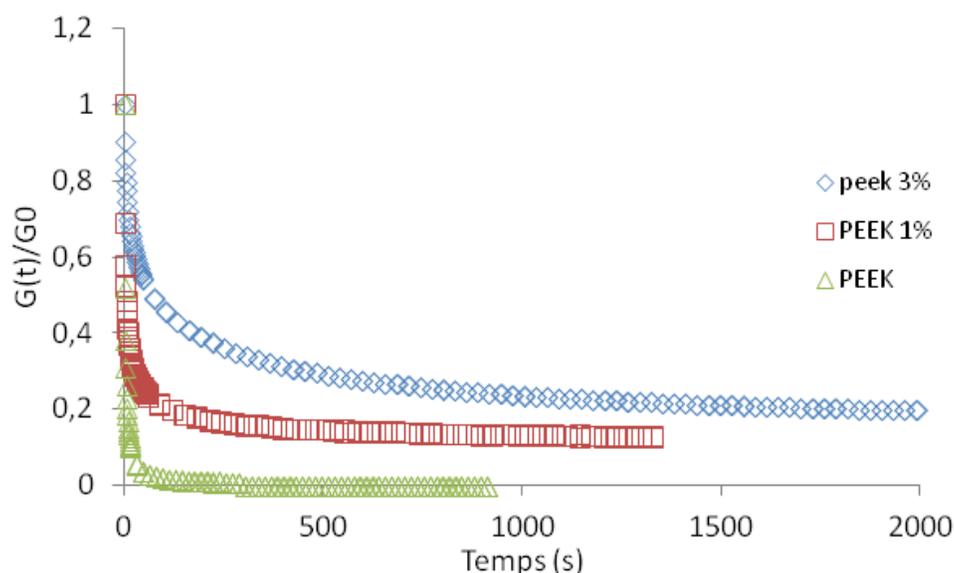


Figure IV. 6: Fonction  $G(t)/G_0$  en fonction du temps pour le PEEK pur, et les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% à 380°C. ( $G_0$  est le module de relaxation initial pour chaque nanocomposite après avoir appliqué la déformation)

L'étude des temps de relaxation a permis de mettre en évidence l'influence du taux de NTC sur l'écoulement des nanocomposites. On constate que la relaxation des nanocomposites est incomplète. En effet, le module de relaxation  $G(t)/G_0$  tends à se stabiliser à des valeurs augmentant avec le taux de NTC, tandis que le module de relaxation tends vers zéro très rapidement pour le PEEK pur (Figure IV.6) ce qui est représentatif d'une relaxation complète. Le taux de charges incorporées dans le nanocomposite est donc un facteur important à prendre en compte lors de la fabrication des composites PEEK/NTC/fibres de carbone par compression à chaud. De la même manière, il est important de se situer dans la zone de viscoélasticité linéaire des polymères, afin d'avoir des temps de relaxation total et les plus courts possibles et éviter de modifier l'orientation des fibres sous l'effet de la composante élastique prédominante du nanocomposite. Cependant, le domaine de déformation de viscoélasticité linéaire des nanocomposites diminue avec la fraction massique en NTC, ce qui ne va pas favoriser leur mise en œuvre. On devra donc faire des rampes de pression plus douces avec des vitesses plus faibles.

### 4.1.3 Etude de la cristallisation des nanocomposites PEEK/NTC

#### 4.1.3.1 Températures caractéristiques

Dans cette étude, l'influence des fibres de carbone sur la cristallisation n'a pas été prise en compte. On se concentre uniquement sur l'influence des nanotubes de carbone sur les caractéristiques thermiques des nanocomposites. Comme dit précédemment, l'approche multiphysique doit permettre de définir les paramètres limites de mise en œuvre du composite hybride. Des Analyses Enthalpiques Différentielles (AED) ont été réalisées sur les différents nanocomposites PEEK/NTC à base de PEEK grade 1000. Ces analyses permettent d'identifier les températures caractéristiques de chaque mélange, ainsi que l'influence des NTC sur les températures de fusion, de cristallisation et de transition vitreuse ( $T_g$ ) ainsi que sur les enthalpies de transition. Les échantillons ont été soumis au programme décrit dans le chapitre II. Le taux de cristallinité relatif est estimé avec l'Equation IV. 3 :

$$X_m = \frac{\Delta H_m}{(\Delta H_{0m} \text{ PEEK} \times \Phi_{\text{PEEK}})}$$

$\Delta H_0^m$  : Enthalpie de fusion d'un échantillon de PEEK totalement cristallin (~130KJ/g),  $\Delta H_m$  : Enthalpie apparente du PEEK ;  $\Phi_{\text{PEEK}}$  : Taux de PEEK dans l'échantillon.

*Equation IV. 3: Détermination du taux de cristallinité des échantillons*

La Figure IV. 7 présente les thermogrammes de cristallisation (a) et de fusion (b) du PEEK pur et des différents nanocomposites. La température de transition vitreuse n'est pas clairement mise en évidence sur les thermogrammes.

Le Tableau IV. 3 résume les valeurs de température des différents changements de phases obtenus pour les différents matériaux. On constate une augmentation de la température de cristallisation en présence de NTC, mais celle-ci semble indépendante du taux de NTC. Les NTC jouent donc un rôle d'agent nucléant pour la cristallisation du PEEK. Les températures de fusion sont légèrement affectées par la présence de NTC avec une hausse de 1°C à chaque ajout d'1% de NTC. En revanche les valeurs des enthalpies de fusion utilisées pour calculer le taux de

cristallinité indiquent que les nanocomposites ont le même taux de cristallinité que le PEEK pur de référence. Cela signifie que les nanocomposites ne cristallisent pas moins, mais que l'effet de restriction des chaînes de polymère lors de la cristallisation donne des cristaux de plus petite taille, ce qui reste à confirmer avec l'étude par microscopie. Il est intéressant de voir que le pic de cristallisation du PEEK pur semble avoir deux pics distincts. Ces deux pics correspondent à la formation des deux types de cristaux constatés dans le chapitre II. Cependant, on ne remarque pas ce double pic sur les nanocomposites ce qui pourrait laisser penser qu'il n'y a plus qu'un seul type de croissance de cristaux.

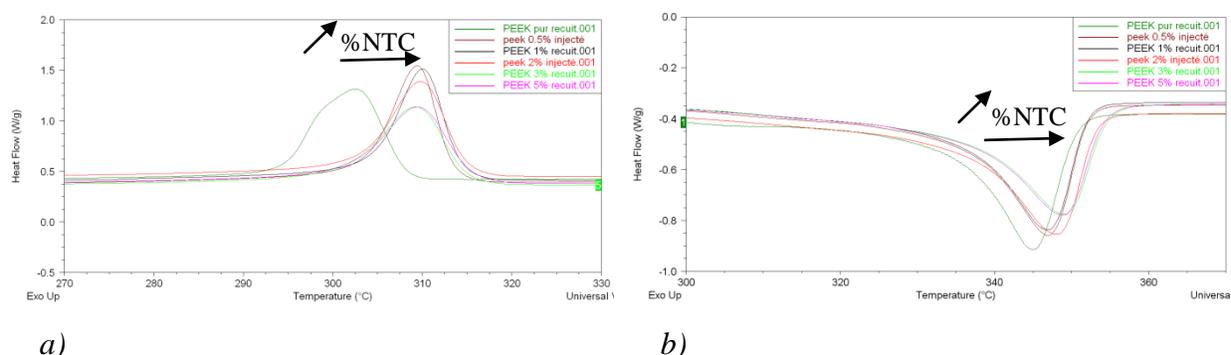


Figure IV. 7: Thermogrammes de cristallisation (a) et de fusion (b) pour le PEEK pur et les différents nanocomposites pour une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Températures ( $^{\circ}\text{C}$ )	PEEK	PEEK 0,5%	PEEK/1%	PEEK2%	PEEK/3%	PEEK/5%
$T_g$	149	149	148	147	147	147
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) Fusion	345	347	347	348	349	349
$\Delta H_f$	56	56	56	56	55	55
$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) Cristallisation	303	309	310	310	309	309

Tableau IV. 3: Températures caractéristiques du PEEK2000 ainsi que des différents PEEK/NTC mesurées par AED

#### 4.1.3.2 Cinétique de cristallisation non isotherme des nanocomposites

La cristallinité est un facteur très important qui va contrôler les propriétés mécaniques finales du composite. Etudier la cristallinité des nanocomposites permet de déterminer une fenêtre de mise en œuvre pour la réalisation des composites renforcés en fibres de carbone. L'objectif de ce travail est de bien comprendre l'influence des NTC sur le phénomène de cristallisation des nanocomposites. Il s'agira ensuite de comparer ces résultats à ceux obtenus sur le PEEK pur. Seule la cristallisation anisotherme est étudiée, car c'est elle qui intervient majoritairement dans le procédé de mise en œuvre lors du refroidissement.

La cristallinité anisotherme des nanocomposites PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m* en grade 2000 a été étudiée. Celle-ci donne des informations sur la cristallinité que l'on peut atteindre en fonction de la vitesse de refroidissement, mais aussi sur les températures à partir desquelles le matériau commence à cristalliser.

Les cinétiques de cristallisation anisothermes ont été réalisées sur des gammes de refroidissement allant de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  à  $60^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10mg pour éviter d'avoir un gradient de température dans l'échantillon tout en observant un signal exploitable et pour travailler dans les mêmes conditions que pour la cristallisation isotherme. Les échantillons ont tous subi le même programme : une première chauffe à  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $380^{\circ}\text{C}$  afin d'effacer l'histoire thermique du matériau, un isotherme pendant 5 min pour stabiliser la température, puis un refroidissement aux vitesses souhaitées. L'échantillon subit ensuite une deuxième montée en température à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  pour évaluer l'enthalpie de fusion nécessaire au calcul du taux de cristallinité. La Figure IV. 8 présente les cristallinités relatives du PEEK2000 et des nanocomposites 1 et 3%*m* en fonction des températures (a) ainsi que les températures de cristallisation des mêmes échantillons en fonction des vitesses de refroidissement (b).

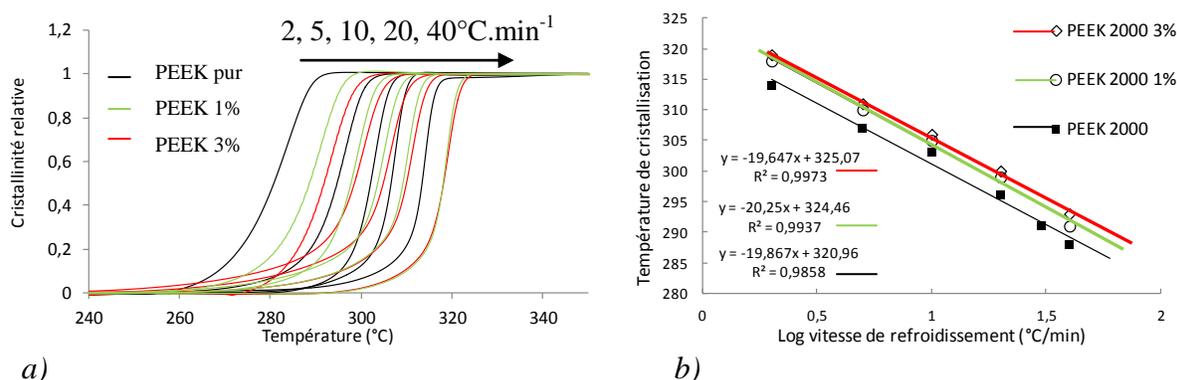


Figure IV. 8: Cristallinité relative en fonction des températures en noir PEEK pur, en vert PEEK 1%, en rouge PEEK3% a) et température de cristallisation en fonction des vitesses de refroidissement b) le PEEK pur en noir, PEEK 1% en vert et le 3% en rouge

Les Tableau IV. 4 et Tableau IV. 5 exposent les taux de cristallinité ainsi que les enthalpies de fusion des PEEK 1% et 3% en fonction des vitesses de refroidissement pour les PEEK grade 1000 et 2000.

Vitesse de refroidissement (°C.min <sup>-1</sup> )	ΔH fusion (J.g <sup>-1</sup> )			Taux de cristallinité (%)		
	PEEK	PEEK 1%	PEEK 3%	PEEK	PEEK 1%	PEEK 3%
2	53,9	58,4	58,0	41,4	44,9	44,6
5	54,3	57,5	57,9	41,7	44,2	44,5
10	52,0	54,7	55,6	40	42,1	42,7
20	46,8	52,9	53,1	36	40,7	40,8
40	42,9	45,5	46,6	33	35	35,9

Tableau IV. 4: Enthalpies pondérées (J.g<sup>-1</sup>) et Taux de cristallinité (%) en fonction des vitesses de refroidissement pour le PEEK 1000 PEEK/1%NTC et PEEK/3%NTC

Vitesse de refroidissement (°C.min <sup>-1</sup> )	ΔH fusion (J.g <sup>-1</sup> )			Taux de cristallinité (%)		
	PEEK	PEEK 1%	PEEK 3%	PEEK	PEEK 1%	PEEK 3%
2	47,6	52,7	55,9	36,6	40,5	43
5	45,5	49,2	50,1	35,0	37,8	38,5
10	46	47,0	49,3	35,4	36,1	37,9
20	45,2	44,9	44,4	34,7	34,5	34,1
40	42,5	42,0	41,1	32,7	32,3	31,6

Tableau IV. 5 : Enthalpies pondérées (J.g<sup>-1</sup>) et Taux de cristallinité (%) en fonction des vitesses de refroidissement pour le PEEK 2000 PEEK/1%NTC et PEEK/3%NTC

La variation du pic de cristallisation en fonction des vitesses de refroidissement montre que les nanocomposites PEEK 1 et 3%*m* cristallisent à des températures plus élevées (d'environ 10°C) que celles du PEEK 2000 de référence. Les variations des cristallinités relatives des nanocomposites s'étendent sur une plage de température plus large que celle du PEEK pur. On constate deux pentes significatives qui indiquent deux croissances différentes de cristaux. Le taux de cristallinité constaté (mesuré avec l'enthalpie de fusion corrigée) est plus élevé d'environ 10% (pour la vitesse de refroidissement la plus faible de 1°C.min<sup>-1</sup>) pour les nanocomposites. Cette différence s'atténue avec la vitesse de refroidissement. Ainsi, les nanotubes de carbone favoriseraient la nucléation. En revanche, l'établissement du réseau de NTC empêche la croissance de ces cristaux, ce qui explique les deux pentes sur les courbes de cristallinité relatives constatées. Les cristaux n'ont pas suffisamment de place pour croître à cause du réseau de NTC. Les cristaux sont donc plus petits mais plus nombreux, ce qui explique ce taux de cristallinité supérieur pour les nanocomposites. La formation d'un réseau de nanotubes impose des restrictions importantes au niveau de la diffusion et de la migration des chaînes de polymère [2] ce qui inhibe la croissance des cristaux.

#### 4.2 *Mise en œuvre du composite hybride (PEEK/NTC renforcé en fibres de carbone)*

On connaît désormais la fenêtre de mise en œuvre des nanocomposites suite à l'étude de la dégradation obtenue par suivi cinétique, des temps de relaxation ainsi que l'étude de la cristallisation. Il faut à présent se concentrer sur la fabrication, la consolidation et la caractérisation des composites hybrides. A l'aide de l'approche multi-physique présentée précédemment, des paramètres limites de mise en œuvre (temps et température) ont été établis. Suivant la fraction massique de NTC incorporé dans le PEEK, les paramètres de mise en œuvre sont modifiés pour permettre les meilleures imprégnation et consolidation possibles. Cependant une étape d'optimisation des paramètres de mise en œuvre est nécessaire pour valider le cycle de chauffe ainsi que la valeur des pressions des plaques composites.

Les composites hybrides ont été conçus à partir de 8 plis de tissu d'armure sergé 2\*2 (Figure IV. 9) provenant de chez Toray, et 9 plis de films de nanocomposites réalisés par compression à chaud (procédure décrite dans le chapitre II) puis placés entre chaque pli de fibres

de carbone (Figure IV. 10). Les composites sont élaborés dans un moule en acier de dimension  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ , pour une épaisseur constante de 2mm. Les fibres de carbone sont soumises à un traitement de surface afin d'améliorer les propriétés d'adhérence fibre/matrice. Ce traitement de surface est suivi par un procédé d'ensimage qui facilite la cohésion de la matrice organique, et qui favorise l'agglomération des filaments lors de la fabrication des mèches. Le taux massique d'ensimage a été estimé à environ 4%<sub>m</sub> par pyrolyse de la fibre à 400°C sous air. Les propriétés mécaniques des fibres de carbone sont données dans le Tableau IV. 6.

Type de fibres	E(GPa)	$\sigma$ (GPa)	Fabriquant
Sergé 2*2	~250	~3,5	Toray/Soficar

Tableau IV. 6: Caractéristiques de la fibre de carbone de l'étude

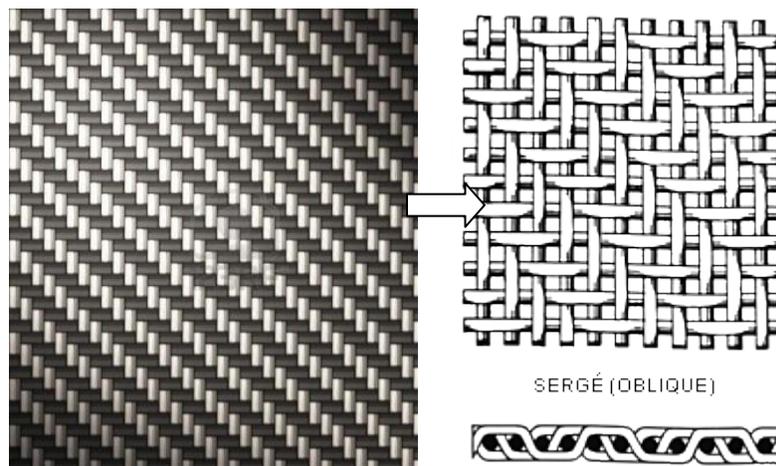


Figure IV. 9: Fibres de carbone, sergé 2x2

Il est important de signaler que le tissu choisi pour le renforcement du composite n'a pas la meilleure aptitude au drapage [3], c'est-à-dire que son imprégnation n'est pas la plus facile comparé à des tissus unidirectionnels par exemple. Cependant, ce tissage présente d'excellentes propriétés mécaniques notamment en cisaillement.

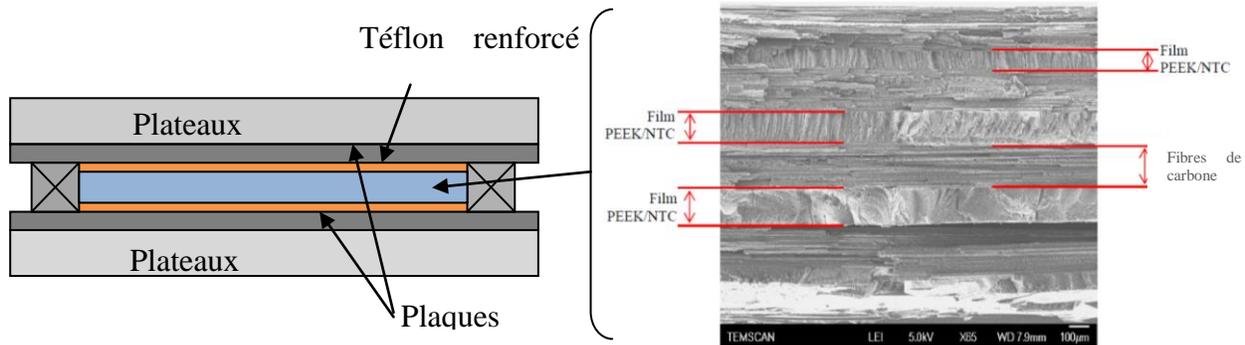


Figure IV. 10: disposition des fibres de carbone entre des couches de films de PEEK dans le moule

#### 4.2.1 Paramètres de mise en œuvre des composites

Les paramètres ‘optimum’ de mise en œuvre par compression à chaud des composites sont présentés dans le Tableau IV. 7. Ils ont été conçus suivant un plan d’expérience décrit en annexe 3. La température à l’interface fibres-matrice est contrôlée via un thermocouple placé dans un pli de l’empilement. L’évolution de la température en fonction du temps correspond à la température mesurée au premier pli inférieur du composite (Figure IV. 11). Cela nous permet de confirmer que la matière est bien à température. Nous n’avons pas réalisé de mesures de température sur toute l’épaisseur du composite, en partant du principe que la conductivité thermique des nanocomposites est bonne et qu’un temps de stabilisation de cinq minutes suffit à avoir une température homogène sur tout le volume de l’échantillon.

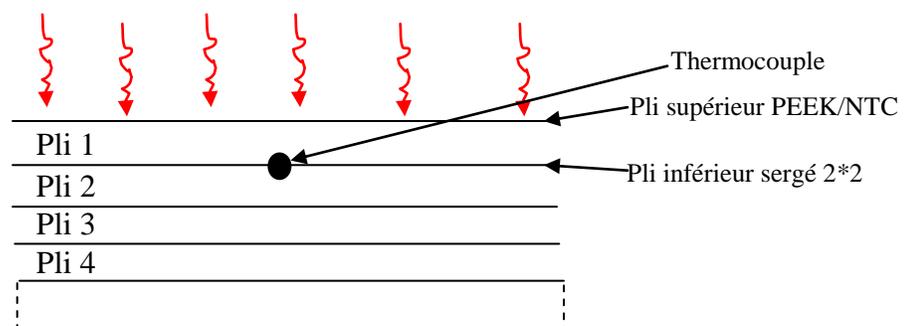


Figure IV. 11: Emplacement du thermocouple et notation utilisée pour le montage du composite

	PEEK 2000	PEEK 1%	PEEK 3%
Température (°C)	360	380	380
Pression (bar)	100	100	50
Paliers de pression (bar/min)	300	50	50
Temps de maintien en T (min)	1	5	6
Vitesse de refroidissement (°C.min <sup>-1</sup> )	3	3	3

*Tableau IV. 7: Paramètres optimum de mise en œuvre des composites à partir de l'approche multi physique*

Les paramètres optimums du procédé de mise en forme (Température, Pression, Temps de maintien) ont été déterminés en prenant en compte les temps de dégradation et de relaxation évalués précédemment. La validation des paramètres de mise en œuvre est basée sur le taux de porosité de la pièce finie.

Les paramètres de mise en forme du composite sont décrits Figure IV. 12. Les temps de mise en œuvre des nanocomposites sont plus longs que ceux imposés pour le PEEK pur. Il faut laisser le temps à la matière de fluer sous peine de ne pas imprégner le renfort de carbone et de changer l'orientation des plis. La mise sous pression en plusieurs paliers permet de rester dans le domaine viscoélastique linéaire de la matrice sans déformer l'orientation des fibres et ne pas avoir trop de contraintes résiduelles.

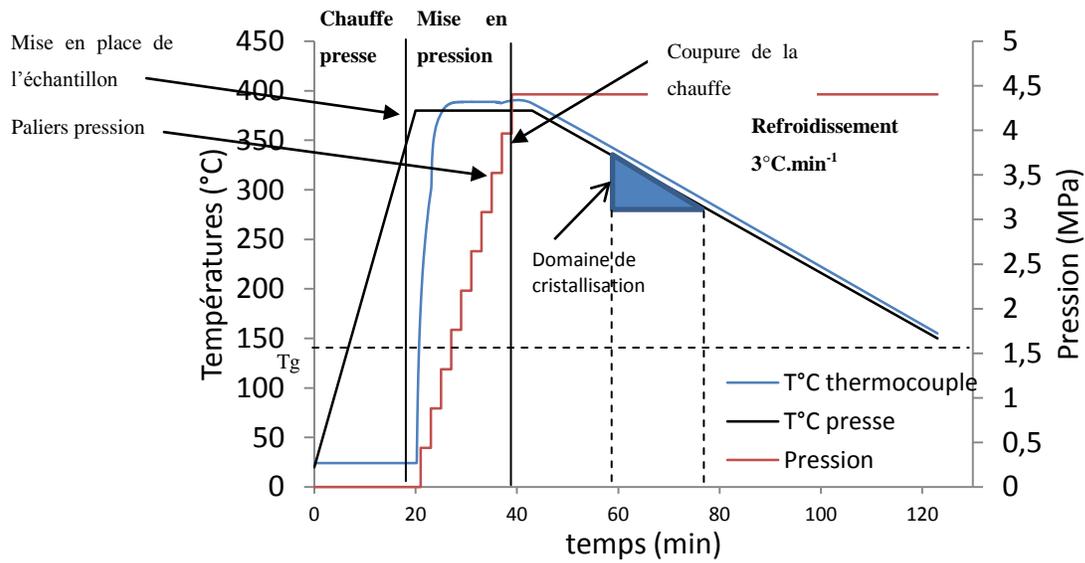


Figure IV. 12: fenêtre de fabrication d'un composite à matrice PEEK/1%NTC

La Figure IV. 13 présente les composites hybrides obtenus après leur mise en forme par compression à chaud dans les conditions optimisées. La dimension des plaques obtenues est de  $8 \times 8 \text{ cm}^2$ , pour une épaisseur de  $2 \pm 0,1 \text{ mm}$ .

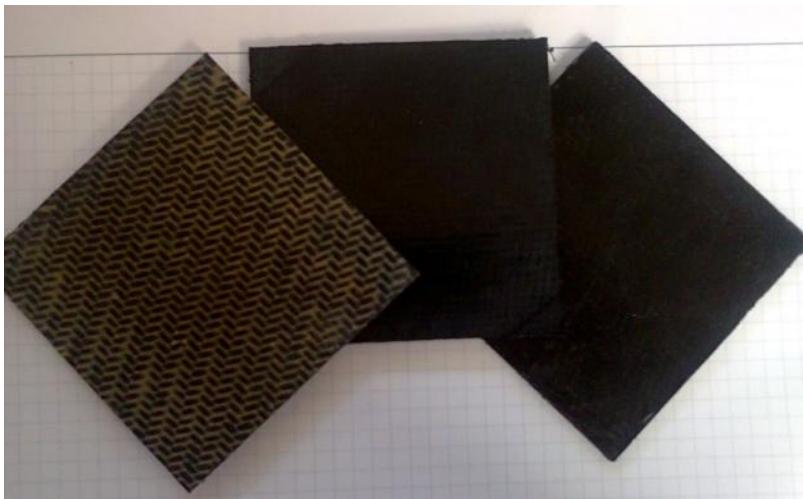


Figure IV. 13: Composites avec différentes matrices (de gauche à droite): PEEK pur, PEEK/1%NTC, PEEK/3%NTC

Le taux de fibre moyen a été mesuré par pyrolyse sous air à 500°C pendant une période de 30min en s'assurant qu'il n'y avait aucune dégradation massique de la fibre à cette température. Le taux de fibres est ensuite calculé avec le rapport de la masse de fibres sur la masse totale de l'échantillon (Tableau IV. 8).

Composites avec Taux de fibres (% <sub>m</sub> )	PEEK pur 50±1	PEEK 1% 49±1	PEEK/3% 41±2
---	------------------	-----------------	-----------------

*Tableau IV. 8: Taux de fibres massique des composites hybrides*

Le taux de fibres est un paramètre important à prendre en compte dans l'analyse des résultats. En effet, il va influencer les propriétés électriques et mécaniques du composite hybride. L'armure de carbone utilisée est un très bon renfort mécanique mais aussi électrique. Etant donnée la disparité des taux de fibres de chacun de composite, les résultats mécaniques et électriques sont présentés proportionnellement au taux de fibre du composite.

#### 4.2.2 *Mesure des taux de porosités*

La porosité est mesurée par le rapport du volume de vides sur le volume total du milieu. Seuls les volumes sont considérés pour l'étude de la porosité. La porosité des matériaux composites correspond à des interstices de petites tailles (<millimètre). Lors de l'étape de mise en œuvre des composites (soudage (pour les thermoplastiques), infusion, RTM (pour les thermodurcissables...), certains défauts apparaissent (défauts de fibres, désalignement des fibres, porosité dans la matrice, ou à l'interface). Ces porosités viennent diminuer la tenue mécanique des matériaux composites [4]. Il est difficile d'éviter leur présence lors de la mise en œuvre des composites. Il est alors indispensable de pouvoir quantifier ces défauts dans la structure composite, afin de connaître la validité d'un processus de mise en forme ou de la pièce elle même.

Pour notre étude, le taux de porosité est déduit à partir de la différence entre la densité théorique et la densité expérimentale sur la densité théorique selon les normes ASTM [5]. La

densité théorique de notre composite est calculée à partir de l'Equation IV. 4 et de l'Equation IV. 5.

$$\varphi_T = 100 / [(w_m / \rho_m) + (w_f / \rho_f)]$$

$\varphi_T$  : Densité théorique ;  $w_m$  : Pourcentage matrice;  $\rho_m$  : densité matrice  $\rho_f$  : densité fibre  $w_f$  : Pourcentage fibres

Equation IV. 4: Calcul densité théorique

On sait que la densité du PEEK à 20% est de 1,29 contre 1,32 pour le PEEK cristallin à 40% (se référer au chapitre II). Au vu des résultats de cristallinité observés précédemment sur nos nanocomposites, on prend ;  $\rho_m = 1,3$ . La densité expérimentale de l'échantillon est calculée à partir du volume réel de l'échantillon qui lui, est mesuré manuellement au pied à coulisse électronique.

$$(\%)Porosité = [(\varphi_T - \varphi_c) / \varphi_T] \times 100$$

$\varphi_c$  : Densité expérimentale

Equation IV. 5: Calcul du taux de porosité (%)

Le taux de porosité est déterminé à partir d'échantillons mesurant environ 2\*2cm<sup>2</sup> chacun. Les résultats de porosité en volume sont présentés Tableau IV. 9.

	échantillons	PEEK pur	PEEK/1%	PEEK/3%
% <sub>v</sub> porosité	1	14	23	34
	2	17	26	35
	3	12	22	30
	moyenne	14	24	33
	écart type	3	2	13
% <sub>m</sub> fibres	1	47	51	41
	2	49	50	39
	3	49	52	42
	moyenne	48	51	41
	écart type	1	1	2

Tableau IV. 9: taux volumique de porosité et taux massique de fibres des composites à matrices PEEK pur, 1%NTC et 3%NTC

Les valeurs des porosités sont données à titre comparatif entre les différents composites pour des volumes équivalents. On constate que le taux de porosité augmente avec l'ajout des nanocharges (Tableau IV. 9), avec une augmentation d'un facteur trois entre le composite à matrice PEEK2000 et celui dont la matrice est chargée à 3% m. Ce taux élevé de porosité peut influencer la conductivité des composites ainsi que les modules d'Young des composites. Un fort taux de porosité peut empêcher la formation d'un réseau de percolation. La consolidation est moins bonne pour les composites chargés avec 1% et 3% en masse de NTC. Des taux de porosité compris entre 0.5% et 1% ne vont pas affecter le comportement du composite. En revanche, dans notre cas, avec des taux de porosité plus élevés, les propriétés mécaniques de la pièce risquent d'être affectées de manière significative et en particulier la résistance au cisaillement inter laminaire qui est très sensible à la présence de cavités. La diminution du cisaillement inter laminaire a été estimée en moyenne à 6% par unité volumique de taux de porosité pour des stratifiés carbone/époxy [4]. La conductivité électrique sera elle aussi très affectée par ce taux élevé de porosité.

Les causes de ces taux de porosités élevés peuvent être diverses. L'une des premières causes peut être l'emprisonnement 'mécanique' de l'air dans la strate lors de l'imprégnation. Les poches d'air peuvent être emprisonnées au sein de la mèche de carbone (micro porosité) ou à l'interface entre la matrice et la mèche (macroporosité). Les microporosités sont principalement gouvernées par le comportement aux fortes viscosités [6]. La vitesse d'écoulement de la résine est régie par la loi de Darcy [7] (Equation IV. 6).

$$v = - \frac{[K]}{\eta} \Delta P$$

*v* : Vitesse d'écoulement de la matière ( $m.s^{-1}$ ),  $\Delta P$  : gradient de pression,  $\eta$  : Viscosité de la matrice et  $K$  la perméabilité du renfort.

*Equation IV. 6: Loi de Darcy*

Le paramètre de pression imposée est donc à prendre en compte en fonction de la perméabilité de notre renfort ainsi que de la viscosité de la matrice afin d'obtenir une vitesse d'écoulement dans la mèche de carbone ainsi qu'à l'interface la plus uniforme possible.

#### 4.2.3 Imagerie M.E.B

L'étude microscopique au M.E.B a pour objectif l'observation de la structure du stratifié, mais aussi l'étude de l'orientation des fibres de carbone. Les différents échantillons de composites hybrides ont été préparés à l'Iprem à partir des plaques de composites. La Figure IV. 14 présente trois clichés M.E.B pour chaque composite hybride imprégné par une matrice PEEK chargée avec 1 et 3% en masse de NTC à différents grossissements. La surface étudiée représente le faciès de rupture en flexion trois points des plaques (Figure IV. 15).

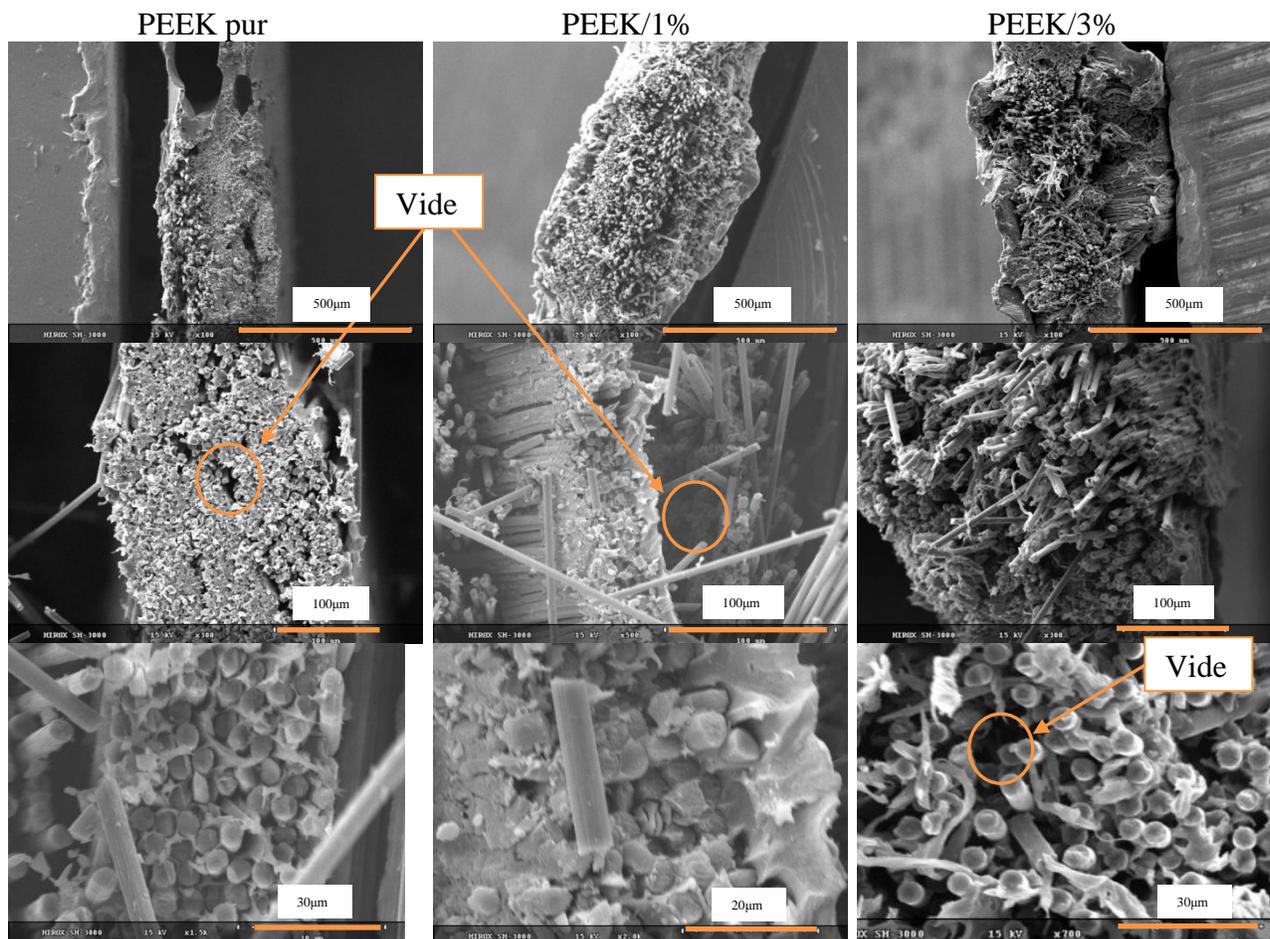
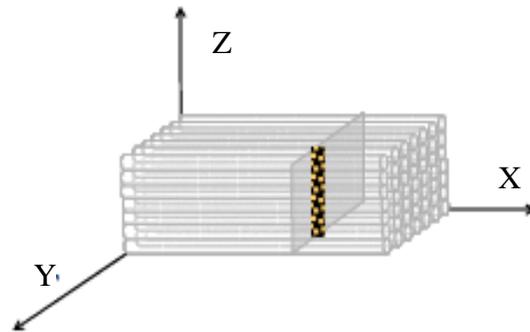


Figure IV. 14: Clichés M.E.B des composites hybrides à différents grossissements sur la section transverse des fibres du haut vers le bas x100, x500, x2000.



*Figure IV. 15: Zone étudiée au microscope*

On constate que les fibres sont bien imprégnées dans la matrice PEEK2000. En effet, celle-ci enrobe bien les fibres de carbone indiquant une probable bonne adhésion entre les fibres et la matrice PEEK. On ne constate pas de zone de soudure ce qui montre une bonne cicatrisation, une bonne interdiffusion des chaînes de polymères entre les films à souder. L'assemblage par soudage pour le PEEK pur semble correct même si on remarque quelques aspérités.

Cette étude de microscopie permet de se rendre compte de la mauvaise imprégnation des fibres avec l'augmentation de la fraction massique en NTC. En effet, on remarque bien les zones (couleur noire) non imprégnées sur les clichés. Plus le nanocomposite est chargé en NTC, et moins les fibres sont imprégnées, ce qu'a confirmé l'étude de la porosité. On peut également constater que la répartition des fibres sur la section du composite semble de moins en moins homogène avec l'augmentation de la fraction massique en NTC.

Le comportement viscoélastique des nanocomposites PEEK/NTC a empêché l'imprégnation des fibres. De plus, cette composante solide viscoélastique de la matrice tend à désorienter les fibres sous l'effet de la pression de mise en œuvre. Ces clichés expliquent parfaitement les résultats obtenus précédemment en mesure de taux de porosité.

#### 4.3 Mesure de conductivité électrique des composites hybrides

##### 4.3.1 *Etude préliminaire de conductivité sur les nanocomposites:*

Dans le but de connaître réellement l'influence des NTC sur la conductivité finale des composites hybrides, on s'est intéressé à la conductivité des nanocomposites seuls sans leurs renforts de carbone. Cela permet de se rendre compte à plus grande échelle de la conductivité électrique obtenue sur les nanocomposites PEEK/NTC. Les plaques de nanocomposites ont été réalisées par compression à chaud à partir de granulés extrudés dans les conditions optimisées (O) et non optimisées (NO) (Rappel des conditions Tableau IV. 10).

	Optimisée (O)	Non optimisée (NO)
1%	400rpm	200rpm
3%	200rpm	400rpm

*Tableau IV. 10 : Vitesse de vis optimisées et non optimisées pour un débit constant de  $1\text{kg}^{-1}$  des nanocomposites PEEK/1% ET PEEK/3%*

Les plaques ont ensuite été recuites 1h à 200°C afin de relâcher toute contrainte résiduelle. La mesure de conductivité selon l'axe X s'est réalisée sur les plaques de dimensions de  $12.6\pm 0.2 * 11.6\pm 0.2 \text{ cm}^2$  et d'épaisseur de  $(2.0\pm 0.05) \text{ mm}$  contre  $4\pm 0.2 * 4\pm 0.2 \text{ cm}^2$  pour la mesure selon l'axe Z (selon l'épaisseur de la plaque). L'étude s'est portée uniquement sur les pourcentages 1% et 3% de NTC. Afin d'imposer de manière homogène le courant ou tension (selon conductivité des échantillons étudiés) sur toute la surface concernée, les plaques sont métallisées avec deux dépôts de vernis conducteur à l'argent, JELTARGENT. (Figure IV. 16).



Figure IV. 16: plaque métallisée de (12\*11.6) cm pour conductivité axe X (à gauche) et plaque de 4\*4cm<sup>2</sup> pour conductivité axe Z (à droite)

Le dispositif expérimental de la mesure est décrit sur la Figure IV. 17.

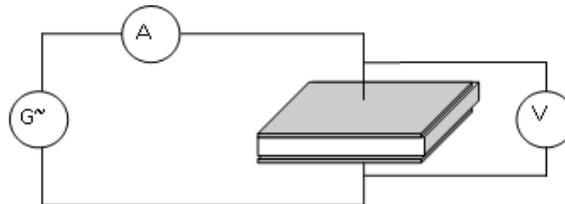


Figure IV. 17: dispositif expérimental de la mesure de conductivité



a)



b)

Figure IV. 18: Montages de mesure de conductivité, selon l'axe X (a) et selon l'axe Z (b)

Sur chaque face métallisée sont placées deux électrodes (Figure IV. 18). Un ampèremètre est relié en série avec un générateur de tension alternative (50 Hz) et aux électrodes placées sur les nanocomposites. Un voltmètre est branché en parallèle aux bornes du nanocomposite. Une

caméra thermique est placée à une distance d'environ 1m de l'échantillon afin d'observer l'évolution de la température sur la surface de l'échantillon avec la tension. Le balayage s'effectue dans le domaine de tension compris entre 0 et 100V. Le courant mesuré est enregistré pour chaque tension imposée. Un cycle de montée/descente en tension est effectué sur l'échantillon, afin de vérifier si le courant revient à sa valeur initiale (Figure IV. 19).

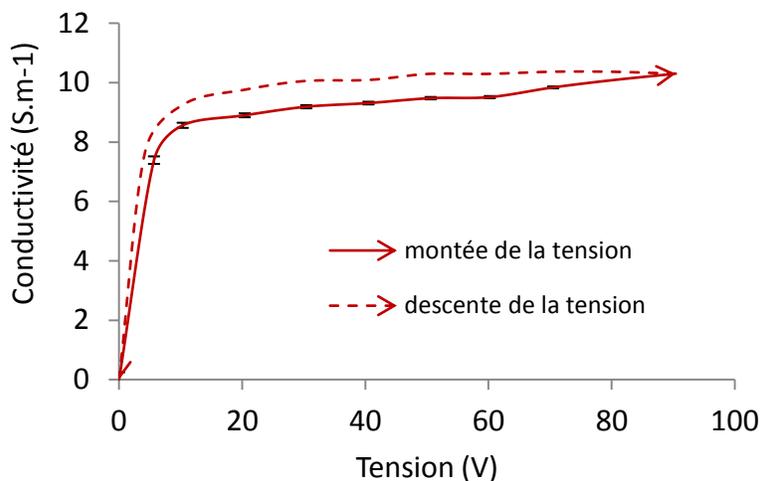


Figure IV. 19: Exemple d'un cycle, -: balayage croissant, --: balayage décroissant

#### 4.3.1.1 Conductivité électrique selon la direction X

La Figure IV. 20 et la Figure IV. 21 présentent les conductivités (S.m<sup>-1</sup>) en fonction de la tension (V) pour les nanocomposites PEEK 1% et 3% dans les conditions d'extrusion optimisées (O) et non-optimisées (NO) de chaque mélange. La Figure IV. 20 retrace les conductivités des PEEK/1% et 3% en fonction de la tension appliquée sur les deux premiers cycles de montée/descente. Le troisième cycle est tracé sur la Figure IV. 21. Ce dernier est séparé des deux autres afin d'avoir plus de lisibilité sur les graphiques. Le Tableau IV. 11 récapitule les valeurs de conductivités obtenues pour des tensions données pour les montées et descentes de chaque cycle et pour chaque échantillon.

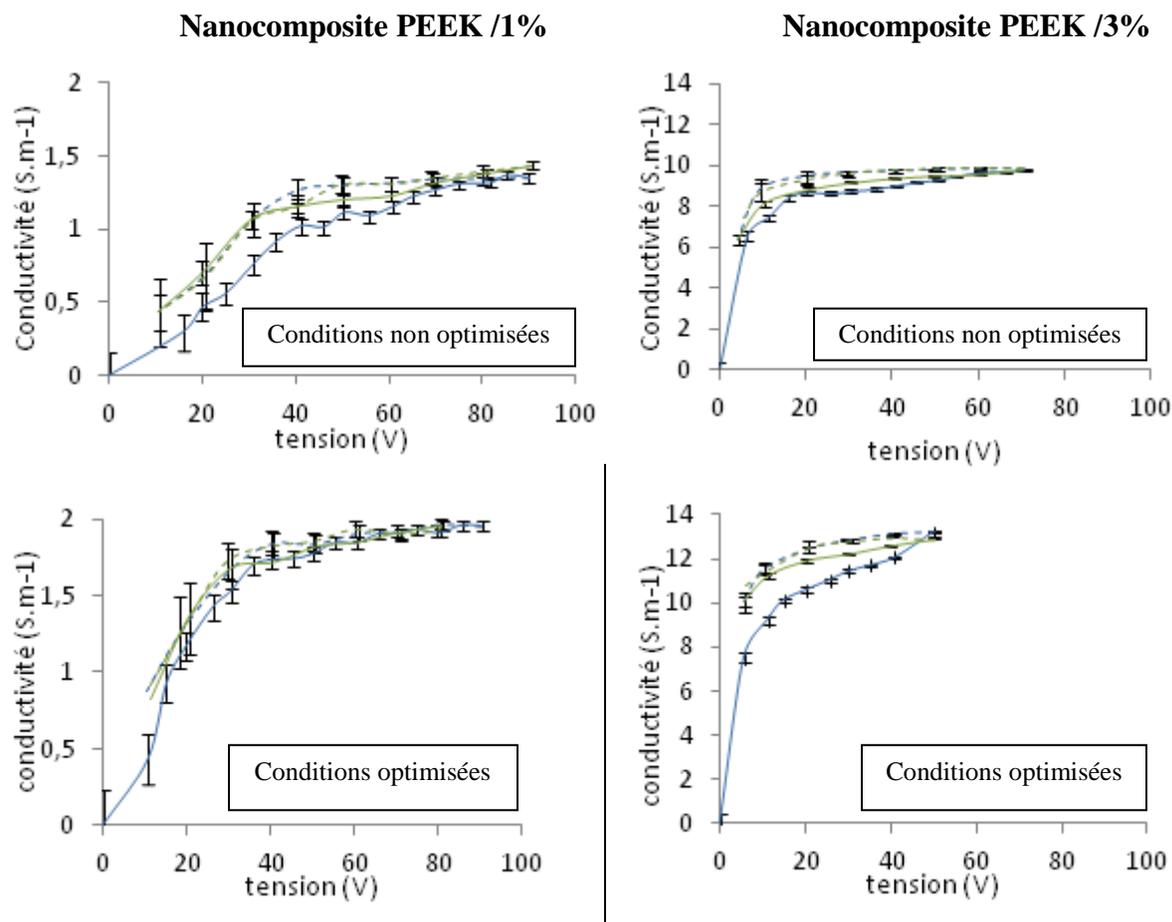


Figure IV. 20: conductivité en X : - - : 1<sup>ère</sup> montée, -- : 1<sup>ère</sup> descente ; - - : 2<sup>ème</sup> montée, -- : 2<sup>ème</sup> descente

NO	PEEK avec 1% NTC							PEEK avec 3% NTC						
	Tension	Montées			Descentes			Tension	Montées			Descentes		
		1	2	3	1	2	3		1	2	3	1	2	3
	10	0.29	0.43	0.43	0.43	0.44	0.43	10	7.44	8.11	8.56	8.79	8.66	9.28
	20	0.46	0.70	0.67	0.68	0.67	0.9	20	8.67	8.81	8.9	9.45	9.26	9.76
	30	0.76	1.07	1.09	1.06	1.06	1.22	30	8.73	9.16	9.19	9.63	9.59	10.05
	40	1.01	1.16	1.25	1.2	1.16	1.37	40	9.01	9.38	9.31	9.70	9.75	10.09
O	Tension	Montées			Descentes			Tension	Montées			Descentes		
		1	2	3	1	2	3		1	2	3	1	2	3
	10	0.43	0.82	0.82	0.88	0.88	0.87	10	9.23	11.22	11.19	11.5	11.39	11.9
	20	1.17	1.36	1.35	1.26	1.35	1.57	20	10.6	11.92	11.9	12.43	12.53	12.77
	30	1.53	1.68	1.68	1.67	1.72	1.68	30	11.44	12.22	12.18	12.85	12.78	13.46
	40	1.73	1.72	1.83	1.84	1.83	1.78	40	12.06	12.6	12.59	13.12	12.67	13.56

Tableau IV. 11: Valeurs de conductivités en X retenues pour quatre tensions, en fonction du cycle de montée/descente et de l'échantillon

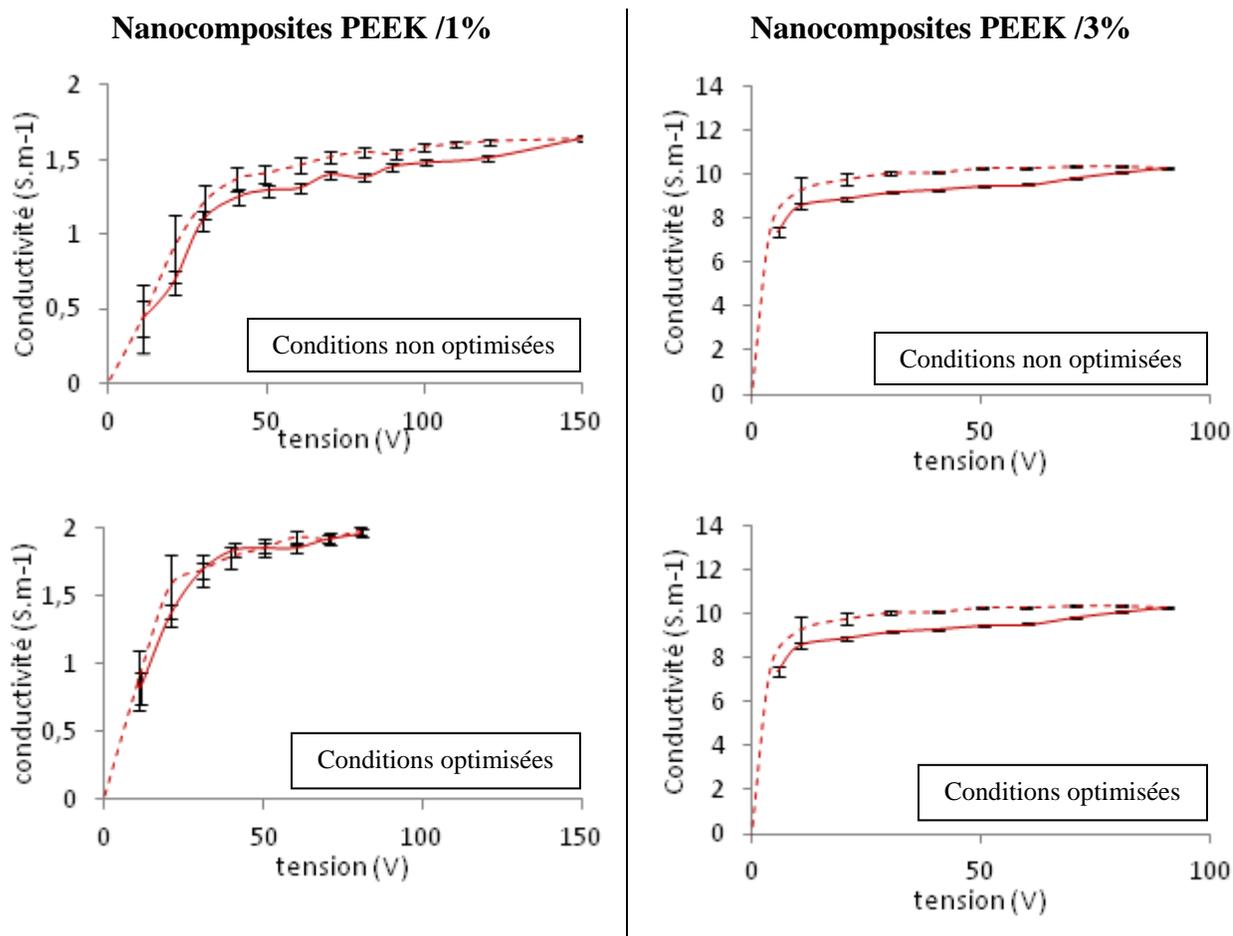


Figure IV. 21: conductivité en X : 3<sup>ème</sup> cycle ; - : montée, -- : descente

Les résultats montrent que la conductivité de chaque échantillon évolue avec la tension. La conductivité tend vers une valeur limite à partir d'une tension critique propre à chaque échantillon. La conductivité du nanocomposite PEEK/1%NTC extrudé dans les conditions optimisées est plus élevée que celle constatée pour l'échantillon extrudé dans des conditions non-optimisées, et cela quel que soit le cycle. Par exemple, pour une tension de 10V, la conductivité est d'environ de  $0.29 \text{ S.m}^{-1}$  dans les conditions non optimisées, contre  $0.4 \text{ S.m}^{-1}$  dans les conditions optimisées (1<sup>er</sup> cycle). Cette différence est davantage marquée pour le nanocomposite chargé avec 3% de NTC, où la conductivité approche les  $9.2 \text{ S.m}^{-1}$ , dans les meilleures conditions, tandis qu'elle n'évolue pas au delà de  $7.4 \text{ S.m}^{-1}$  dans l'autre cas. Pour une même fraction massique en NTC, la conductivité varie selon les conditions d'extrusion (O et NO), ce qui a été démontré dans le chapitre III. Ces résultats confortent donc le chapitre précédent et

montrent bien l'importance des paramètres d'extrusion sur la dispersion des charges et donc sur les propriétés résultantes de conductivités électriques.

Les conductivités électriques constatées sur le nanocomposite PEEK/3%NTC sont supérieures à celles constatées sur le PEEK/1%NTC, et cela est valable pour les deux conditions d'extrusion. On retrouve un facteur 20 entre les conductivités mesurées sur le PEEK/1% et celle mesurées sur le nanocomposite PEEK/3%. Cela s'explique par le seuil de percolation électrique. Dans le cas du PEEK/3%NTC, le seuil de percolation est dépassé, le réseau percolant est établi tandis que la conductivité du nanocomposite PEEK/1%NTC se situe dans le seuil de percolation électrique. C'est la raison pour laquelle, nous avons une conductivité meilleure pour le PEEK/3%NTC.

Quel que soit le cycle étudié, lors de la diminution de la tension, la conductivité associée ne suit pas la même variation que celle de la montée. La conductivité associée à la descente en tension est toujours supérieure à celle associée à la montée en tension. Ce phénomène se manifeste pour tous les échantillons et est mis en avant dans le Tableau IV. 11. Un phénomène d'hystérésis se produit. Il existe un retard entre le courant appliqué et la conductivité mesurée. Ce phénomène d'hystérésis traduit l'apparition de la non-linéarité de la conductivité en fonction de la tension. Cette hystérèse peut être attribuée à une dissipation d'énergie et semble irréversible car le troisième cycle affiche des conductivités identiques à celles du deuxième cycle. Il serait donc lié à des modifications dans le matériau.

Au cours de l'évolution de la mesure de conductivité, il a été constaté une évolution importante de la température avec la tension qui pourrait être la cause de ce phénomène d'hystérésis et que nous décrivons dans le paragraphe suivant.

#### 4.3.1.2 Evolution de la température avec la tension

La température de l'échantillon est relevée avec une caméra thermique. L'émissivité thermique (représentant le rapport entre l'énergie rayonnée par une surface lorsqu'elle est soumise à un flux incident et le flux incident lui-même) de la plaque est un paramètre important à prendre en compte avant toute mesure. Elle a été mesurée à partir d'un adhésif dont l'émissivité est connue et égale à 1 (Figure IV. 22). La température relevée de l'adhésif sert de référence et est

comparée à celle relevée sur la plaque brute à analyser. L'émissivité de la plaque a été mesurée à  $\varepsilon = 0,95$ .

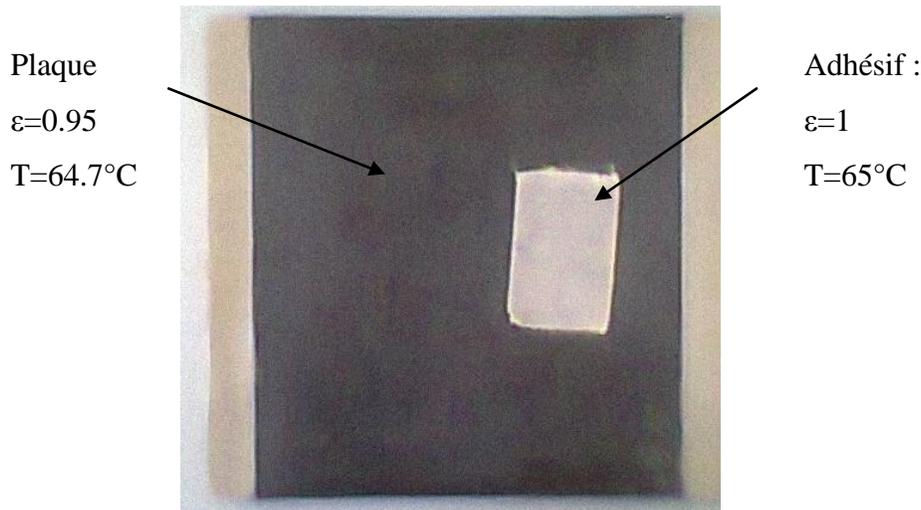


Figure IV. 22: Plaque comparant les émissivités, adhésif :  $\varepsilon = 1$ ; sur plaque :  $\varepsilon = 0,95$

Les températures sont relevées à l'aide de la caméra thermique. Lorsque l'émissivité de la plaque est réglée à 0,95, la température correspond à celle de l'adhésif. Donc pour les mesures réalisées sur les plaques, nous réglons l'émissivité de la caméra thermique à 0,95. L'évolution de la température avec la tension pour les échantillons PEEK/1%, PEEK/3% dans les conditions d'extrusion optimisées et non optimisées sont présentées Tableau IV. 12.

Le Tableau IV. 13 présente les images avec les températures associées obtenues par la caméra thermique. Les images montrent la diffusion de la chaleur à la surface des nanocomposites. Cette étude est limitée au troisième cycle, lorsque la tension est maximum pour avoir un aperçu des températures atteintes par le nanocomposite. La température indiquée sur chaque image est celle relevée au centre de la plaque pour une émissivité fixée à  $\varepsilon = 0,95$ . La température est relevée une fois que le courant est stabilisé ( $< 10\text{s}$ ). La température est indiquée en haut à gauche de l'écran.

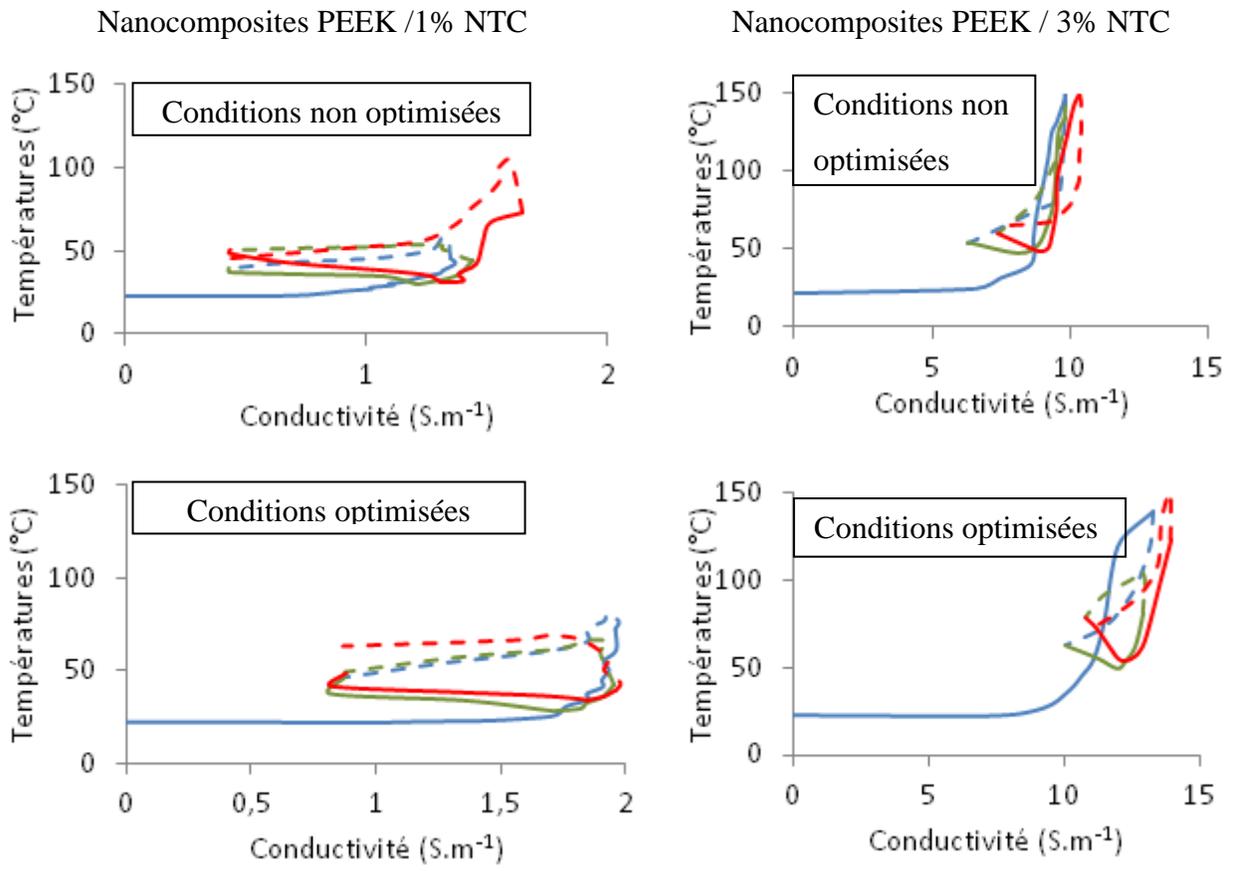


Tableau IV. 12: Température en fonction de la conductivité ; - : 1<sup>ère</sup> montée, -- : 1<sup>ère</sup> descente ; - : 2<sup>ème</sup> montée, -- : 2<sup>ème</sup> descente ; - : 3<sup>ème</sup> cycle ; - : montée, -- : descente

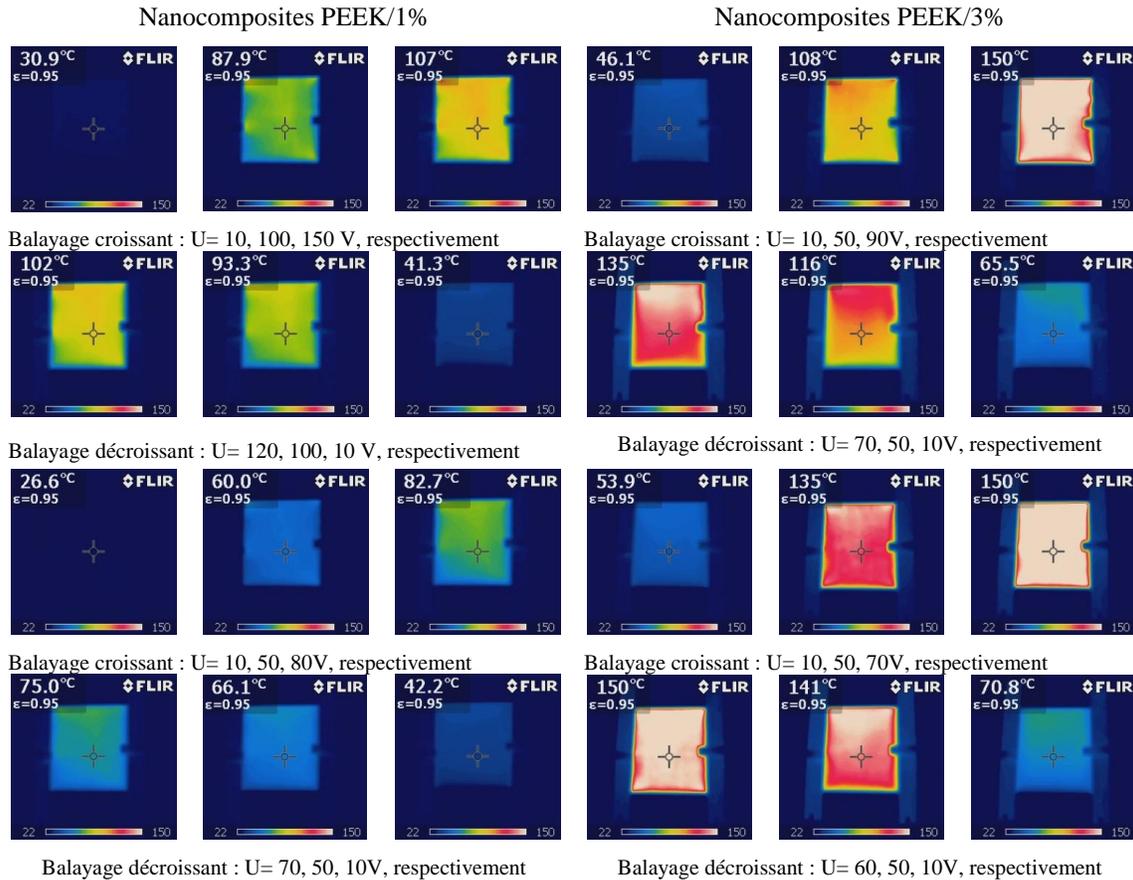


Tableau IV. 13 : Aperçu de la diffusion de la température sur la surface du nanocomposite en fonction de différentes tensions

Dans le Tableau IV. 13, on constate une dissipation de chaleur plus importante pour les échantillons PEEK/3%NTC. La conductivité s'écrit sous la forme  $\sigma = \frac{I \cdot l}{U \cdot S}$ . Si l'intensité I augmente, la conductivité augmente, pour une tension donnée. La puissance s'exprime par  $P = U \cdot I = R \cdot I^2 = R \left(\frac{\sigma U S}{l}\right)^2$ . Une augmentation de la conductivité électrique amène une augmentation de la puissance. Or l'énergie électrique consommée par un appareil est égale au produit de sa puissance P consommée par la durée t de son fonctionnement. Donc, si la conductivité augmente, la puissance augmente aussi, ainsi que l'énergie, pour une unité de temps. Dans notre cas, l'énergie dissipée est transformée en chaleur. Plus le nanomatériau est conducteur, plus le dégagement de chaleur est important à la surface du matériau.

L'hypothèse du phénomène d'hystérésis peut-être mise en évidence lors de cette étude par la dissipation de la chaleur (Tableau IV. 13). D'une façon générale, lors des mesures dans la phase de décroissance de la tension, la température constatée est toujours supérieure à celle du balayage croissant de la tension. Cela correspond au retard de la conductivité sur la tension. La dissipation de la chaleur ne suit pas une loi linéaire avec la tension appliquée.

Dans le Tableau IV. 13, les images thermiques relevées montrent une homogénéité du dégagement de chaleur à la surface des plaques des nanocomposites PEEK/1% et 3% et cela pour toutes les mesures et échantillons. D'une façon générale, la température augmente au centre pour se propager ensuite vers les extrémités de la plaque. Les températures mesurées sont très élevées et dépassent la température de transition vitreuse du nanocomposite.

#### 4.3.1.3 Conductivité dans l'épaisseur Z

La conductivité selon l'axe Z est la propriété recherchée pour l'élaboration de cette nouvelle génération de composites. La matrice, chargée en NTC, et donc conductrice, permet de créer une interface conductrice entre les renforts de carbone et ainsi homogénéiser la dissipation de charges électriques dans la structure. La Figure IV. 23 présente l'évolution de la conductivité des différents échantillons en fonction de la tension appliquée selon l'axe Z.

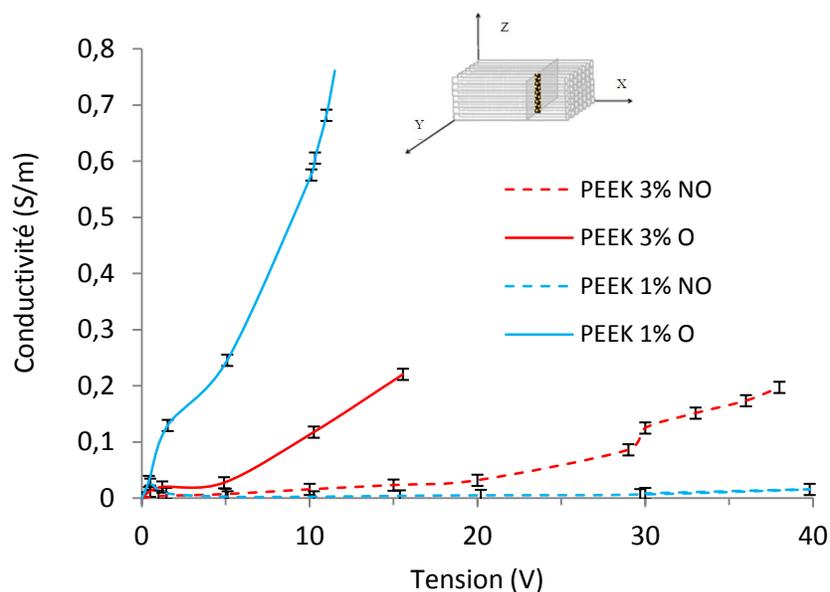


Figure IV. 23: Conductivité ( $S.m^{-1}$ ) en fonction de la tension(V), trait continu: échantillons conditions optimisées, Trait discontinu : échantillons conditions non-optimisées

On observe une nette diminution de la conductivité selon l'axe Z par rapport à celle mesurée sur l'axe X. En effet, pour une même tension et un même échantillon, on constate un facteur 100 entre les deux conductivités mesurées (que l'on obtenait également dans l'étude de la conductivité du chapitre II). On peut aussi remarquer que la conductivité mesurée sur les échantillons extrudés dans les conditions optimisées est encore une fois supérieure à celle mesurée sur les échantillons dont les conditions de mise en œuvre ne sont pas optimales. En revanche, la conductivité du nanocomposite PEEK/1% NTC relevée dans les conditions optimisées est bien supérieure à celle mesurée sur le PEEK/3% NTC dans les mêmes conditions. Pour les paramètres d'extrusion non-optimisés, la conductivité du PEEK/3% NTC est supérieure à celle du PEEK/1% NTC. Cette remarque est contraire à l'étude précédente, où la conductivité du PEEK/1% NTC est inférieure à celle du PEEK/3% NTC.

Pour la conductivité dans l'épaisseur selon l'axe Z, seul le balayage décroissant a été réalisé. En effet, lors de la manipulation, au bout d'une certaine tension, l'intensité recueillie est extrêmement élevée, et augmente sans arrêt. Le nanocomposite est assimilé à une résistance voire un isolant dans ce cas. Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant, au delà d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il se produit un arc électrique dans l'isolant. Dans ce

cas, l'isolant est percé, c'est-à-dire une destruction de l'isolant, irréversible pour les isolants solides (carbonisation). A cette tension, le milieu perd ses propriétés isolantes et permet le passage d'un courant entre les deux points d'application de la tension d'essai. L'hypothèse d'un phénomène de claquage peut être introduite dans cette étude.

La tension de claquage est donc une caractéristique importante. Dans notre étude, il est difficile d'établir cette tension critique de claquage. En effet, lors des mesures, on ne constate pas de tension critique où l'intensité augmente de manière brutale et continue. Cependant, cette hypothèse est à envisager. En effet, dans le chapitre II, on mentionne une conductivité par effet tunnel selon l'axe Z due à la mise en parallèle du réseau de NTC lors de sa mise en œuvre par compression. La création d'un arc électrique est possible uniquement si les charges conductrices sont suffisamment proches et la tension élevée.

## **Conclusion**

La conductivité des nanocomposites PEEK/1%NTC et PEEK/3%NTC a été étudiée selon deux axes, X et Z sur des plaques pressées. L'étude de la conductivité permet de conclure que la conductivité constatée selon l'axe X est nettement plus élevée que celle constatée selon l'axe Z. De la même manière, cette étude de la conductivité a conforté l'importance des paramètres d'extrusion sur les propriétés électriques des nanocomposites. La maîtrise des paramètres d'extrusion est nécessaire afin que la conductivité soit la plus élevée possible. Un phénomène d'hystérésis sur la réponse de la conductivité a aussi été mis en évidence lors des cycles de montées/descente en tension. Ce phénomène est lié à la dissipation d'énergie par effet Joule à travers le nanocomposite. Cette dissipation provoque une augmentation de la température sur la surface du matériau. Afin d'observer l'élévation de la température, une caméra a été installée lors de la manipulation. Les images recueillies montrent une élévation importante de la température avec la tension appliquée ainsi qu'avec l'augmentation de la fraction massique en NTC. La dissipation de la chaleur semble homogène sur toute la plaque ce qui peut indiquer une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice. La conductivité selon l'axe Z a montré des valeurs 100 fois inférieures à celle de la conductivité de l'axe X. Cela s'explique par la mise en œuvre par compression : l'écoulement du polymère oriente le réseau de NTC selon l'axe X. Le phénomène de conduction électrique se ferait donc par effet tunnel. Le phénomène de claquage a

été évoqué et correspondrait parfaitement avec les résultats obtenus. Cependant, des analyses complémentaires permettraient de mettre davantage ce phénomène en évidence.

#### *4.3.2 Conductivité électrique des stratifiés hybrides et comparaison avec les nanocomposites*

On connaît désormais les propriétés électriques des nanocomposites étudiées à une échelle plus importante que celles présentées dans les chapitres précédents. Cette partie propose d'étudier la conductivité selon l'axe Z des composites hybrides dans le but de vérifier une évolution ou non de la conductivité avec l'apport des NTC. La conductivité suivant l'axe X a peu d'intérêt étant donné la présence des fibres de carbone suivant cet axe.

Les tests de conductivité selon l'axe Z sont réalisés de la même manière que pour l'étude de conductivité des nanocomposites mais uniquement avec les nanocomposites réalisés dans les conditions optimisées. Les dimensions des échantillons sont respectées afin d'avoir une étude comparative entre des nanocomposites et des composites hybrides. Ici, en revanche, on introduit un composite à matrice PEEK non chargée considéré comme la référence. La Figure IV. 24 présente l'évolution des conductivités des composites hybrides à matrice PEEK pur, PEEK/1% et PEEK/3% ainsi que des nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% seuls en fonction de la tension.

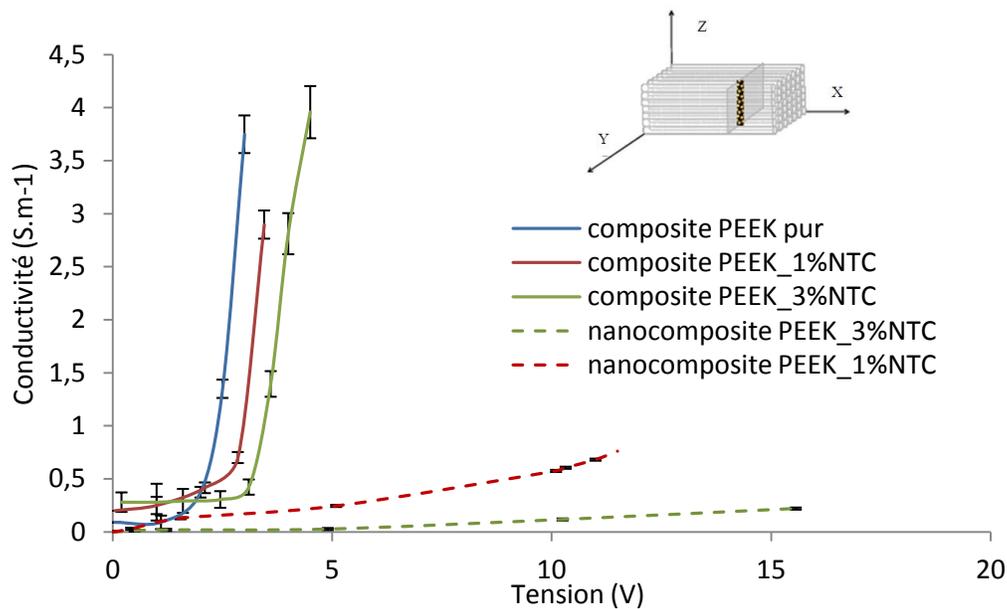


Figure IV. 24: Conductivité ( $S.m^{-1}$ ) en fonction des tensions (V) des composites (traits pleins) et des nanocomposites (pointillés) à différente matrice : - PEEK pur, - PEEK/1%NTC, - PEEK/3%NTC

Aux faibles tensions appliquées on constate que les conductivités des nanocomposites et des composites hybrides ont le même ordre de grandeur ( $<0,5S.m^{-1}$ ) avec une légère supériorité pour les composites hybrides chargés avec 1 et 3% de NTC. Alors que la conductivité des nanocomposites évolue de manière progressive avec la tension appliquée, on constate une augmentation brutale d'environ  $3S.m^{-1}$  de la conductivité de composites hybrides à partir d'une tension d'environ 3V. Ce phénomène de claquage évoqué précédemment se produit à des tensions appliquées plus faibles pour les composites hybrides ( $\sim 3V$ ). De plus, la conductivité relevée sur le composite à matrice non chargée en NTC de référence présente des conductivités supérieures à celles relevées sur les composites hybrides chargés avec 1 et 3% de NTC. Cette meilleure conductivité pour le composite à matrice pur par rapport à ces homologues chargés en NTC peut s'expliquer de différentes manières :

- une pression de mise en œuvre trop importante peut désorienter les fibres de carbone et les faire rentrer en contact suivant l'axe de pression (Figure IV. 25) ;

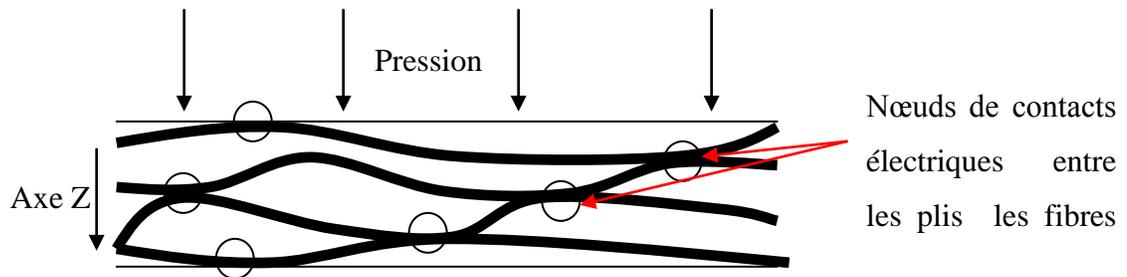


Figure IV. 25: Contact entre les fibres de carbone sous l'effet de la pression de mise en œuvre permettant ainsi la conduction électrique

- le deuxième élément pouvant expliquer ces résultats est la mauvaise imprégnation des fibres par les matrices chargées provoquant des taux de porosité important et par conséquent limitant la conduction électrique. Le réseau de NTC ne peut pas intervenir à cette échelle.

Cette dernière hypothèse peut être vérifiée par l'étude mécanique et l'étude de la porosité des composites hybrides. En effet, un taux de porosité fragilise la structure du composite et donne de moins bonnes propriétés mécaniques.

#### 4.4 Caractérisation mécanique statique des stratifiés hybrides

Des essais de flexion trois points ont été menés sur les composites renforcés en fibres de carbone suivant la norme ASTM D-790. Les éprouvettes ont été prélevées dans les plaques stratifiées, dans le sens des fibres. La Figure IV. 26 présente les courbes de flexion des composites hybrides à matrice non chargée et matrice chargée en NTC à des taux de 1% et 3% massique.

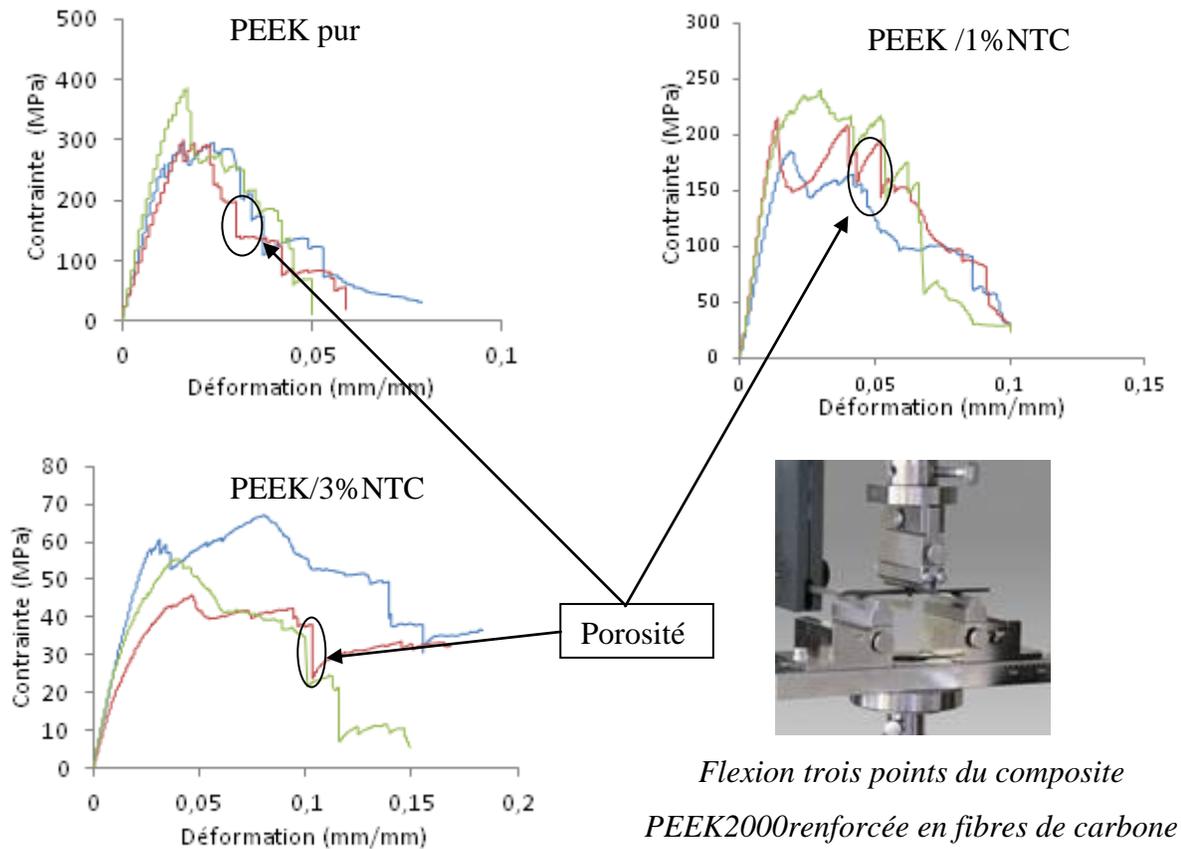


Figure IV. 26: Courbes de flexion des composites hybrides :- : 1er essai, - 2<sup>ème</sup> essai, - 3<sup>ème</sup> essai

Les déformations à la rupture ne peuvent pas être relevées car la rupture se produit par paliers comme on peut le constater sur la Figure IV. 26. Les résultats des modules de flexion sont présentés dans le Tableau IV. 14.

Essai	PEEK_pur	PEEK/1%NTC	PEEK/3%NTC
1	21,48	14,11	7,01
2	27,19	19,39	7,41
3	33,57	19,11	7,83
moyenne	27,42	17,54	7,41
Ecart type	6,05	2,97	0,41

Tableau IV. 14: Modules d'Young (GPa) en flexion des composites

Le module d'Young relatif par pourcentage de fibres est présenté Tableau IV. 15. Cela permet une meilleure comparaison entre les composites qui n'ont pas tout à fait le même taux de fibres initialement.

	PEEK_pur	PEEK/1% NTC	PEEK/3% NTC
Module en flexion	27±6	17±3	7,4±0,4
Taux en masse de fibres	0,48±0,01	0,51±0,01	0,41±0,02
Module / %m fibres	57±11	34±5	18,1±0,3

Tableau IV. 15: Modules de flexion (GPa) des composites

La Figure IV. 27 présente les modules d'Young en flexion en fonction du taux massique de NTC ainsi que le taux volumique de porosité en fonction du taux massique de NTC.

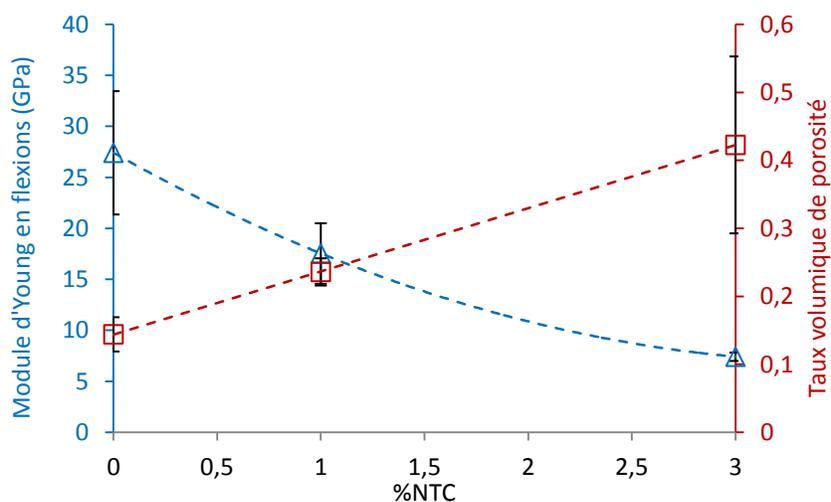


Figure IV. 27: Modules d'Young en flexion (GPa) de nanocomposites ( $\diamond$ ) et composites ( $\Delta$ ) avec le taux volumique de porosité ( $\square$ ) en fonction du pourcentage de NTC

On constate que le module des composites hybrides diminue avec l'ajout des nanocharges. Cette diminution s'accroît pour le composite à matrice PEEK/3%NTC. Les modules des composites tendent même vers ceux des nanocomposites avec l'ajout des NTC dans la matrice. Nous avons vu par ailleurs que la viscosité augmentait avec l'ajout des nanocharges. Le fait que les modules des composites à matrice chargé tendent vers ceux des nanocomposites

confirme la mauvaise adhésion entre les fibres et la matrice qui est due à la viscosité importante du polymère chargé. De plus, l'augmentation de la viscosité ne facilite pas la mise en œuvre du composite et entraîne donc une augmentation de la porosité.

### *Conclusion chapitre IV*

L'analyse des temps de dégradation a montré des temps diminuant avec l'apport de NTC. Cette dégradation accélérée peut être attribuée aux résidus métalliques contenus dans les NTC (après leur synthèse) ce qui favoriserait la dégradation par oxydation de la matrice PEEK et limiterait ainsi leur temps de mise en œuvre. Les temps de relaxation sont eux aussi importants à connaître pour la mise en œuvre afin d'obtenir une bonne imprégnation de la fibre. Les nanocomposites ont montré des relaxations incomplètes comparés à la matrice PEEK pure attribués à la formation du réseau de NTC qui empêche le mouvement hydrodynamique des chaînes de polymère et par conséquent il reste toujours une contrainte résiduelle qui s'explique par le caractère solide viscoélastique du matériau.

Malgré l'approche multi-physique réalisée afin de connaître les paramètres limites de mise en œuvre, l'élaboration du composite hybride « Fibres de carbone/PEEK chargé en NTC » a été réalisée avec un succès mitigé par le procédé de compression à chaud. En effet, la caractérisation physique de ceux-ci a montré des taux de porosité très élevés (~30%) pour les stratifiés à matrice chargée en NTC ce qu'a également confirmé l'analyse par imagerie M.E.B. Ces taux de porosité élevés ont pour conséquence une chute des propriétés mécaniques comme l'a montré l'analyse en flexion trois points avec une chute des modules de flexion d'environ 30% entre le stratifié élaboré avec la matrice pure et celui conçu avec la matrice chargée à 3% m de NTC. La caractérisation des propriétés électriques des stratifiés réalisée avec la matrice PEEK chargée en NTC a montré également des propriétés électriques plus faibles dans l'épaisseur que celles constatées sur le stratifié réalisé avec la matrice pure.

De plus, il a été constaté une augmentation très importante de la température avec la montée en tension. Cette élévation de la température représente un problème, car elle s'élève au dessus de la température de transition vitreuse du matériau ce qui le fragilise mécaniquement. Cette élévation de température a pour effet des montées brutales de conductivité attribuées à des phénomènes de claquages du composite.

Malgré ces résultats, les perspectives sont prometteuses car les nanocomposites sans renforts ont montré d'excellentes propriétés électriques. Une étape d'optimisation des paramètres

de mise en œuvre reste à faire avant de pouvoir apercevoir une réelle influence de l'apport des NTC. De plus, l'obtention d'un taux de porosité plus faible est aisée avec l'utilisation d'une armure de fibre de carbone ayant une perméabilité plus élevée que celle utilisée.

## Références

- [1] Nicodeau C. Modélisation du soudage en continu de composites à matrice thermoplastique. Thèse Ecole nationale supérieure des arts et métiers, Mécanique et Matériaux, 2005.
- [2] Díez-Pascual AM, Ashrafi B, Naffakh M, M.González-Domínguez J, Johnston A, Simard B, et al. Influence of carbon nanotubes on the thermal, electrical and mechanical properties of poly(ether ether ketone)/glass fiber laminates. Carbon. 2011.
- [3] Christophe B. Physique du moulage des composites avancés : aspects théoriques. Technique de l'ingénieur AM 3718, 2012.
- [4] Ledru Y. Etude de la porosité dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques. Thèse Institut Nationale Polytechnique de Toulouse, Génie mécanique, 2009.
- [5] Annual Book of ASTM Standards.1989.
- [6] Bréard J, Saouab A, Bouquet G. Numerical simulation of void formation in LCM. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2003;34(6):517-523.
- [7] E. Ruiz, V. Achim, S. Soukane, F. Trochu, J. Bréard. Optimization of injection flow rate to minimize micro/macro-voids formation in resin transfer molded composites. Composites Science and Technology. 2006;66(3-4):475-486.



# Conclusion générales et perspectives



*Conclusion générale*

Ce mémoire consacré à l'étude de matériaux composites PEEK/NTC s'est focalisé sur la technique de mélange en voie fondue. Le comportement rhéologique et le comportement électrique des nanocomposites ont été étudiés en fonction du taux massique de NTC afin de mettre en évidence le phénomène de percolation rhéologique (traduisant le passage de liquide viscoélastique à l'état de solide viscoélastique à partir d'une concentration critique de NTC) et le phénomène de percolation électrique (passage d'un matériau isolant à l'état conducteur à partir d'une fraction massique critique de NTC) généralement visibles sur les nanocomposites. Le seuil de percolation rhéologique a été déterminé par une loi de Cross à seuil. Cette loi a permis de déterminer le seuil de percolation rhéologique à travers la variation de la valeur de la contrainte  $\sigma_0$  en fonction du taux de NTC. Nous avons montré que le seuil de percolation rhéologique est obtenu à partir de 0,5% m de NTC. Quant au seuil de percolation électrique (par la mesure quatre fils), il apparaît à 0,8% m de NTC. Le seuil de percolation électrique est plus élevé que le seuil de percolation rhéologique du fait qu'il est nécessaire d'avoir un contact intime entre les NTC pour permettre la conduction électrique. On a noté une anisotropie dans les conductivités électriques mesurées selon les axes X et Z du fait d'une certaine orientation des NTC suivant le sens d'écoulement du polymère lors de la préparation des films par compression à chaud.

L'influence des paramètres du procédé de mise en œuvre sur l'état de dispersion des NTC a une importance capitale pour les propriétés visées. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'influence des conditions opératoires du procédé d'extrusion baxis corotative (vitesse de rotation et débit d'alimentation) sur l'état de dispersion. Celui-ci a été évalué sur des prélèvements d'échantillons en sortie de filière et a été évalué par mesures rhéologiques, électriques, et confirmé par spectroscopie RAMAN. Pour les mesures rhéologiques, comme précisé précédemment, la loi de Cross à seuil, dont les paramètres dépendent de l'état de dispersion, a été utilisée pour décrire le comportement rhéologique en régime dynamique des nanocomposites PEEK/1% m et PEEK/3% m. Cette technique d'analyse permet d'étudier l'influence des paramètres d'extrusion sur la dispersion. Pour les mesures électriques, la conductivité a été utilisée comme indice de dispersion. Plus celle-ci est élevée et meilleur est l'état de dispersion.

La spectroscopie RAMAN a permis d'obtenir une cartographie détaillée de la dispersion des NTC dans la matrice PEEK par l'étude des bandes associées à la matrice PEEK et aux NTC. Par ces analyses, on a montré que la qualité de la dispersion des NTC était significativement améliorée à faible débit et à forte vitesse de rotation. Cependant, nous avons trouvé un optimum de dispersion pour les deux mélanges étudiés (PEEK/1%*m* et PEEK/3%*m*) pour des vitesses de rotation des vis intermédiaires et différentes pour chaque concentration de NTC (respectivement 400 et 200rpm).

La relation entre la qualité de la dispersion et les conditions d'extrusion a été établie par l'analyse de la distribution des temps de séjour. Celle-ci a montrée une distribution, et des temps de séjour différents pour les nanocomposites PEEK/1% et PEEK/3% ainsi que pour la matrice pure. En effet, plus le nanocomposite est chargé en NTC et plus sa distribution des temps est étroite et les temps passés dans l'extrudeuse sont longs. Ces distributions des temps différentes pour chaque mélange explique les conditions opératoires optimales différentes obtenues pour chaque concentration de NTC.

La voie mélange-maître sous forme poudre/poudre s'est révélée comme une méthode prometteuse. Elle laisse la porte ouverte à d'autres voies de mélange comme la dilution de master batch ou l'utilisation d'agents compatibilisants qui pourraient être de bonnes alternatives afin d'obtenir une meilleur dispersion. L'ajout des nanocharges de carbone dans la matrice PEEK apporte des propriétés électriques indéniables et cela dans des conditions qui semblent économiquement réalistes. A l'issu de ce travail nous disposons de résultats complets qui permettent la fabrication à l'échelle pilote des nanocomposites PEEK/1%*m*, PEEK/2%*m* et PEEK 3%*m* dans des conditions optimisées. Nous sommes arrivés à une phase de mise en œuvre du composite à une échelle pilote pour la production des compounds (composite dont la formulation est complète) à une concentration fixée en nanotubes et des paramètres de mise en œuvre optimisés. Nous avons montré dans le chapitre IV les principaux paramètres à contrôler pour permettre un bon soudage des nanocomposites entre eux pour la réalisation du composite hybride (nanocomposite renforcé en fibres de carbone). L'étude des temps de dégradation, des temps de relaxation, et les températures de cristallisation ont permis d'établir une fenêtre de mise en œuvre optimum.

*Perspectives*

Les résultats de dispersion n'ont pas pu être expliqués durant ce travail. Cependant, des études d'analyses 4F (Force Field Flow Fractionation) sur des mélanges POE/NTC extrudés sous différentes conditions d'extrusion sont actuellement en cours. L'analyse 4F va permettre d'obtenir une distribution des tailles de NTC en fonction du traitement qu'ils ont subis lors de la mise en œuvre dans l'extrudeuse. Ainsi l'hypothèse de détérioration des NTC pourra être validée.

Une simulation sur le logiciel LUDOVIC<sup>®</sup> serait une perspective intéressante pour connaître nos taux de cisaillement ainsi que pour conforter nos résultats de DTS et pouvoir simuler des DTS avec d'autres géométries de vis.

Il serait également intéressant de travailler sur le procédé de soudage (Ultra son, infra rouge, friction, conduction,...) sur des pré-impregnés PEEK/NTC renforcé en fibres unidirectionnelles de carbone comme l'a fait Jean Florent LAMETHE [1] dans sa thèse avec l'APC2. Cela permettrait d'améliorer la consolidation des composites hybrides.

[1] Lamethe J-F. Etude de l'adhésion de composites thermoplastiques semi-christallins; application à la mise en oeuvre par soudure. Thèse Université Paris VI, 2004.



# Annexes



Annexe 1: Procédure sécurisation

**Phase I :** Etapes utiles nécessaires à la préparation de pesées



- Lunette, manchette et gants  
Serviette ou rouleau de papier comme sous main pour côté « propre » et « sale »
- Flacons avec fermeture ou para film (*poudres & solvants*)
- Ustensiles (spatules, sabots, pissettes et autres objets de travail)
- Serviettes de préférence des languettes imbibées
- Sacs vides avec pictogramme et élastiques



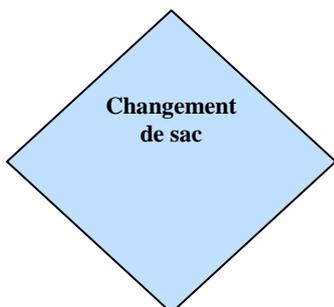
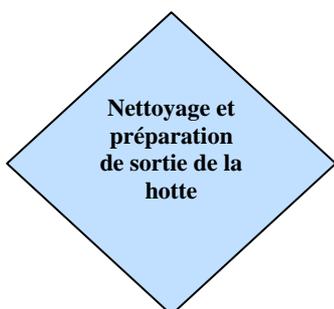
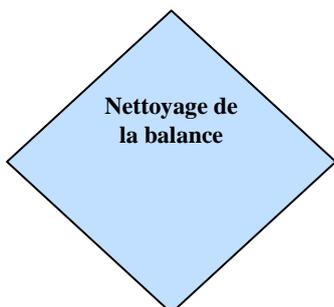
- Placer des serviettes de chaque côté de la balance (*côté « propre » et côté « sale »*)
- Placer un récipient avec un solvant dans la hotte pour déposer les ustensiles après manipulations (*bécher avec liquide solvant pour y tremper immédiatement la spatule après la pesée*)
- Poser un sac plastique avec élastique dans la hotte (*ceci uniquement lorsqu'un changement de sac est nécessaire*)
- Vérifier d'avoir des serviettes de nettoyage où des lingettes sous la hotte
- Déposer les ustensiles du côté propre (*dépendant de chacun : « gaucher » où « droitier »*)
- Déposer les flacons et fioles du côté propre
- Déposer le sac avec le flacon à poudre du côté propre

**Phase II :** Etapes dans la hotte (*Depuis cet instant les mains restent dans l'enceinte !*)



- Ouvrir le flacon vide en déposant le couvercle du côté « sale »
- Prendre une spatule nouvelle ou une du bécher en l'a nettoyant directement avec une languette, puis déposer celle-là du côté « sale »
- Ouvrir le flacon plein, au dessus du côté « sale » et déposer le couvercle renversé vers le haut
- Prendre avec la spatule les portions de poudre en les renversant directement dans le flacon positionné dans la cage à pesée.  
→ Répéter cette manipulation le temps nécessaire pour obtenir le poids juste à votre objectif de pesée.
- Après utilisation, déposer directement la spatule dans le récipient avec le produit solvants (*ex. éthanol dilué*)
- Fermer le flacon d'origine de poudre immédiatement après utilisation
- Prendre une languette pour se laver les gants (*cette manipulation peut se faire multiple fois*)

**Phase III:** Etapes dans la hotte, que lorsque le résultat de la pesée souhaitée est atteinte. L'objectif étant de laisser un équipement propre au prochain utilisateur. *(Les mains restent toujours dans l'enceinte !)*.



- Sortir le flacon de la cage de pesée. Fermer le couvercle du récipient où mettre le para film nécessaire (*dépendant du type de récipient utilisé*)
- Prendre des linguettes pour nettoyer l'intérieur de la balance
  - o Déposer les parties démontées de la balance du côté « propre », mais uniquement après les avoir nettoyées
  - o Jeter les linguettes utilisées directement dans le sac par le système d'évacuation des déchets
- Prendre des linguettes pour nettoyer le clavier de commande de la balance et jeter celles-ci après utilisation
- Contrôler à ce que le flacon d'origine soit bien fermé pour éviter desversements (*surtout si la pesée à nécessité plusieurs prises*)

L'objectif est de préparer la sortie des ustensiles de la hotte

- Replier la serviette du côté « propre » en repliant les coins vers l'intérieur, puis jeter le dans le sac intérieur du système d'évacuation des déchets
- Prendre une lingnette et nettoyer la surface du côté « propre » de la balance puis jeter la lingnette
- Passer les ustensiles du côté « sale » vers la côté « propre » de la manière suivante :
  - o Prendre chaque flacon et chaque ustensile indépendamment du côté « sale », les essuyer l'un après l'autre en prenant à chaque fois une nouvelle lingnette. Jeter chaque lingnette après utilisation directement par le système d'évacuation des déchets dans les sacs à déchets.
  - o Chaque flacon ou ustensile est déposé directement sur la paillasse (résine phénolique) de l'autre côté de la balance (*sens opposé si » droitier » où « gaucher »*).
- Replier la serviette du côté « sale » en repliant les coins vers l'intérieur, puis jeter la lingnette dans le sac du système d'évacuation des déchets

→ Après cette méthode de suivi de manipulations, l'ensemble des flacons et ustensiles sont fermés.

→ Commence la phase de sortie de hotte où si nécessaire, la phase avant le changement de sac. Pour le changement de sac, voici les principales étapes :

- Prendre une lingnette et nettoyer la partie intérieure du sac à déchets fixé depuis l'intérieur de la hotte
- Retirer lentement les manchettes par-dessus les gants et envelopper la manchette et le deuxième gant dans la paume de la main, changer la boule (manchette + gant) dans la paume vers l'autre main, puis
- Retirer avec la main propre la manchette dans la paume avec l'autre boule, puis passer avec plus de force le gant par-dessus la boule (deux manchettes + un gant) pour en faire une boule hermétique en soit
- Jeter cette boule par le système d'évacuation de sacs à déchets

→ Toute manipulation actuelle se fait que par des gants propres

→ Un nouveau sac plastique se situe déjà dans la hotte (phase de préparation de hotte)

- Enlever l'élastique qui fixe le sac plastique interne, tourner le bout du sac sur lui-même, retourner le sur lui-même, puis passer l'élastique au-dessus du nœud « col de signe ». Ensuite fermer le sac plastique avec l'élastique et pousser ce sac plein vers le sac externe du système d'évacuation des déchets
- Prendre le nouveau sac plastique préparé initialement dans la hotte et le fixer au rebord avec la nouvelle élastique

**Phase IV:** Etapes sans gants permettant de sortir de la hotte  
L'objectif étant de laisser un équipement propre au prochain utilisateur.

Le sac plastique est fixé au système d'évacuation des déchets, mais toujours dans la hotte.

**Important :** Définissez dans la procédure, si les gants sont autorisés à être porté en laboratoire OUI ou NON



#### Suite

Dans le cas **OUI**

- Prenez les flacons afin de poursuivre les manipulations en laboratoire
  - o Le flacon d'origine retourne dans l'armoire chimique ou frigo
  - o Le flacon avec la poudre pesée sera transporté au prochain poste de travail (ex. sorbonne)
- Changer le sac selon procédure ci-dessus

→ Cette manipulation se fait avec la première paire de gants

Dans le cas **NON**

- Retirer la deuxième paire de gants également en format « boule », puis placer la boule de gants du côté avant du système d'évacuation des déchets (sachant que le sac plastique est toujours visible dans la hotte, et non retiré dans le sac externe).
- Sortir les mains de la hotte et prendre un nouveau sac extérieur à la hotte pour finaliser le changement de sac extérieur
- Retirer l'élastique noir, enlever le sac plastique, faire un nœud directement dans le sac et jeter dans les poubelles spécialisées ayant un couvercle cliquant (*très sûr et ingénieux*).
- Prendre un nouveau sac avec élastique et le fixer
- Enfoncer le sac externe dans le système d'évacuation des déchets et agripper le sac interne qui fut fixé précédemment depuis l'intérieur de la hotte et retirer les deux sacs en s'aidant avec la boule de gants (*moyen d'avoir du volume de prise*)
- Prendre les flacons fermés déposés en avant de la hotte, afin de la transporter selon une méthode définie au prochain poste de travail (*domaine des sociétés spécialisées dans le transport de produits toxique en laboratoire*).

→ Cette manipulation se fait sans gants

Annexe 2 : Caractérisation mécaniques**1 Conditions d'injection**

Dans le cadre des différentes caractérisations des nanocomposites PEEK/NTC, il est nécessaire de disposer des éprouvettes de traction : Le procédé d'injection a donc été requis pour la mise en forme des échantillons.

Ce procédé se décompose en cinq étapes :

- La phase de plastification
- L'injection
- Maintien
- Le refroidissement
- L'éjection

Il existe de nombreux paramètres variables tels que : la vitesse d'injection, la vitesse de vis, le temps de refroidissement ou encore la température du moule, la pression et le temps de maintien... que nous n'avons pas étudié dans ce projet. On s'est servi d'une presse à injecter DK Type Opsys 65/320 de force de fermeture de 65 Tonnes (Figure III. 1). Les conditions d'injection sont présentées Tableau III. 1. Les températures de mise en œuvre de chaque compound sont présentées Tableau III. 2.

	PEEK pur	PEEK 0,5%	PEEK 1%	PEEK 3%	PEEK 5%
Vitesse dosage (tr.min <sup>-1</sup> )	250	250	250	250	250
Injection (mm.s <sup>-1</sup> )	50	50	50	50	50

Tableau III. 1: Conditions d'injection des nanocomposites PEEK/NTC



Figure III. 1: Presse à injecter DK Type Opsys 65/320

	Buse (°C)	Zone 1 (°C)	Zone 2 (°C)	Trémie (°C)
PEEK pur	390	375	360	350
PEEK/0.5CNT	390	380	370	360
PEEK/1CNT	390	385	380	370
PEEK/2CNT	395	390	385	375
PEEK/3CNT	400	400	390	380
PEEK/5CNT	impossible	Impossible	Impossible	impossible

Tableau III. 2: Températures d'injection pour chaque nanocomposite PEEK/NTC

Le nanocomposite PEEK/5%<sub>m</sub> de nanotubes de carbone n'a pas pu être injecté. En effet, la viscosité de ce mélange était trop élevée pour les capacités techniques de la presse. Un deuxième problème à l'injection des éprouvettes était la régulation du moule qui ne montait pas au delà de 95°C contre les 160°C préconisés. Les conditions d'injection ne sont donc pas optimales et sont relativement extrêmes pour permettre l'obtention d'éprouvettes de traction sans défauts. Les éprouvettes injectées ont subies un recuit à 200°C pendant 60 minutes afin de relâcher les contraintes internes emmagasinées lors du refroidissement et qu'elles puissent cristalliser. (Se référer au chapitre II partie cristallisation)

## 2 Etude de la dispersion des mélanges PEEK/NTC

L'objectif visé par nos travaux, au sein du projet InMat, est l'amélioration des propriétés conductrices de la matrice de PEEK par l'ajout de NTC, tout en conservant des propriétés permettant sa mise en œuvre. Pour cela on se focalise sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et électriques des mélanges PEEK/NTC préparés. La connaissance et la maîtrise des propriétés rhéologiques des nanocomposites PEEK/NTC sont d'une importance fondamentale pour l'optimisation des procédés de fabrication et des caractéristiques des produits finis. On cherche dans un premier temps à mettre en évidence l'influence du taux massique de nanotubes de carbone sur la réponse rhéologique (en régime viscoélastique linéaire et en régime non linéaire) et électrique des nanocomposites.

### **3 Etude de la morphologie des NTC par clichés de Microscopie Electronique à Balayage (M.E.B)**

L'étude microscopique au M.E.B a pour objectif l'étude de la morphologie des NTC dans la matrice PEEK principalement, mais aussi l'étude de la dispersion des NTC. Les différents échantillons de PEEK/NTC ont été préparés à l'Institut Clément Ader (ICA) en collaboration avec François BOYER (doctorant sur le projet INMAT) à partir des éprouvettes de traction. La surface étudiée représente le faciès de rupture en traction des éprouvettes injectées. Cette première étude de microscopie permet de se rendre compte de la formation du réseau de NTC avec l'augmentation de la fraction massique en NTC. Elle donne aussi des informations sur le désenchevêtrement des NTC dans la matrice PEEK par le procédé d'extrusion biphase puis d'injection. La Figure III. 2 présente deux clichés M.E.B pour chaque nanocomposite PEEK/NTC chargés avec 0,5-1-2 et 3% en masse de NTC à deux grossissements différents (\*15000 clichés de gauche et \*50000 clichés de droite).

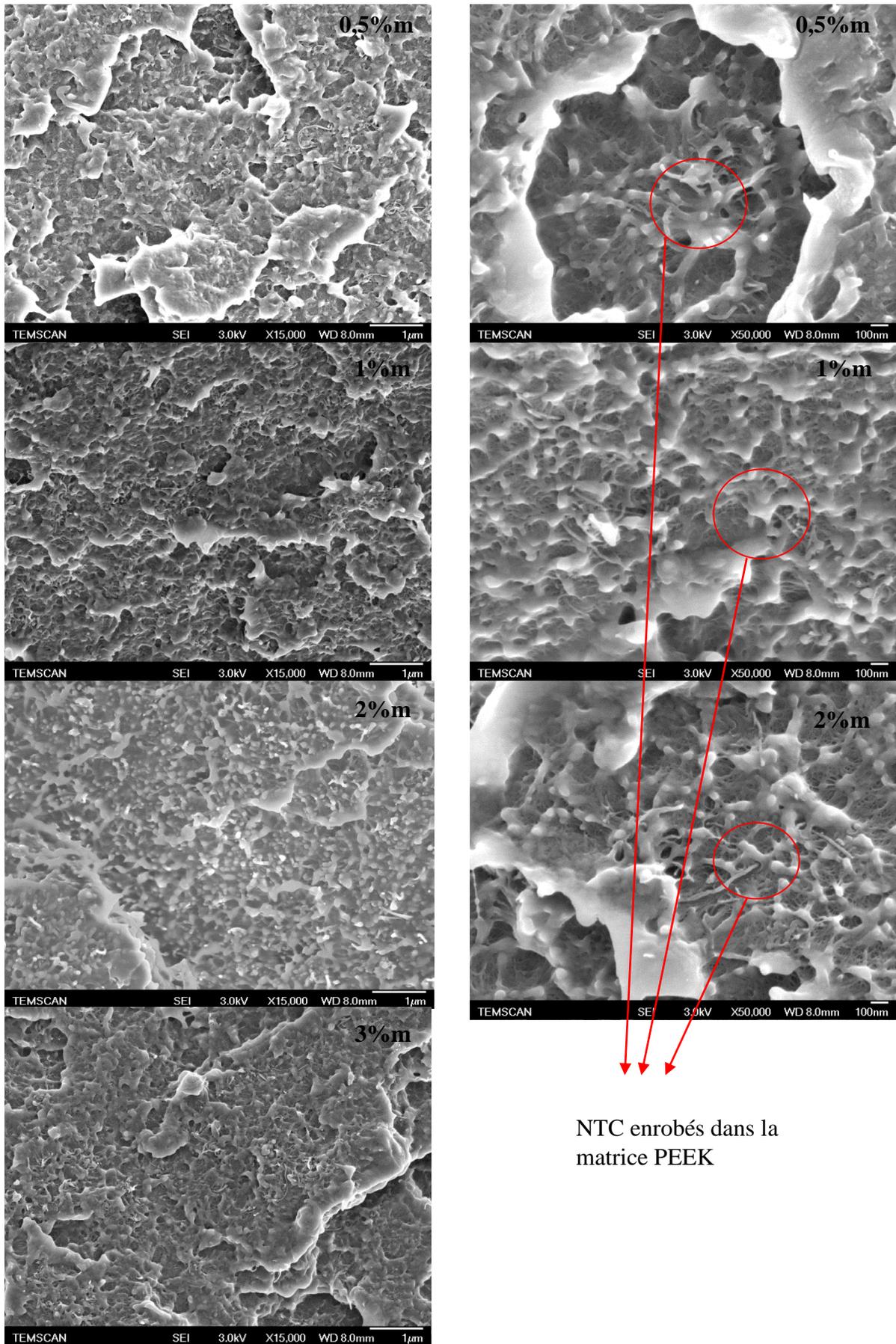


Figure III. 2: Clichés M.E.B des faciès de ruptures des différentes éprouvettes PEEK/NTC

On constate que les NTC sont bien imprégnés dans la matrice PEEK. En effet, celle-ci PEEK enrobe bien les NTC ce qui peut indiquer une bonne affinité entre les NTC et la matrice PEEK. Les NTC semblent bien désenchevêtrés, dispersés. On ne constate pas d'agglomérat de NTC et on distingue clairement les nanotubes de carbone seuls. Sur la surface étudiée, la répartition des NTC semble homogène. A partir du grossissement et de l'échelle, on peut estimer un diamètre des NTC inférieur à 50 nanomètres ce qui est supérieur aux caractéristiques données par le fournisseur. La surface étudiée ne montre pas d'amorce de rupture dû à des nanotubes mal dispersés ou mal imprégnés dans la matrice PEEK. On ne constate pas de voie « sèche ».

#### 4 Comportement mécanique dynamique à l'état solide-Torsion rectangulaire

Cette partie a pour objectif l'étude du comportement thermomécanique des nanocomposites. Le module de conservation ( $G'$ ), le module de perte ( $G''$ ), ainsi que la tangente de l'angle de perte ( $\tan \delta$ ) (processus de relaxation lors de la transition vitreuse égale à  $G''/G'$ ) sont présentés respectivement Figure III. 3, Figure III. 4 et Figure III. 5. Sur la plage de température étudiée, on peut distinguer trois domaines de transition:

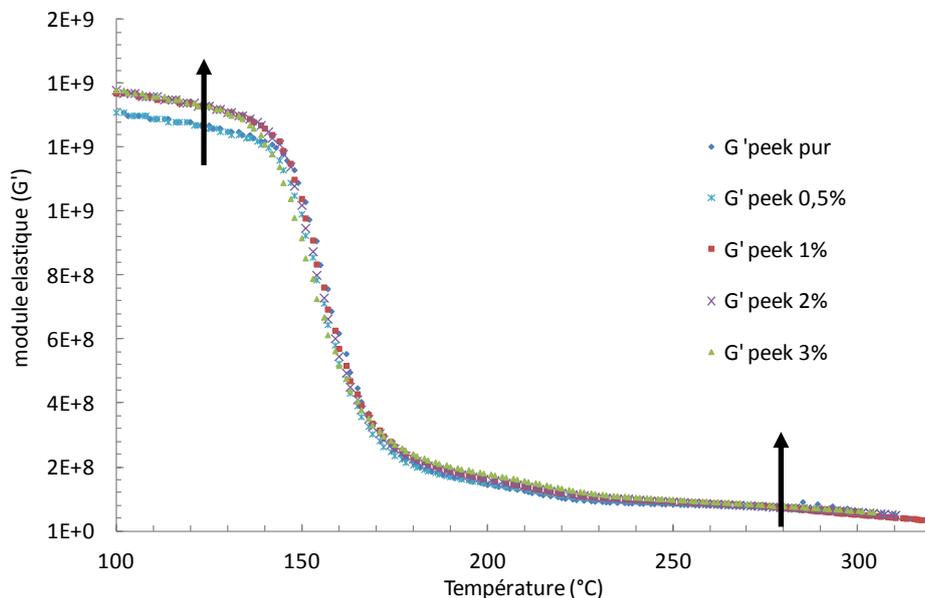


Figure III. 3: Module de conservation  $G'$  des différents nanocomposites PEEK/NTC en fonction de la température

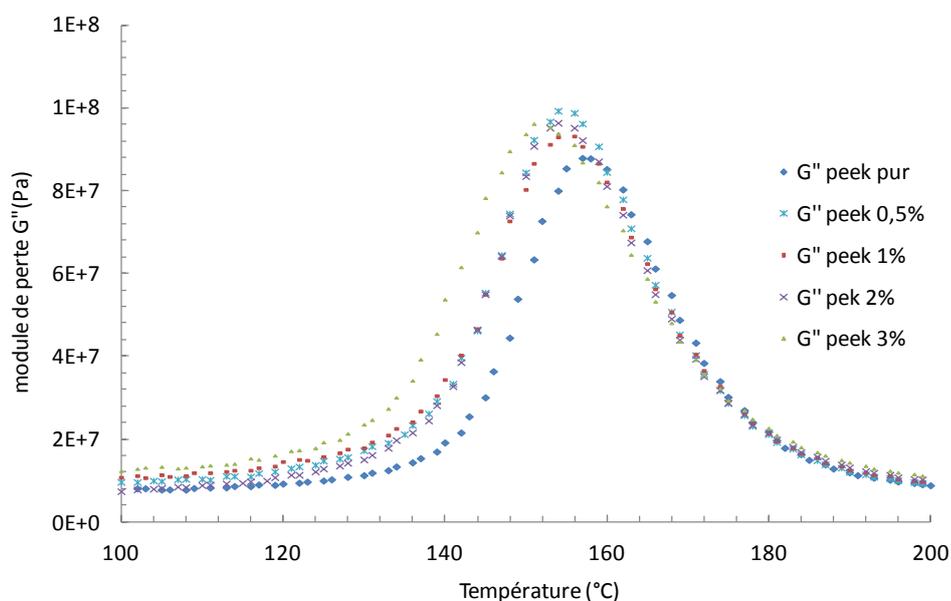


Figure III. 4: Module de perte des différents nanocomposites PEEK/NTC en fonction de la température

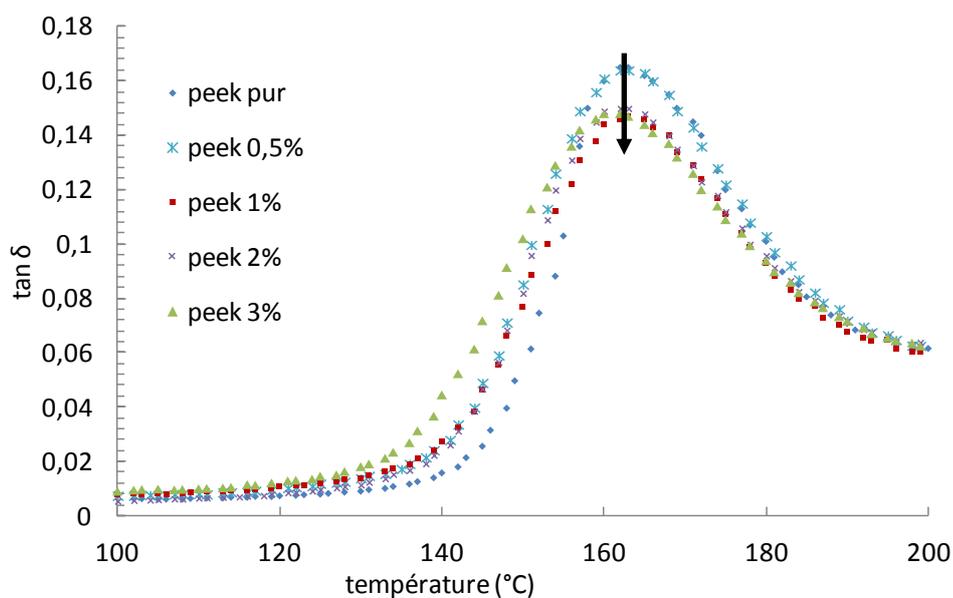


Figure III. 5: Tangente de l'angle de perte  $\tan(\delta)$  pour les différents nanocomposites en fonction de la température

	PEEK pur	PEEK_0,5NTC	PEEK_1NTC	PEEK_2NTC	PEEK_3NTC
$G'$ (GPa) à 40°C	1,41	1,42	1,47	1,48	1,48
$T_\alpha$ (°C)	164	163	163	163	163
$G'$ (MPa) à 300°C	52	55	55	60	70

Tableau III. 3: Module de conservation en cisaillement (GPa) à 40°C et Température de transition vitreuse (°C) des différents nanocomposites

Le premier domaine correspond à l'état vitreux du polymère et s'étend jusqu'aux températures inférieures à 150°C. Le matériau est à son état vitreux et présente donc des modules de cisaillement élevé avec plus de 1,4GPa. Malgré la rigidité de la matrice à cette température, on peut tout de même relever une augmentation du module de cisaillement jusqu'à obtenir 1,5GPa avec l'ajout de 3%<sub>m</sub> de NTC (Tableau III. 3). Diez Pascual [1] a aussi reportée cette augmentation de module avec l'ajout des NTC dans la matrice PEEK dans cette zone vitreuse.

Le second domaine correspond à la transition vitreuse du polymère. Cette transition s'étend sur une plage de température allant de 140°C à 190°C et est caractérisée par une chute brutale du module de conservation qui passe de 1,3 à 0,2GPa. Cette transition affecte aussi le  $\tan \delta$  qui montre un pic sur ce même domaine de température. Le maximum de ce pic correspond à la température de relaxation mécanique ( $T\alpha$ ) du PEEK liée à la transition vitreuse. Ce pic de relaxation mécanique  $\alpha$  à 160°C n'évolue pas en température avec la concentration en nanotubes de carbone (Tableau III. 3). On peut tout de même noter, une différence d'environ 10°C avec les températures de transition vitreuse relevées en DSC dans le chapitre I sur les PEEK. Cela s'explique par la taille des échantillons, la rampe en température. En revanche, le pic de  $\tan \delta$  diminue en amplitude avec la fraction massique de NTC. Ceci est confirmé avec la diminution des aires des pics de relaxation (Figure III. 6 a) et b).

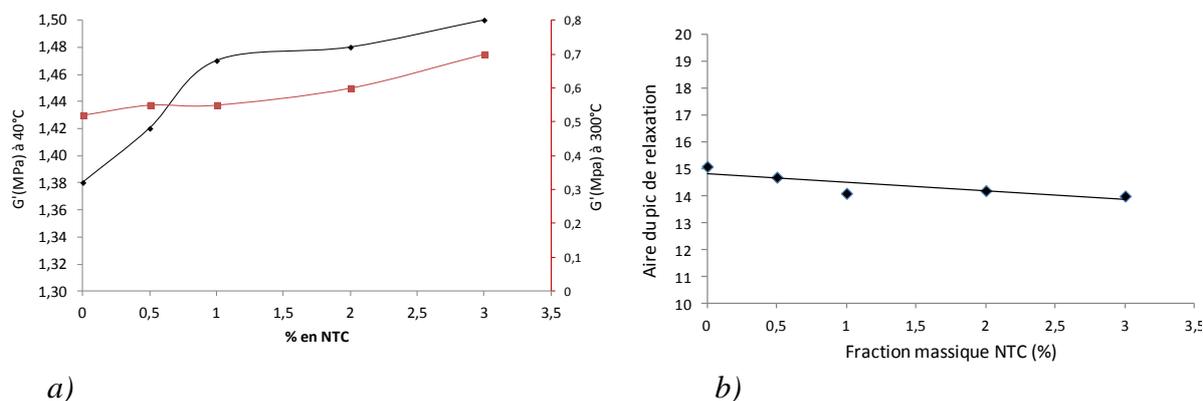


Figure III. 6: évolution du module avec le taux de NTC à 40°C et 300°C et Aire des pics de relaxation  $\tan \delta$  en fonction du taux de NTC

Le troisième domaine correspond aux températures supérieures à 200°C. Cette zone correspond au plateau caoutchoutique. On constate que module de conservation  $G'$  évolue avec la concentration en nanotubes de carbone (Figure III. 6.a). La Figure III. 7 présente les tracés des modules relatifs des nanocomposites ( $G'$ nanocomposite/ $G'$ matrice), afin de mettre

en évidence les effets de renforts des nanotubes de carbone sur les propriétés thermomécaniques des nanocomposites. On peut observer une augmentation des modules relatifs avec l'ajout des NTC jusqu'à une température de 133°C. Passé cette température, les modules relatifs chutent de manière brutale jusqu'à une température de 160°C, ce qui correspond à la température de relaxation mécanique. Après 160°C, les modules relatifs remontent. L'effet de renfort des NTC arrive à son maximum à 216°C.

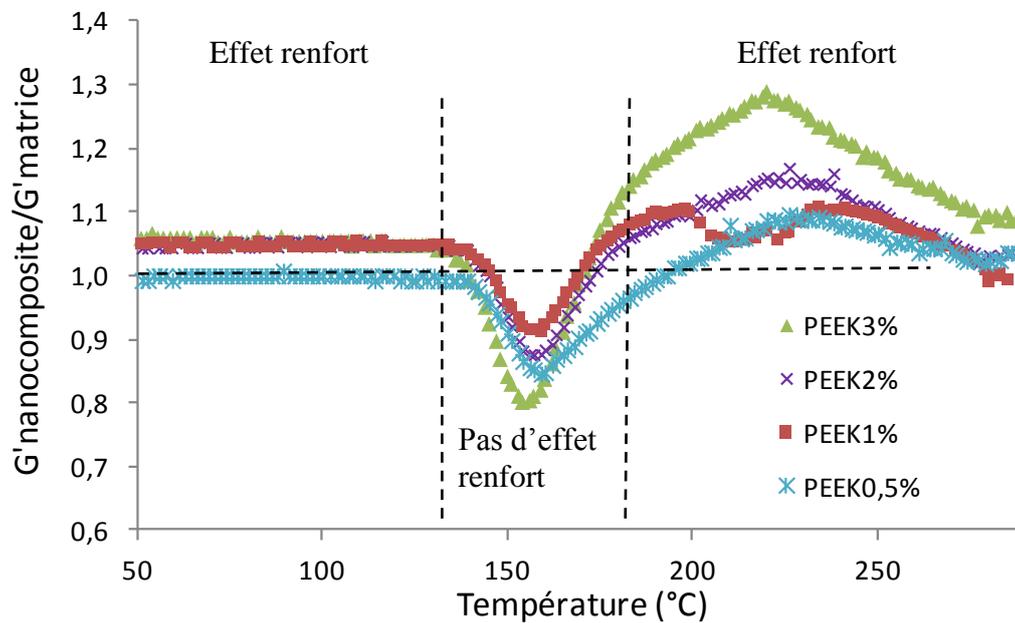


Figure III. 7: Variation du module relatif en fonction de la température pour les différents nanocomposites PEEK 1000

*Annexe 3: Calibration DTS***1 Experimental:****1.1 Apparatus**

A co-rotative twin screw extruder from LABTECH Engineering was used for the experimental RTD measurement. The barrel is composed of ten zones, each one being independently thermo-regulated. The ratio of length to diameter of the screw ( $L/D$ ) is 40 with an output diameter of 2mm and a screw diameter of 16mm. Figure 1 describes the geometry characteristic of the screw elements along the barrel. Screw profile is one parameter which plays a role very important on the RTD. Different screw elements were used, including kneading elements with positive pitch and screw sections with knitting elements. The barrel temperature is shown Table 1 was kept constant for all specimen studied.

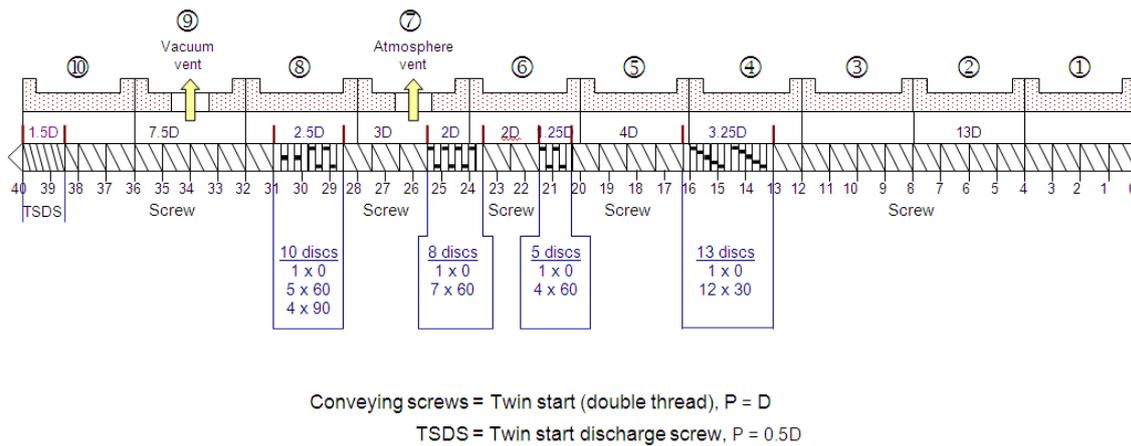


Figure 1 : screw configuration with the mixing zone used for the study ( $L/D=40:1$ )

die	9	8	7	6	5	4	3	2	1
370°C	380°C	385°C	390°C	390°C	390°C	385°C	380°C	370°C	360°C

Table 1 : Temperature barrel used for RTD measurement with PEEK as matrix

## 1.2 *Material*

### Polymer

The polymer used for this work is the high performance thermostable poly (ether ether ketone) (PEEK) 2000 grade supplied by EVONIK DEGUSSA GmbH in fine powder form (around 500 microns) (Data from Evonik:  $M_w \sim 23\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $T_g = 143^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 345^\circ\text{C}$ ,  $d_{25^\circ\text{C}} = 1.2$ ). Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) Graphistrength<sup>®</sup> supplied by ARKEMA (Data from Arkema: density  $50\text{-}150\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , 5-15 layers, with an average diameter of 15 nm and 0.1 to 10  $\mu\text{m}$  in length, carbon purity of 90%) were used without further purification.

### Processing method

The PEEK powder was first dried in an oven at  $140^\circ\text{C}$  during 6h in order to remove moisture. The PEEK powder was then mixed with 3wt% in MWCNTs by manual shaking until a homogeneous mixture has been obtained. This mixture was placed into a volumetric hopper feeder specifically designed to contain aerosols. The extruder is set up with a hermetic connection with the hopper feeder to work in safe conditions and observing the national security standards (Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) standards) [2].

### Tracer:

Because of the totally black color of the compound, we cannot use a tinting substance. Moreover, the tracer must have good thermal properties. In this case it must resist over  $400^\circ\text{C}$  without any degradation or weight loss. As a consequence, we worked with ultra fine iron powder with an average size particle of 6-8 micrometers and a purity of 99% provided by GOODFELLOW. The tracer concentration must not affect the polymer flow during extrusion. That is why we performed a preliminary study to know the influence of mass tracer on the Residence Time Distribution (RTD) response and also on the polymer flow to be sure to not deform the signal. This study was previously performed on the pure PEEK matrix.

## 1.3 *Principle of detection*

The measurement of the RTD is based on the variation of the magnetic attraction of the blend iron powder/polymer, induced by the presence of the iron powder. The tracer sensor was a device composed of powerful magnets of 2Kg as force installed on a balance as shown Figure 2. The extruded strand was cooled down in a water bath before being pulled by rolls

(at output speed to be sure to not stretch the strand) and passed through a Teflon tube (to avoid strand vibration) which is maintained at constant position.

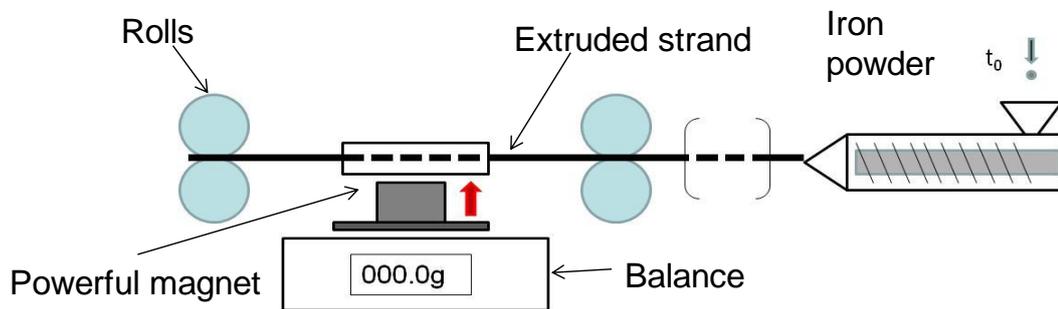


Figure 2 : Detection principle

When the polymer strand is stabilized, the tare of the balance is made, and the measurements are recorded directly toward a computer. To obtain detection, a small quantity of iron powder is manually injected into the hopper of the extruder, this is ( $t_0$ ). The magnetic sensitivity of the extruded strand changes with the concentration of the iron powder and consequently, inducing a magnetic field imposed by the magnet. As a consequence, it is attracted by the strand filled with iron powder and makes lighter the measured weight.

## 2 Calibration with pure PEEK:

The principle of the measurement is to record a mass induce by magnet attraction over the time. The mass to introduce is essential. Indeed, it is necessary to study the influence of the tracer mass introduced on the RTD in order to obtain the best ratio signal on noise as possible without perturbing the polymer flow. The following part describes the calibration necessary to calibrate and to optimize the sensor response.

### 2.1 Influence of mass tracer on the RTD:

The influence of mass tracer on the obtained signal but also on the RTD response and on the polymer flow has been studied. Three different weights of tracer were tested: 0,25g; 0,5g; and 1g. The PEEK 2000 grade that was extruded at 400 rotations per minute and 1Kg/h as output mass flow rate was chosen for this experiment. The screw profile and the barrel temperatures were chosen equal to the parameters previously cited Table 1. The Figure 3 shows the RTD for three mass of tracer. The signal received was divided by the mass tracer in order to obtain a relative signal (Figure 3). At the end of each experiment, a totally clean

signal must appear to be sure that there is no doubt about residual iron powder for next experiment.

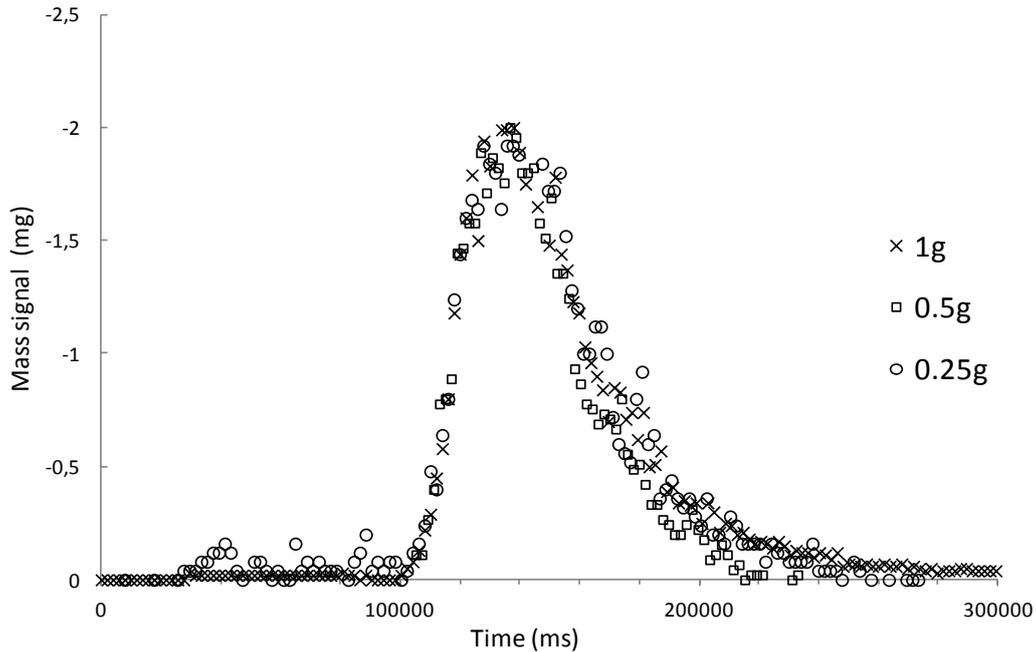


Figure 3 : Relative RTD for several mass tracer (0,25; 0,5; 1g). Signal divided by mass tracer

Figure 3 shows the RDT response of PEEK 2000 grade wherein the mass tracer variation is studied. The RTD curves aspects are all the same whatever the iron powder mass. Indeed, the response starts at the same moment, the top signal is at the same level in term of amplitude and time and the mass signal decreases in the same way for each curve. We can interpret that the mass tracer incorporated in the extruder in our case does not affect the RDT response. On the other hand, we note that, the more the mass concentration is low, the more the signal noise is high, as it can be seen with the 0,25g tracer curve. Mass tracer has effect on noise. Indeed, the signal amplitude grows with the amount of tracer in the plastic wire, but the noise is essentially due to vibrations of the strand during the experiment, and its amplitude grows less.

## 2.2 Influence of mass tracer on rheological properties:

Rheological behavior of several compounds of PEEK/ferrite charged with 0, 5 and 10% in mass of iron powder was observed to check the effect of iron powder on the polymer flow during extrusion. The compounds of PEEK/iron powder were made by extrusion then hot pressed to obtain disks of 25mm of diameter and 2mm in thickness. The rheological measurements were performed on an AR2000 (imposed stress) using 20mm diameter parallel

plates. All specimens were previously dried at 140°C, then, tested at 360°C under nitrogen atmosphere to prevent degradation by oxidation. Dynamic strain sweep tests were performed to determine the linear viscoelastic regime; the shear strain amplitude of the further experiments was chosen in this regime. We also checked the absence of evolution of the rheological properties during experiments, by performing time sweep tests. The spectromechanical analysis of samples was then determined from 0.01 to 100 rad.s<sup>-1</sup> at fixed temperature of 360°C. Complex viscosity against angular frequency for the three iron powder concentrations are shown Figure 4.

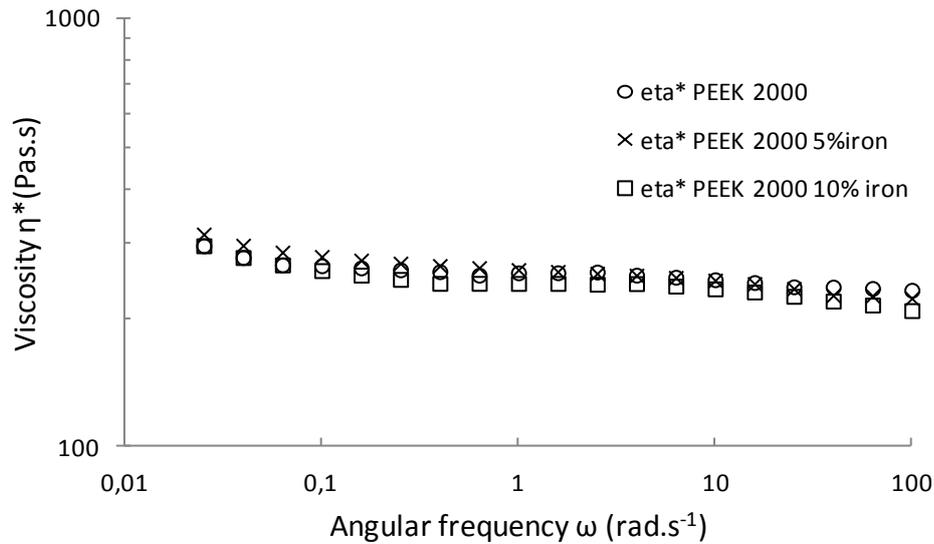


Figure 4 : Complex viscosity  $\eta^*$  (Pa.s) vs frequency  $\omega$  (rad.s<sup>-1</sup>) for the PEEK iron powder compound at 360°C under nitrogen atmosphere

As shown Figure 4, the rheological measurements confirm that the addition of iron powder for these concentrations does not affect the rheological behavior of the PEEK, and so the polymer flow. In fact, the Newtonian plateau does not varied with iron powder concentration.

### 2.3 Strand diameter calibration:

During extrusion, the strand diameter is constant, but two different experiments can lead to two different strand diameters, the detected signal intensity is also affected by this parameter. To normalize our signal for all our experiments, the effect of the strand diameter on the measured signal has been studied.

For this study, a blend of PEEK powder at 2,5wt% of iron powder has been prepared. Then it has been extruded at constant screw speed and mass flow rate, but with different draw ratio at the output of the extruder, to change the strand diameter.

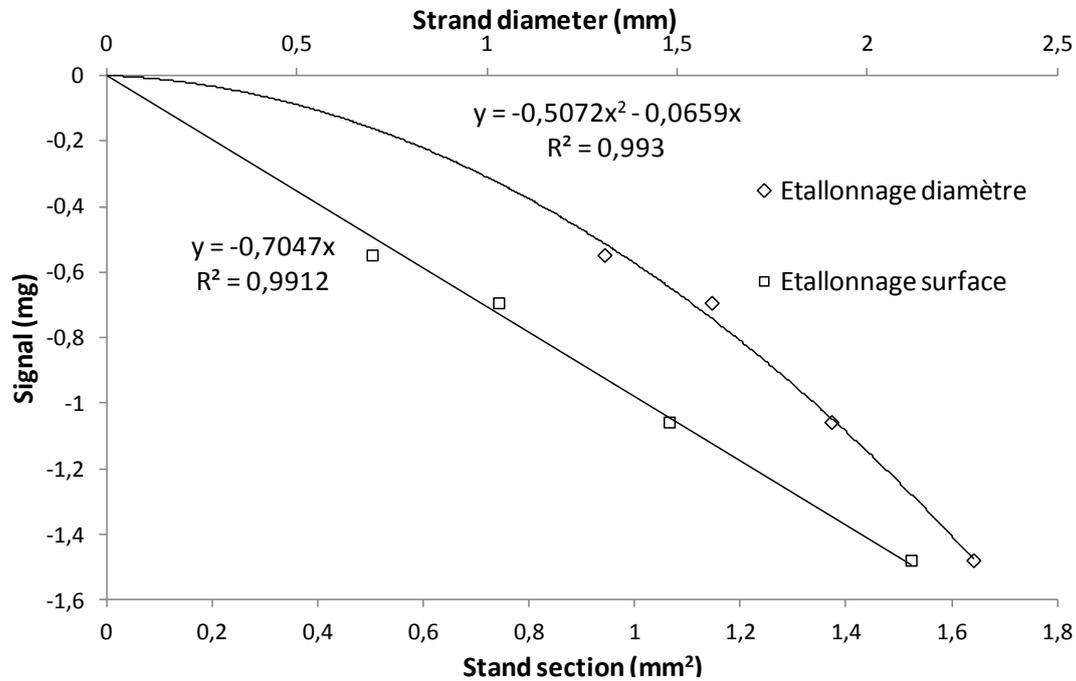


Figure 5 : Signal versus strand diameter or strand section

The Figure 5 shows that the signal intensity depends on the square diameter. Indeed, it also shows that the signal intensity is proportional to the wire section. It implies that we can normalize all our measurements to a strand diameter of 1mm<sup>2</sup> dividing the signal by the strand section (in mm<sup>2</sup>).

#### 2.4 Translation of mass signal in tracer concentration (%) over the time:

A mass induce by magnet attraction versus the presence of iron in the extrude strand is also measured. The iron concentration corresponding to this mass response is not known. It is now necessary to translate this mass attraction in tracer concentration signal over the time. The question is: Is the signal proportional to the tracer concentration? For this study, four different compounds of PEEK/iron powder (2.5; 5; 7.5; and 10% in weight) have been performed. PEEK powder and iron powder were manually mixed to obtain a well mixed blend then extruded in the same conditions previously cited. We observe the evolution of the

signal over the time until it become stable. A curve representing the iron concentration versus the measured signal normalized to a strand diameter of 1mm<sup>2</sup> is then obtained in Figure 6.

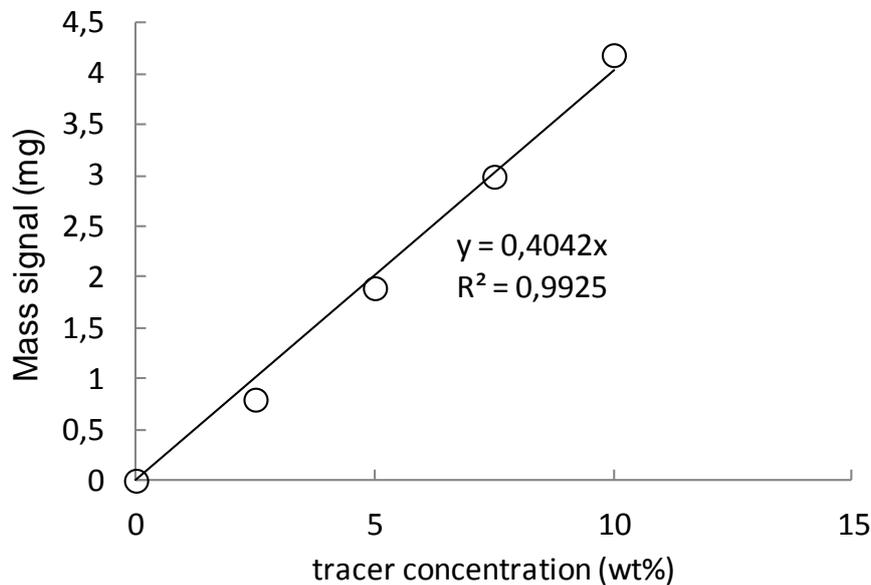


Figure 6: Translation of mass signal in tracer concentration over the time

These results have shown that the mass signal received is proportional to the tracer concentration. We have just to transform the signal using the found equation to obtain the concentration in iron powder.

All of our next experiments have also been normalized, and the signal has been transformed into a percentage of iron contents by mm<sup>2</sup> of strand. It is also important to note that the residence time measurements are performed for iron contents less than 5% in weight, then the iron contents don't modify the rheological behavior of the PEEK.

## 2.5 Smoothing curves:

Because of vibrations and also to the small inhomogeneities of the strand diameter, the signal received is noised by many parasites which affect the quality of information.

That is why a smooth treatment using the Fast Fourier Transform (FFT) is necessary to model efficiently the parameters (mean time, peak area ...) of the obtained results. Indeed, this operation allows the viewing of the RTD spectra, and the biggest frequencies, which are the most of them due to the noise, are negated. So, only the low frequencies are taken into account and by this way, and using the Inverse Fast Fourier Transform (IFFT) on the spectra without high frequencies, a smoothed curve is obtained. Obviously, it is important to conserve

the biggest quantity of the signal spectra as possible, in order to not lose information. A compromise must be done between information and modeling. First and foremost, the noise must be as low as possible during the experiment and then the smoothing must not be too strong.

## 2.6 Repeatability:

One of the most important conditions for these measurements is to know if the obtained results are reliable concerning the repeatability. The residence time measurement for the pure PEEK grade 2000 has been performed four times to evaluate the errors which can be made with this method.

After a curve treatment using a Fast Fourier Transform method, the figure 1 is obtained.

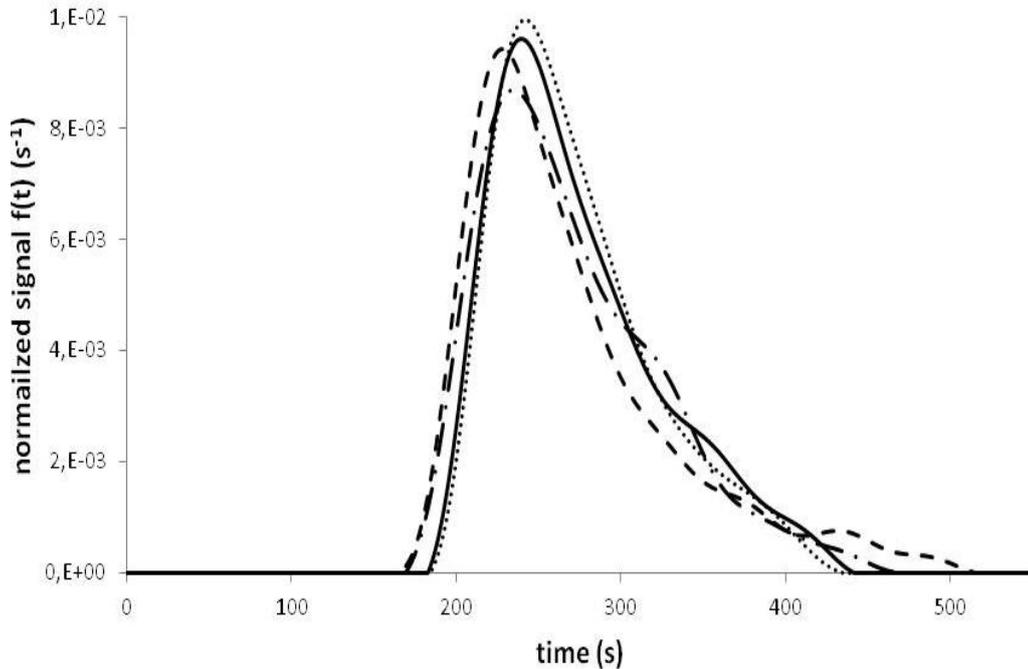


Figure 7 : Repeatability of RTD measurements

From the figure 1, mean times have been calculated using the formula:

$$t_{mean} = \int_0^{+\infty} t \cdot f(t) dt$$

Table 1 is obtained:

experiment n°	1	2	3	4	average	standard deviation
$t_{mean}$ (s)	270.3	274.8	269.4	273.1	271.9	2.5

These results show that the measurements are reliable concerning the repeatability. Indeed, the error made for a mean time measurement is around 0.92% of the mean time value.

### 3 Modeling

Two models have been used to fit to the RTD measurements leading to different parameters. Both are considering the extruder as a combination of two kinds of reactors:

- CSTR
- PFR

The first model give us two parameters: The optimal numbers of CSTRs that best represent our extruder, and the mean residence time of one CSTR:

$$f(t) = \left(\frac{N}{\bar{t}}\right)^N \cdot t^{N-1} \cdot \frac{e^{\left(\frac{-Nt}{\bar{t}}\right)}}{(N-1)!}$$

To fit to our measurements, a PFR must be included in the model in the way:

$$f(t) = \left(\frac{N}{\bar{t}}\right)^N \cdot (t - t_0)^{N-1} \cdot \frac{e^{\left(\frac{-N(t-t_0)}{\bar{t}}\right)}}{(N-1)!}$$

Références

[1] Díez-Pascual AM, Naffakh M, Gomez MA, Marco C, Ellis G, Martínez MT, et al. Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites. Carbon. 2009;47:3079 –3090.

[2] INRS. Nanomatériaux: Risque pour la santé et mesures de prévention. <http://www.inrs.fr/accueil/risques/chimiques/focus-agents/nanomateriaux.html>, 2011.

Résultats:

$t_0$	100rpm	200rpm	300rpm	400rpm
PEEK pur	178	146	124	119
PEEK1%m	200	161	158	147
PEEK3%m	202	170	159	157

$\Delta t$	100rpm	200rpm	300rpm	400rpm
PEEK pur	251,6	218,7	196,7	190,4
PEEK1%m	285, 3	237,8	229,7	217
PEEK3%m	280,4	238,8	226,4	220,4

*Figure 8 : Paramètres  $t_0$  et  $\Delta t$  ajustés avec le modèle pour les variations de vitesses*

$t_0$	0,7 Kg.h <sup>-1</sup>	1 Kg.h <sup>-1</sup>	1,7 Kg.h <sup>-1</sup>	2,3 Kg.h <sup>-1</sup>
PEEK pur	178	146	124	119
PEEK1%m	200	161	158	147
PEEK3%m	202	170	159	157

$\Delta t$	0,7 Kg.h <sup>-1</sup>	1 Kg.h <sup>-1</sup>	1,7 Kg.h <sup>-1</sup>	2,3 Kg.h <sup>-1</sup>
PEEK pur	251,6	218,7	196,7	190,4
PEEK1%m	285, 3	237,8	229,7	217
PEEK3%m	280,4	238,8	226,4	220,4

*Figure 9 Paramètres  $t_0$  et  $\Delta t$  ajustés avec le modèle pour les variations de débits d'alimentation*

