



HAL
open science

Comportement mécanique et électrique d'un composite PEEK / fibres de carbone / nanotubes de carbone

F. Boyer, Philippe Olivier, M. Guehenec, Frédéric Léonardi, S. Dagréou, P.
van Durmen, P. Demont, F. Pons, P.H. Cadaux

► To cite this version:

F. Boyer, Philippe Olivier, M. Guehenec, Frédéric Léonardi, S. Dagréou, et al.. Comportement mécanique et électrique d'un composite PEEK / fibres de carbone / nanotubes de carbone. 17èmes Journées Nationales sur les Composites (JNC17), Jun 2011, Poitiers-Futuroscope, France. pp.109. hal-00598101

HAL Id: hal-00598101

<https://hal.science/hal-00598101>

Submitted on 4 Jun 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Comportement mécanique et électrique d'un composite PEEK / fibres de carbone / nanotubes de carbone

Mechanical and electrical behavior of a PEEK / Carbon fibers / Carbon nanotubes Composite

F.Boyer¹, P.A. Olivier¹, M. Guehenec², F. Léonardi², S. Dagréou², P. Van Durmen³, P. Demont³, F. Pons⁴, P.H. Cadaux⁴

1 : Université de Toulouse Groupe Matériaux et Structures Composites (MSC), Institut Clément Ader, I.U.T. Université Paul Sabatier- Dépt. GMP- 133C Avenue de Ranguéil - B.P. 67701, 31077 Toulouse CEDEX 4 – France

URL : <http://www.institut-clement-ader.fr/>

2: Equipe Chimie et Physique des Polymères- IPREM, Technopole HélioParc- Université de Pau et des Pays de l'Adour- 2 avenue Pdt Angot 64053 PAU CEDEX 09 - France

URL : <http://iprem.univ-pau.fr/live/>

3 : Université de Toulouse - Institut Carnot Cirimat- Université Paul Sabatier- Bât 3R1B2- 118 route de Narbonne- 31062 Toulouse CEDEX 9 - France

URL : <http://www.cirimat.cnrs.fr/>

4 : Airbus Operations, ESWCT, 316 Route de Bayonne, 31060 Toulouse CEDEX 9

URL : <http://www.airbus.com>

Email : fboyer@insa-toulouse.fr, philippe.olivier@iut-tlse3.fr, matthieu.guehenec@univ-pau.fr, frederic.leonardi@univ-pau.fr, sylvie.dagreou@univ-pau.fr, pvandurm@cict.fr, demont@cict.fr, francois.pons@airbus.com, pierre-henri.cadaux@airbus.com

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet INMAT qui est un programme de recherche en collaboration avec différents partenaires académiques, piloté par AIRBUS Operations. Ce projet est labellisé par le pôle de compétitivité AESE. Il consiste à concevoir un composite d'un nouveau genre à savoir matrice thermoplastique PEEK / fibres de carbone/nanotubes de carbone sans employer d'agents compatibilisants. Le principal but de ce projet est de produire un stratifié PEEK/ carbone qui verrait ses propriétés électriques transverses (suivant son épaisseur) améliorées par l'incorporation de NTC. En effet, l'ajout de NTC dans la matrice permettrait d'obtenir des propriétés proches de l'isotropie du point de vue de la conductivité électrique. Les NTC sont donc dans un premier temps mélangés à la matrice PEEK puis extrudés de manière à obtenir différents mélanges de granulés chargés à 1, 3 et 5% wt. Des éprouvettes et des films sont réalisés à partir de ces mélanges de manière à pouvoir les caractériser électriquement (par spectroscopie diélectrique au CIRIMAT) et mécaniquement (essais conventionnels normalisés et DMA). L'étape suivante consiste à réaliser un composite sandwich PEEK/fibres de carbone/NTC en disposant des films de PEEK chargés de NTC entre les plis de prepreg. Une caractérisation mécanique et une analyse MEB sont effectuées de manière à étudier la microstructure du composite sandwich, mais également d'estimer la distribution spatiale des NTC.

Abstract

This study is a part of our on-going research in the frame of the INMAT project managed by AIRBUS Operation (certified by AESE competitiveness pole) and in partnership with some other academic institutions, consisting of a composite thermoplastic PEEK/carbon fibers/ carbon nanotubes. The ultimate aim of INMAT is to produce carbon / PEEK laminates with enhanced electrical properties by integrating MWCNT without using compatibilizers. Indeed the addition of CNT's in the matrix will confer isotropic properties in term of electrical conductivity. Thus, Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNT) were dispersed into a PEEK matrix to manufacture first granulates. The MWCNT weight contents were 1, 3 and 5% wt. Tests specimens and films were then synthesized in order to carry out mechanical and electrical characterization, using DDS and DMA equipments. The next step is to produce carbon fibers/ PEEK/ MWCNT laminates. During plies collation films of PEEK/ MWCNT were staked between two plies of carbon/ PEEK prepreg. Several laminates were thus hot-pressed for 20 minutes at 380°C: i- free carbon/ PEEK laminates [0°₁₆]; ii-carbon/PEEK/PEEK film MWCNT laminates containing 8 plies of carbon /PEEK with fibers oriented at 0° and 7 plies made of PEEK/MWCNT films. MEB analysis of PEEK/MWCNT films and laminates were made to control the microstructure of the various composites manufactured and to locate MWCNT.

Mots Clés : thermoplastiques, nanotubes de carbone, PEEK, conductivité électrique, nanomatériaux

Keywords : thermoplastics, carbon nanotubes, PEEK, electrical conductivity, nanomaterials

1. Introduction

Depuis maintenant plusieurs années les nanocomposites font l'objet de nombreuses études. Parmi la masse de publications qui traitent de la fonctionnalisation des nanomatériaux, de très nombreux auteurs se sont intéressés à l'amélioration de la conductivité électrique de polymères thermoplastiques par introduction de nanotubes de carbone (ou NTC). La liste bibliographique est si longue que nous ne pouvons tous les citer ici dans le cadre de cet article. Néanmoins, un aperçu du volume des publications relatives aux thermoplastiques chargés de NTC pourra être trouvé dans la référence [1]. Nous invitons le lecteur à prendre connaissance des références [8-10] représentatives des derniers développements sur ce sujet. Si on se focalise à présent sur le PEEK chargé de NTC le nombre de travaux publié se réduit considérablement. L'objectif de ces travaux est à terme de disposer d'une nouvelle génération de matériaux composites à matrice thermoplastique en rupture par rapport à l'existant, via la nature de sa matrice et l'intégration de fonctions dans le matériau. Notre étude porte donc sur un composite à matrice PEEK / fibres de carbone (HTS40) produit sous la forme de nappe UD par Toho-Tenax avec du PEEK 1000G approvisionné auprès d'Evonik dans lequel on vient intégrer des Nanotubes de Carbone (NTC) approvisionnés auprès d'Arkema par l'IPREM, sans l'aide de compatibilisants. En effet, le but n'est pas d'utiliser les NTC comme agent renforçant mais bien uniquement de conférer des propriétés isotropes — en termes de conductivité électrique — aux stratifiés PEEK / fibres de carbone grâce à la présence des NTC. En effet, d'un point de vue électrique les fibres de carbone possèdent une relative haute conductivité [1]. Ainsi, comme le montrent les travaux de I. El Sawi [1] un stratifié UD à matrice polymère comprenant des fibres de carbone présente une bonne conductivité électrique dans le sens des fibres et un comportement plus ou moins isolant dans les autres directions en particulier dans l'épaisseur. L'intégration des NTC entre les couches (ou plis) permettrait donc de remédier au caractère isolant électrique dans les autres directions du stratifié.

2. Première approche expérimentale

Avant de se lancer dans la fabrication de composite PEEK/fibres de carbone/NTC il semble judicieux de s'intéresser dans un premier temps au composite PEEK/NTC et de caractériser correctement ce matériau d'un point de vue électrique, mais aussi mécanique. Ainsi, une étude préliminaire a été réalisée pour déterminer la fraction massique de NTC au seuil de percolation électrique dans le PEEK. Cette étude a été conduite au CIRIMAT sur le PEEK 2000FP Evonik avec des NTC multiparois (ARKEMA). D'après la Fig. 1, on constate que le seuil de percolation se situe aux alentours de 2.5% wt de NTC. A température ambiante et sous courant continu, la conductivité du PEEK non chargé est de 10^{-14} S/cm. L'introduction de 3% de NTC en masse dans le PEEK permet d'accroître cette valeur jusqu'à 1.10^{-4} S/cm. Au-delà de 3% de NTC en masse, la conductivité plafonne autour de 1.10^{-3} S/cm.

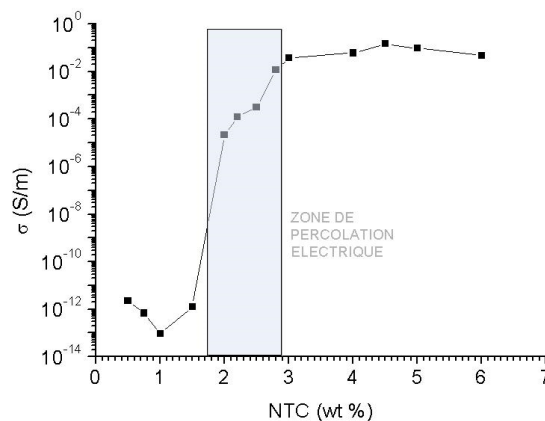


Fig. 1. Courbe de conductivité électrique σ (S/cm) du PEEK en fonction du taux massique de NTC. Mesures effectuées au CIRIMAT par spectroscopie diélectrique dynamique sous courant « quasi-continu » (0,01Hz)

Il a donc été décidé de commencer à préparer des mélanges de PEEK chargés à différents taux massiques de NTC situés autour du seuil de percolation, soit : 1, 3 et 5%wt. Ces mélanges ont été obtenus à l'aide d'une extrudeuse bi-vis (Labtech) de l'IPREM avec une vitesse de rotation de vis de 400 tr/min et une température de 400°C. Les mélanges réalisés se présentent sous la forme de granulés. Après cette étape, et de manière à pouvoir procéder à la caractérisation mécanique du matériau PEEK chargé de NTC, les granulés sont placés dans la trémie d'une presse à injecter servant à obtenir des éprouvettes haltères normalisées de largeur 10 mm et d'épaisseur 4 mm. En parallèle, des quantités suffisantes de granulés sont mis en œuvre sous presse à plateaux parallèles chauffants à 380°C de manière à produire des disques de films minces ($\approx 200 \mu\text{m}$) de PEEK/NTC qui serviront pour les tests de conductivité électrique.

3. Nanocomposites thermoplastiques PEEK/NTC

3.1 Caractérisation électrique

La caractérisation électrique a été effectuée en pratiquant des tests de Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD) sur les films de PEEK/NTC précédemment produits. La SDD est une technique de mesures des propriétés diélectriques et de conduction électrique des matériaux. Elle permet de travailler sur une large gamme de températures (de -150 à $+300^\circ\text{C}$) et de fréquences (10^{-2} à 1.10^6 Hz) pour des impédances de matériaux comprises entre 10 et $10^{14} \Omega$. Les tests ont été réalisés au CIRIMAT sur des films de PEEK chargés à 1, 3 et 5%wt de NTC en masse. Les résultats sont présentés sur la Fig. 2 ci-dessous. On constate dans un premier temps que les échantillons avec 3 et 5%wt de NTC possèdent le même ordre de grandeur de conductivité électrique (3.10^{-5} et 6.10^{-5} S/cm) ce qui est en adéquation avec les résultats obtenus précédemment sur le seuil de percolation (Fig. 1) puisqu'ils se situent tous les deux au dessus du seuil de percolation électrique. On constate qu'ils ont également un comportement conducteur puisque leurs conductivités restent constantes quelle que soit la fréquence. Au contraire, l'échantillon 1%wt NTC présente une conductivité électrique plus faible de l'ordre de 5.10^{-7} S/cm. Sur la plage courant continu — 10000 Hz, les courbes de la Fig. 2 montrent des conductivités indépendantes de la fréquence (cas des matériaux conducteurs) et ceci dès que le PEEK contient 1% de NTC en masse.

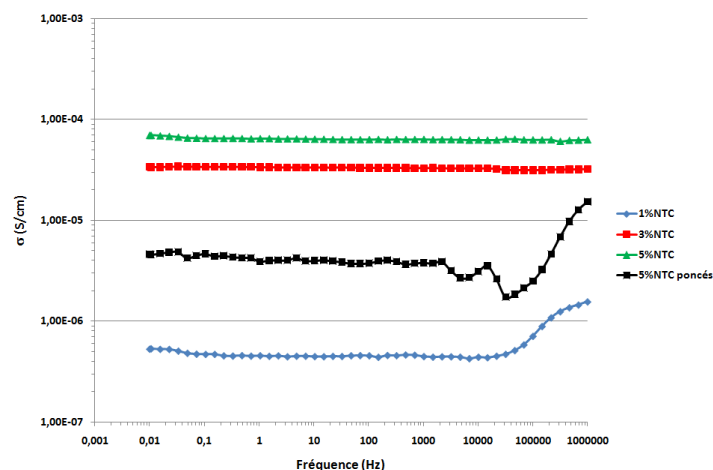


Fig. 2. Courbes de conductivité électrique (σ) du PEEK en fonction de la fréquence à température ambiante et pour différents taux massiques de NTC. Mesures conduites au CIRIMAT.

Afin d'apprécier rapidement la qualité de distribution de NTC dans le volume des films PEEK, un polissage a été pratiqué sur les échantillons PEEK+5%wt NTC. Dans le cas des échantillons chargés à 1% en masse de NTC et de ceux chargés à 5% qui ont subi un polissage superficiel sur les deux faces (épaisseur après polissage $\approx 150 \mu\text{m}$), on remarque que la conductivité varie avec la fréquence du courant pour des courants de plus de 10000 Hz. L'accroissement avec la fréquence du courant appliqué à l'échantillon est caractéristique d'un comportement isolant du matériau. Ceci

n'est pas étonnant puisque l'échantillon 1%wt NTC se trouve en dessous du seuil de percolation électrique. Par contre, pour l'échantillon de PEEK chargé à 5% NTC en masse, force est de constater que le polissage (passage de l'épaisseur de 200 à 150 μm) engendre (quelle que soit la fréquence du courant) une chute de conductivité de 6.10^{-5} S/cm à 4.10^{-6} S/cm. Cela met en évidence que les NTC se trouvent majoritairement à la surface des films et sont donc mal répartis dans l'épaisseur. De fait, la procédure d'élaboration des films de PEEK/NTC a été révisée de façon à obtenir une distribution homogène des NTC dans les 200 μm d'épaisseur des films.

3.2 Etude des fusions et cristallisations du PEEK chargé de NTC

Une campagne de DSC (TA Instruments Q100) a été réalisée sur les films PEEK/NTC chargés à 2, 4, 6 et 8%wt de manière à analyser l'influence du taux de charge par rapport à la cristallinité du matériau. La Fig. 3 montre les pics de fusion (a) et de cristallisation (b) des différents échantillons de nanocomposites. Comme mis en évidence sur la Fig. 3a et dans le Tab. 1, on peut considérer qu'il n'y a pas d'influence du taux de NTC sur la température de fusion T_m située à 343°C. L'enthalpie de fusion ΔH_m diminue très faiblement avec l'augmentation de la fraction massique de NTC dans le PEEK, mais cette diminution compte tenu des variabilités enregistrées sur des lots de 3 échantillons (cf. Tab. 1) est tout à fait négligeable. Par ailleurs, (Fig. 3b) la cristallisation semble être influencée par la présence des NTC. En effet, dès 2%wt de NTC, la température de cristallisation se décale vers des températures plus hautes : 302°C pour le PEEK contre 309°C pour tous les nanocomposites. L'enthalpie de cristallisation en considérant les variabilités (Tab. 1) décroît faiblement avec l'augmentation du taux massique de NTC.

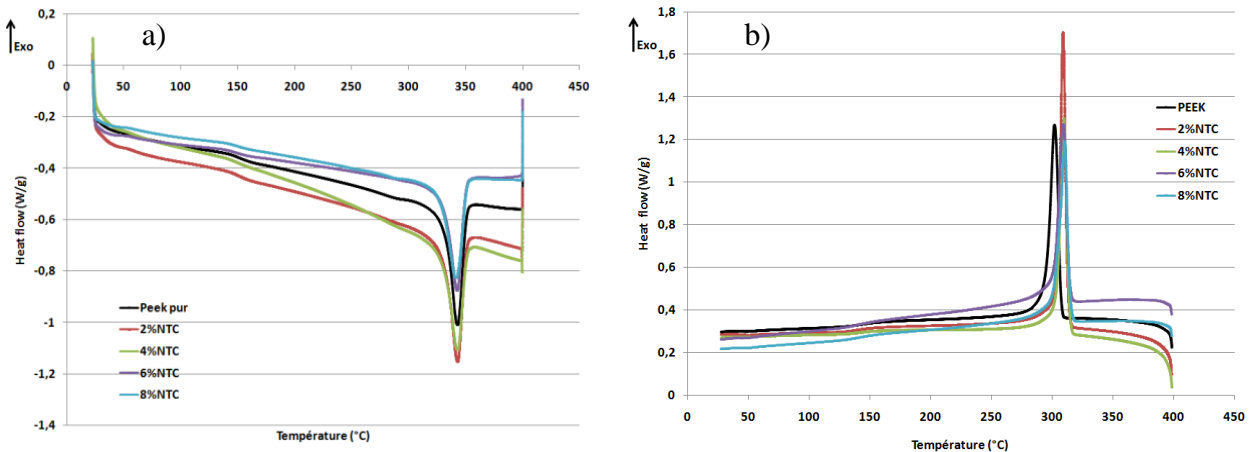


Fig. 3 : Analyse par DSC de l'influence des NTC sur la fusion et la cristallisation du PEEK. Pour chaque taux massique de NTC : 3 échantillons distincts testés. (a) fusion, (b) cristallisation.

	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	X_c (%)	T_g (°C)
PEEK pur	$342,9 \pm 0,2$	$39,3 \pm 1,3$	$302,2 \pm 0,2$	$49,7 \pm 2,3$	30 ± 1	$149,4 \pm 0,3$
2%wt NTC	$343 \pm 0,2$	$39,2 \pm 1,9$	$309,3 \pm 0,1$	$48,5 \pm 2,5$	31 ± 1	$150,9 \pm 0,9$
4%wt NTC	$342,8 \pm 0,1$	$36,5 \pm 5$	$309,1 \pm 1,5$	$46,7 \pm 1,4$	29 ± 4	$148,9 \pm 1,3$
6%wt NTC	$343 \pm 0,2$	$33,9 \pm 1,1$	$309,3 \pm 0,6$	43 ± 2	28 ± 1	$147,2 \pm 2,9$
8%wt NTC	$342,5 \pm 0,4$	$34,2 \pm 4,8$	$310,5 \pm 0,5$	$42,7 \pm 3,1$	29 ± 4	$150 \pm 0,3$

Tab. 1. Résultats de l'analyse DSC sur PEEK et PEEK chargé de NTC. Valeurs de T_g (non représentées sur Fig. 3)

Au bilan les taux de cristallinité (Eq. 1 [7]) affichés sur le Tab. 1 sont indépendants — dans la plage des fractions massiques de NTC étudiée ici — de la présence des nanotubes.

$$X_{mc} = \frac{\Delta H}{(1 - X_{mr}) \cdot H_f} \quad (\text{Eq. 1})$$

Avec X_{mc} , la fraction massique de cristallinité ; X_{mr} la fraction massique de renfort dans le composite ; H_f l'enthalpie de fusion du PEEK 100% cristallin estimé à 130 J/g et ΔH , l'enthalpie de fusion mesurée sur le PEEK support de l'étude.

3.3 Caractérisation mécanique statique

Des essais de traction ont été effectués sur une machine INSTRON 8501. Ils ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de dimensions données par les standards d'essais Airbus. Pour chaque taux massique de NTC, 5 éprouvettes ont été testées en les dotant de jauges d'extensométrie ou d'un extensomètre (vitesse de traction 2 mm/min). Comme on peut le voir sur la Fig. 4, l'introduction des NTC (dès le premier pourcent) modifie complètement le comportement du PEEK. Cet effet est bien connu pour les composites PEEK chargés de fibres courtes (verre ou carbone) et pour les PEEK fortement chargés de NTC (> 9%wt de NTC) [11]. Les images des éprouvettes après rupture et les courbes contraintes / déformation (Fig. 4) mettent en évidence le passage d'un comportement ductile pour le PEEK non renforcé à fragile pour le PEEK chargé de NTC avec une déformation à rupture qui est divisée par 10 dès 1%wt de NTC. Les valeurs des caractéristiques mécaniques sont regroupées dans le Tab. 2. D'un point de vue rigidité, le module élastique (sécant à 0,5% de déformation) du PEEK est peu affecté par la présence des NTC. Il faut atteindre 5% de NTC en masse dans le PEEK pour constater un net accroissement du module (+12%), tandis que les contraintes à rupture ou encore les limites élastiques conventionnelles ($Re_{0,2\%}$) restent quasiment constantes (Tab. 2).

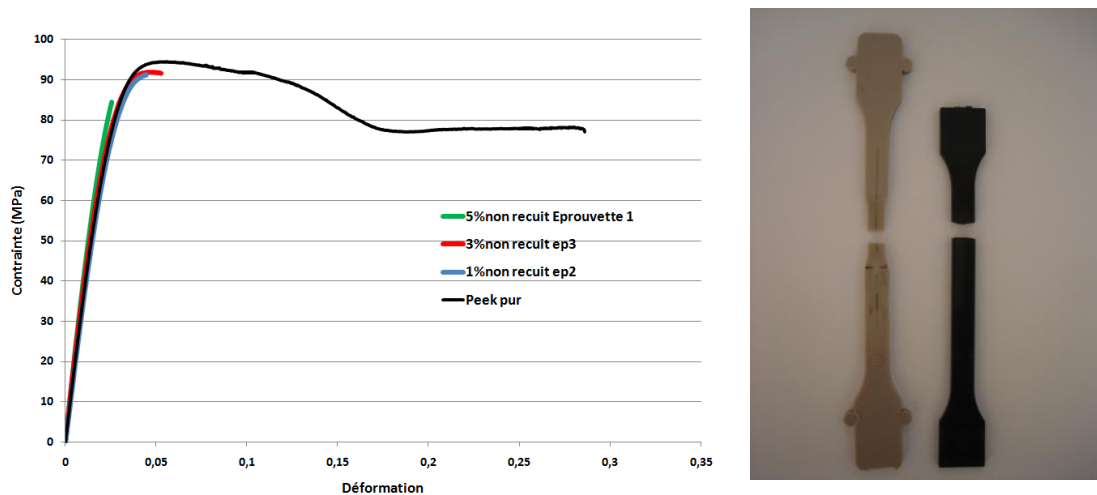


Fig. 4 : Courbes de contraintes/déformation du PEEK et du PEEK chargé à 1,3 et 5%NTC en masse. Eprouvettes PEEK pur et PEEK+5%wt NTC après rupture.

Matière	PEEK pur	1%wt NTC	3%wt NTC	5%wt NTC	PEEK/fibres de carbone
Module (MPa)	3678,6 ± 71,3	3703,3± 82,9	3774,5 ± 125,1	4145,3	$E_i = 132354,8 \pm 7446$ $E_t = 8582,3 \pm 400,2$
σ_{rmax} (MPa)	91,8 ± 4,9	83 ± 9,1	80,5 ± 10,8	84,4	$\sigma_{rl} = 1715 \pm 100$ $\sigma_{rt} = 94,1 \pm 4,4$
ϵ_{rmax} (%)	28,6	3,3 ± 1	5 ± 1	2,5	$\epsilon_{rl} = 1,3$ $\epsilon_{rt} = 1,1 \pm 0,1$
σ à $\epsilon_x = 0,2\%$ (MPa)	7,92 ± 0,1	7,62 ± 1	8,13 ± 0,8	8,77	$\sigma_1 = 250,56 \pm 14,6$ $\sigma_t = 19,2 \pm 2,6$

Tab. 2 : Tableau récapitulatif des différents essais de traction sur PEEK, PEEK chargé de NTC et sur composite [0°₁₆] carbone/PEEK (sans NTC)

3.4 Caractérisation mécanique dynamique en température

Pour compléter l'étude du comportement mécanique du PEEK et de ses nanocomposites, des essais ont été effectués à l'aide d'un Analyseur Dynamique Mécanique (DMA) Metravib +100. Des échantillons parallélépipédiques (PEEK et PEEK+NTC) de 20 x 10 x 4 mm³ ont été sollicités en traction (ϵ_x maxi = 0,3%) avec une fréquence de 10 Hz entre l'ambiante et 320°C (rampe à

5°C/min). La Fig.5a donne les évolutions du module de conservation E' , tandis que la Fig. 5b représente la tangente de l'angle de perte ($\text{Tan}\delta$) en fonction de la température pour les différents échantillons. Première constatation, à l'ambiante, l'introduction de NTC en faible taux massique (maxi 5%wt) n'engendre pas d'élévation du module de conservation E' ce qui est en accord avec les résultats des essais de traction précédents. Les courbes de $\text{Tan}\delta$ montrent que dans la plage des taux massiques de NTC employés dans cette étude, la manifestation mécanique de la transition vitreuse n'est pas affectée en termes de température. Effectivement le pic α (relaxation mécanique principale) reste centré sur $T_{\alpha} = 168^{\circ}\text{C}$ (fréquence 10 Hz) quelle que soit la fraction massique de NTC introduite dans le PEEK. Ce résultat est en accord avec ceux des références [4, 11] relatives également au PEEK et en désaccord avec le cas de NTC dans une matrice thermodurcissable [1] où l'introduction de NTC provoque une élévation soit de T_{α} ou de T_g (suivant la méthode de mesure). Dans le cas des matrices thermodurcissables, c'est souvent [1] l'existence de liaisons covalentes entre les fonctions du réseau réticulé et les NTC qui sont à l'origine de cette augmentation de T_g . Rien de tel ici, où de plus aucune influence des NTC sur le taux de cristallinité du PEEK ne peut à cet instant être soupçonnée car T_{α} reste constante. Le module de conservation E' au plateau caoutchoutique ($T^{\circ} > 220^{\circ}\text{C}$) reste constant et ce quel que soit le taux massique de NTC.

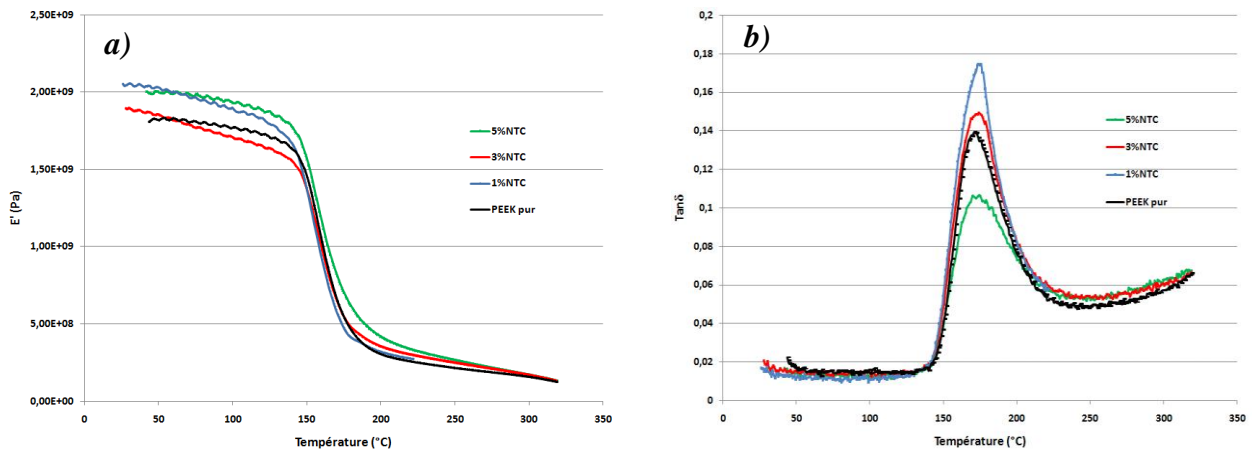


Fig. 5 : Analyse Mécanique Dynamique du comportement des nanocomposites. a) module de conservation E' et b) $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température, pour le PEEK pur et le PEEK chargé à 1,3 et 5%wt de NTC.

Par contre, force est de constater que l'introduction des NTC au-delà de 3% en masse provoque une très nette diminution de l'amplitude du pic α . La présence en quantité (ici au moins 5%wt) des NTC induit donc une réduction de la mobilité des chaînes macromoléculaires des zones amorphes de la matrice PEEK. Enfin, quel que soit le taux massique de NTC introduits, les pics α ne subissent strictement aucun élargissement au niveau de leur mi-hauteur.

4. Composites PEEK/Fibres de carbone

4.1 Mise en œuvre : configuration de moulage

Face à la difficulté technique de trouver des produits d'environnement (joint d'étanchéité pour bêche à vide) capables de résister dans la durée pendant un cycle, à la température de mise en œuvre de la matrice PEEK (380°C), les stratifiés carbone/PEEK mis en œuvre dans ces travaux ont été consolidés à la presse à plateaux chauffants (moyens d'Airbus Operations). Des plaques UD $[0^{\circ}_{16}]$ de 100 x 100 mm² ont donc été réalisées dans un premier temps pour valider le cycle de cuisson. Les conditions de mise en œuvre (moule et produits d'environnement) ont été étudiées de façon à garantir le meilleur compactage possible des plis. Une illustration des résultats de cette démarche technique est donnée sur la Fig. 6 où l'on voit une plaque carbone/PEEK sans optimisation des conditions de fabrication (Fig. 6a) et une plaque avec des conditions optimisées (Fig. 6b).

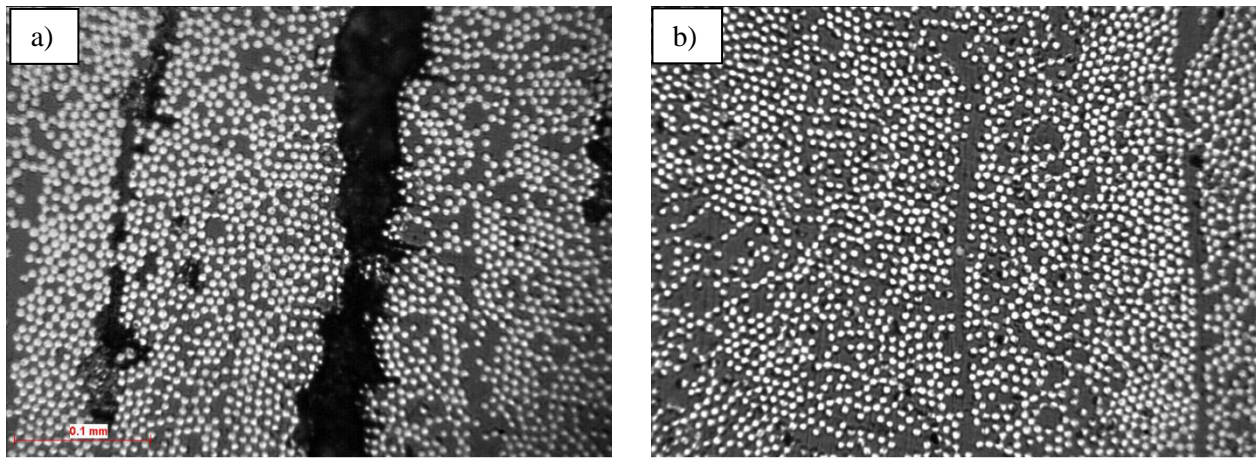


Fig. 6 a) Plaque avant optimisation des conditions de production, b) Plaque après optimisation des conditions de production. (Grandissement $\times 20$).

Pour la détermination des fractions volumiques de fibres de ces stratifiés, nous avons procédé à une étude par analyse d'image. Effectivement, il existe peu de solvants du PEEK et nous ne sommes pas encore équipés pour pratiquer une dissolution de la matrice PEEK (comme cela est normalisé pour les matrices thermodurcissables) avec du chloroforme au lieu d'acides pour les matrices TD. L'analyse d'images (logiciel libre ImageJ) est conduite sur la base de 30 images par plaque stratifiée après extension de l'analyse 2D au volumique suivant des relations stéréologiques simples. Sans optimisation les taux volumiques de fibres ($V_f\%$) et de porosités ($V_p\%$) sont respectivement de 31 et 13%, alors qu'une fois que le processus est optimisé le stratifié $[0^\circ_{16}]$ affiche un $V_f = 58\%$ pour un $V_p = 2\%$.

4.2 Mise en œuvre : vitesses de refroidissement et taux de cristallinité

Un autre aspect important de la mise en œuvre réside dans le refroidissement des stratifiés à matrice thermoplastique. L'idée est de vérifier la plage de variation potentielle du taux de cristallinité de la matrice PEEK (Eq. 1 [7]) en fonction des capacités de la presse en terme de vitesses de refroidissement réalisables (mini $2^\circ\text{C}/\text{min}$, maxi $20^\circ\text{C}/\text{min}$). Ce domaine est identifié sur la Fig. 7. Une première campagne de caractérisation en DSC (TA Instruments Q100) a donc été menée pour déterminer l'influence des vitesses de refroidissement sur le taux de cristallinité. La Fig. 7 fait apparaître les résultats de cette étude et les compare aux valeurs de précédents travaux réalisés sur le PEEK [6].

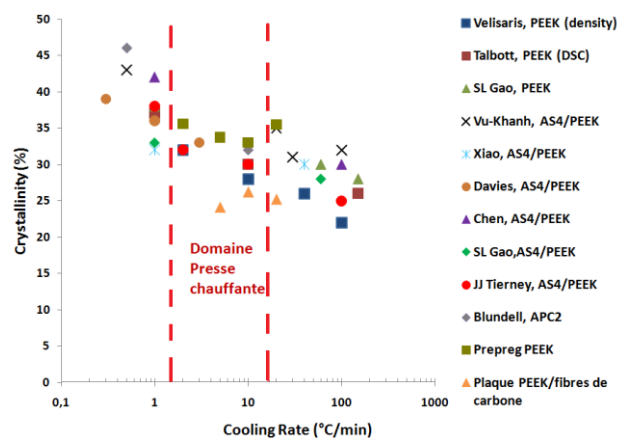


Fig. 7 : Influence du taux de cristallinité en fonction des vitesses de refroidissement. Résultats de notre étude (carrés verts et triangles saumon) comparés à ceux de la littérature.

On peut constater que sur le domaine de vitesse qui nous intéresse le taux de cristallinité du composite PEEK/fibres de carbone varie très peu. Ceci permet de s'affranchir d'une valeur de vitesse de refroidissement imposée dans les paramètres du cycle de mise en oeuvre.

4.3 Caractérisation mécanique des stratifiés [0°₁₆]

Des essais de traction ont été menés sur le composite PEEK/fibres de carbone en suivant les standards Airbus. Les éprouvettes ont été prélevées dans une plaque UD de 16 plis, dans le sens des fibres, mais aussi dans le sens transverse aux fibres. Les résultats ont été présentés dans le Tab. 2 et sont en accord avec ceux de la littérature pour le composite AS4/PEEK [3].

5. Composite PEEK/fibres de carbone/NTC

5.1 Composite sandwich

Après avoir validé le procédé de fabrication des plaques PEEK/fibres de carbone il semble nécessaire de vérifier si ce procédé peut s'appliquer sur un composite PEEK/fibres de carbone/NTC. En effet, il est décidé dans un premier temps de réaliser des plaques d'un composite sandwich en disposant un film de PEEK chargé de NTC entre deux plis de prepreg. Ne disposant pas suffisamment de NTC Arkema, nous avons réalisé les films de PEEK/NTC à partir d'un masterbatch fourni par la société Hyperion Catalysis chargé à 15% de NTC. Ce masterbatch est ensuite dilué par extrusion bi-vis à l'IPREM, de manière à obtenir différents taux de NTC à savoir 2, 4, 6 et 8% wt. Les mélanges ainsi obtenus servent ensuite à fabriquer les films PEEK/NTC en pressant les granulés de manière à avoir des films d'une épaisseur avoisinant les 200µm. Les composites carbone/PEEK/PEEK NTC sont élaborés en empilant 8 plis U.D. de prepreg carbone/PEEK et 7 films PEEK/NTC, puis consolidés à la presse à plateaux chauffants suivant les conditions de production optimisées (cf. § 4.1). De façon à être au plus proche de l'épaisseur des plis du préimprégné thermoplastique carbone/PEEK, les films produits dans cette partie de notre étude sont plus minces que ceux précédemment présentés. Leur épaisseur est de 150 µm (au lieu des 200 µm) pour une épaisseur initiale (avant mise en oeuvre) de plis U.D. de carbone/PEEK de 100 µm.

5.2 Homogénéité de la microstructure sandwich

Des observations MEB ont été réalisées de manière à bien identifier la microstructure du composite sandwich, à savoir les films PEEK/NTC et les plis de prepreg PEEK/fibres de carbone. Les échantillons sont plongés dans l'azote liquide puis fracturés dans le sens parallèle aux fibres. Ces observations ont été réalisées à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage avec canon à effet de champ JEOL (MEB FEG). Deux clichés sont présentés ci-dessous Fig. 8 et 9. La Fig. 8 permet de bien se rendre compte de la structure du composite sandwich avec l'empilement des différentes couches. Comme nous l'avons mentionné, l'épaisseur d'un pli de préimprégné avant la mise en oeuvre est d'environ 100 µm et celle des films PEEK/NTC est initialement de 150 µm. Or d'après la Fig. 8 le pli U.D. carbone/PEEK dans le composite mesure également 100 µm tandis que le film PEEK/NTC voit son épaisseur diminuer de 50 µm en moyenne. On peut donc en déduire que l'on a peu de perte de matière pendant la cuisson. Toutefois, comme le montre l'image plus on est prêt de la surface supérieure du stratifié, plus l'épaisseur des films de PEEK/NTC diminue. La Fig. 9 présente un cliché du composite sandwich chargé à 8%wt de NTC dans une zone film PEEK/NTC. Ceux-ci deviennent visibles avec un fort grossissement (x 100000). Contrairement aux images relatives aux NTC dans les matrices thermodurcissables [1], les nanotubes sont moins facilement distinguables dans une matrice PEEK. Néanmoins on parvient à avoir une idée de leur distribution au travers de l'épaisseur de zones de film PEEK/NTC dans le composite sandwich.

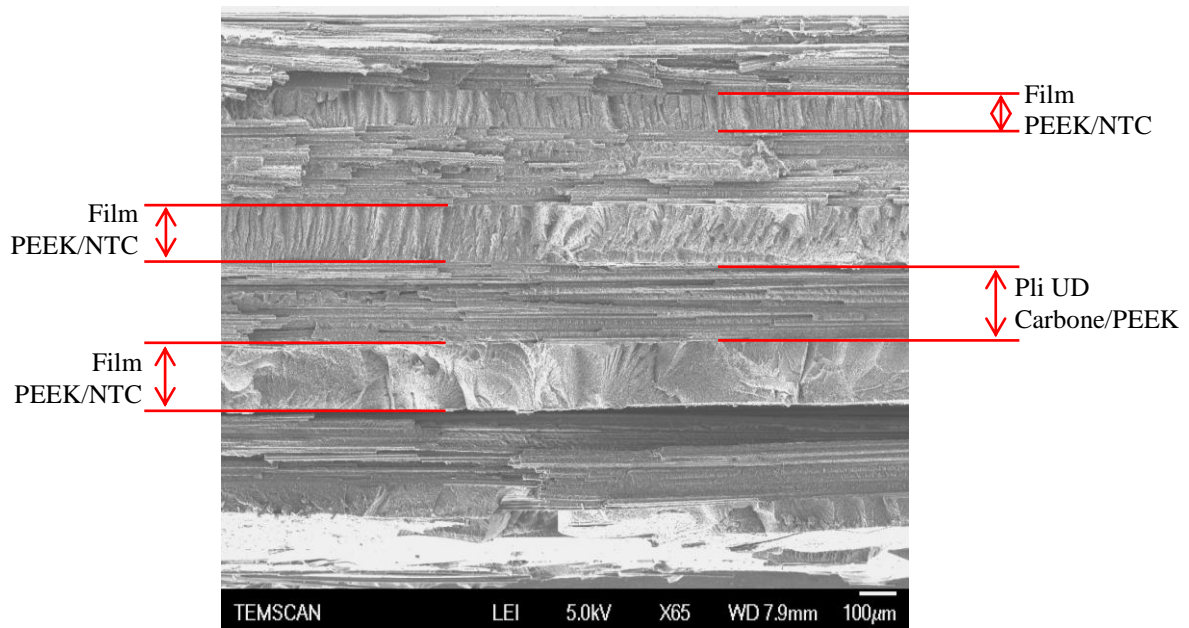


Fig. 3. Aperçu de la microstructure du composite sandwich à 6%wt NTC

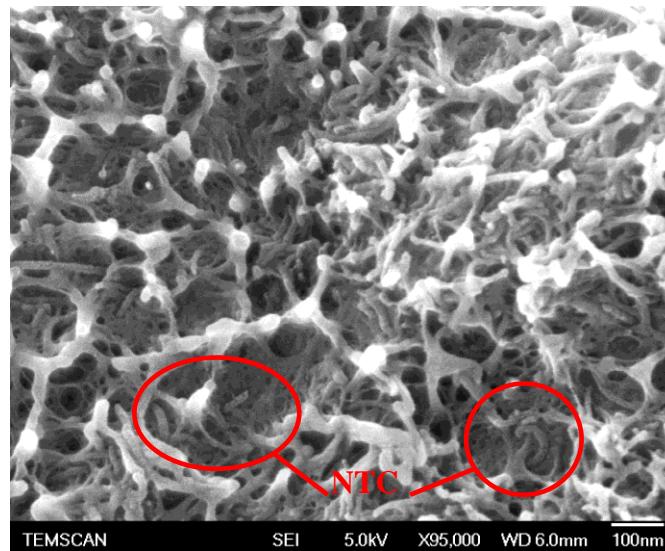


Fig. 9. Zone film PEEK/NTC : aperçu de la distribution des NTC (composite sandwich à 6%wt NTC)

6. Perspectives et conclusion

Les essais de mesure de conductivité électrique conduits au CIRIMAT en SDD ont permis de déterminer le taux de nanotubes multiparois à introduire dans le PEEK Evonik pour atteindre la percolation électrique. La caractérisation mécanique montre bien pour le composite PEEK/NTC que l'ajout de NTC dans le PEEK n'influence que peu la rigidité du PEEK, car les fractions massiques introduites restent faibles. Par contre, le type de comportement mécanique (statique) est totalement modifié de ductile pour le PEEK à fragile dès que celui-ci est chargé en NTC. Ce point appelle une analyse plus fine à rapprocher d'éléments de simulation. Les études en DSC et DMA ne mettent pas en évidence de grandes modifications des taux de cristallinité du PEEK en présence des NTC. Cependant, les intensités des pics α (relaxation mécanique principale) diminuent avec l'augmentation du taux massique de NTC, ce qui prouve que ces derniers réduisent la mobilité. Bien entendu, un travail reste à poursuivre sur la qualité de l'adhésion des NTC avec la matrice PEEK avec d'autres techniques expérimentales de caractérisation.

Les conditions de mise en œuvre (consolidation à la presse à plateaux chauffants) des stratifiés carbone/PEEK ont été optimisées afin d'améliorer la qualité du matériau ($V_p\%$ et $V_f\%$). La caractérisation mécanique permet de resituer ce matériau fibres HTS40 / Matrice PEEK Evonik par rapport aux résultats relatifs au AS4/PEEK APC2 qui a fait l'objet de nombreuses études de le début des années 90.

Dans le but d'amener nos travaux vers des composites quasi-isotropes du point de vue de la conductivité, des structures sandwiches ont été produites et leur homogénéité vérifiée. Il reste à présent à vérifier les niveaux de conductivité que ces sandwiches présentent. Ce point relève des activités du CIRIMAT. Une campagne de caractérisation mécanique de leurs propriétés sera prochainement entreprise.

Enfin, par rapport aux conditions de production des films PEEK/NTC à partir des granulés, une étude rhéologique élargie à l'IPREM semble nécessaire de manière à mieux comprendre le comportement du PEEK chargé de NTC pendant la production des films.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M. N. Larrose et tout particulièrement M. F. Pons d'Airbus France pour leurs conseils, disponibilité et pour l'accès aux moyens de production des films de PEEK-NTC. Ils remercient également le C.R. de Midi Pyrénées et le MEFI pour le soutien qu'ils apportent au projet INMAT dans le cadre du FUI 9.

Références

- [1]. I. El Sawi, PhD thesis (2010). « Dispersion de nanotubes de carbone et intégration de la fonction de conductivité électrique dans les matériaux composites structuraux. » *Université de Toulouse. SUDOC : N° national de la thèse 2010TOU30038.*
- [2]. C. Cassagnol, PhD thesis (1998). « Mélanges conducteurs epoxyde/polypyrrole : Elaboration et caractérisation ». *Université Paul Sabatier Toulouse 3. SUDOC N° national de la thèse 1998TOU30216.*
- [3]. F. Lachaud, PhD thesis (1997). « Délaminage de matériaux composites à fibres de carbone et à matrice organiques : Etude numérique et expérimentale, suivi par émission acoustique ». *Université Paul Sabatier Toulouse 3. SUDOC N° national de la thèse 1997TOU30237*
- [4]. Díez-Pascual, A. M., M. Naffakh, et al. (2009). "Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites." *Carbon* **47**(13): 3079-3090,
- [5]. Song, L., H. Zhang, et al. (2007). "Processing and performance improvements of SWNT paper reinforced PEEK nanocomposites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **38**(2): 388-392.
- [6]. Gao, S.-L. and J.-K. Kim (2000). "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **31**(6): 517-530,
- [7]. Ming, C. and C. Chia-Ting (1998). "Crystallinity of isothermally and nonisothermally crystallized poly(ether ether ketone) composites." *Polymer Composites* **19**(6): 689-697.
- [8]. Li, J., P. C. Ma, et al. (2007). "Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes." *Advanced Functional Materials* **17**(16): 3207-3215.
- [9]. Li, J., L. Tong, et al. (2006). "Thermal degradation behavior of multi-walled carbon nanotubes/polyamide 6 composites." *Polymer Degradation and Stability* **91**(9): 2046-2052.
- [10]. Ganesh Chandra Nayak, R. R., Saswata Bose, and Chapal Kumar Das (2009). "Effect of MWNTs and SiC-Coated MWNTs on Properties of PEEK/LCP Blend." *Journal of Nanotechnology*.
- [11]. Ogasawara, T., T. Tsuda, N. Takeda (2011) *Stress-strain behaviour of multi-walled carbon nanotube/PEEK composites*. *Composites Science and Technology* **71**: 73-78.