



**HAL**  
open science

# Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites structuraux PAEK-fils submicroniques d'argent/fibres de carbone continues avec ensimage conducteur

Jérémie Audoit

► **To cite this version:**

Jérémie Audoit. Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites structuraux PAEK-fils submicroniques d'argent/fibres de carbone continues avec ensimage conducteur. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30001 . tel-01699225

**HAL Id: tel-01699225**

**<https://theses.hal.science/tel-01699225>**

Submitted on 2 Feb 2018

**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.

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Jérémie AUDOIT**

**le 17 Janvier 2017**

**Titre :**

Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites structuraux PAEK–fils submicroniques d'argent / fibres de carbone continues avec ensimage conducteur

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et génie des matériaux – CO034

**Unité de recherche :**

Physique des Polymères, CIRIMAT

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Dr. Eric DANTRAS

Dr. Antoine LONJON

**Jury :**

Pr. Eric DEVAUX (Rapporteur)

Pr. Jean-François GERARD (Rapporteur)

Dr. HDR Brigitte DEFOORT (Examineur)

Pr. Philippe OLIVIER (Examineur)

DR Emile PEREZ (Examineur)

Pr. Colette LACABANNE (Invitée)



*A Emilie*  
*mon Ange gardien...*



---

# Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé dans l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT en partenariat avec Airbus Safran Lauchers, le laboratoire des IMRCP et Victrex dans le cadre du projet Macothec.

J'adresse mes remerciements au Pr. Philippe Olivier d'avoir présidé le Jury de soutenance. J'adresse toute ma reconnaissance aux professeurs Jean-François Gérard et Eric Devaux, mes deux rapporteurs, d'avoir pris le temps de rapporter mon manuscrit ; ainsi qu'au DR. Emile Perez et au Dr. Brigitte Defoort d'avoir examiné avec attention ce travail. L'ensemble des membres du Jury a fait en sorte que cette soutenance soit un moment d'échange inoubliable.

Mes plus vifs remerciements sont adressés à Eric Dantras, mon encadrant tout au long ces trois années. Sa pédagogie et son esprit critique resteront pour moi un exemple. Mon co-encadrant, Antoine Lonjon, a su me passionner pour la réalisation des composites. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma gratitude.

J'adresse tout mon respect et ma reconnaissance à Colette Lacabanne pour avoir partagé ses connaissances et pour avoir été d'une certaine manière, un troisième encadrant. Plusieurs pages seraient nécessaires pour exprimer la totalité de ce que je lui dois. Alors, je résumerai ceci en un mot : Merci.

Je remercie Jany Danduran de m'avoir initié, entre autres à la DSC, et pour toute l'aide qu'elle m'a apporté tout au long de ces trois années. Sans elle, je ne serais pas allé bien loin.

La qualité des composites étudiés, n'aurait été ce qu'elle est sans l'intervention de Sébastien Racagel, qui m'a beaucoup appris sur la mise en œuvre. Il en est de même pour Luis Quiroga-Cortes, qui m'a initié à la dispersion des fils submicroniques. Leur soutien a permis de franchir les moments difficiles.

J'adresse mes amitiés aux doctorants de mon bureau, Rong, Laavanya et Mike. Nous avons échangé sur une multitude de sujets. Je tiens à remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants de l'équipe, pour avoir partagé nos connaissances, échangé sur les différentes thématiques qu'elles soient scientifiques ou non. Je remercie plus personnellement Lisa, Geoffrey et David, pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter. Je vous dois énormément. Je salue l'ensemble des membres de l'équipe Physique des Polymères pour leur accueil et leur bienveillance.

Je remercie les membres avec lesquels nous avons échangé tout au long du projet Macothec. Aurélie Malho-Rodrigues a fourni la formulation d'ensimage. Je tiens à saluer sa réactivité, et sa disponibilité. Je remercie également la société Victrex qui m'a permis de travailler avec leur nouveau polymère.

J'adresse mes salutations au Centre de Micro-caractérisation Raymond Castaing, plus particulièrement à Stéphane Le Blond du Plouy pour les moments passés à observer les différents échantillons au microscope.

Je tiens à adresser ma reconnaissance à mes parents, mon frère, ma famille, pour leur soutien inconditionnel et leur enthousiasme. Je salue également mes amis, qui ont eux aussi apporté soutien. Mes remerciements les plus personnels s'adressent à Anna qui s'est avéré être un support moral infailible et une source de complicité sans égal.



# Sommaire

<b>Introduction.....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. : Etude bibliographique .....</b>	<b>5</b>
1. Cristallogenèse des particules métalliques conductrices .....	5
1.1. Morphologie des particules .....	5
1.1.1. <i>Particules à faible facteur de forme</i> .....	5
1.1.2. <i>Particules à haut facteur de forme</i> .....	6
1.1.2.a Particules à une dimension.....	6
1.1.2.b Particules à deux dimensions .....	6
1.2. Cristallogenèse des feuillets d'argent .....	7
1.2.1. <i>Orientation de la croissance cristalline</i> .....	8
1.2.2. <i>Cristallogenèses directes</i> .....	12
1.2.3. <i>Cristallogenèses par étapes</i> .....	12
1.2.3.a Méthode physique : photoconversion .....	13
1.2.3.b Méthode chimique.....	13
2. Phénomène de percolation dans les composites .....	16
2.1. Mécanisme de percolation.....	16
2.1.1. <i>Percolation de réseaux</i> .....	16
2.1.2. <i>Percolation des milieux continus</i> .....	17
2.1.2.a Modèle des bâtonnets .....	17
2.1.2.b Modèle des disques .....	19
2.2. Phénomène de percolation électrique.....	21
2.2.1. <i>Loi de percolation</i> .....	21
2.2.2. <i>Conductivité de volume</i> .....	22
2.2.3. <i>Conductivité de surface</i> .....	24
2.3. Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites thermoplastiques thermostables.....	26
<b>Chapitre 2. : Matériaux et méthodes d'analyse .....</b>	<b>29</b>
1. Matériaux.....	29
1.1. Matrices thermoplastiques thermostables : PAEKs .....	29

---

1.1.1. Généralités .....	29
1.1.2. Poly(Ether Ether Ketone) : PEEK .....	30
1.1.3. Matrice nouvelle génération : VICTREX AE™ 250 .....	31
1.2. Renforts mécaniques et charges conductrices .....	32
1.2.1. Renforts fibres de carbone .....	32
1.2.2. Charges conductrices submicroniques .....	32
1.2.2.a Feuilletts d'argent .....	32
1.2.2.b Fils submicroniques .....	32
1.3. Ensimages thermoplastiques thermostables .....	33
1.3.1. Généralités .....	33
1.3.2. Polymère d'ensimage Poly(EtherImide) .....	33
1.3.3. Formulation d'ensimage base PEI .....	34
1.3.4. Ensimage des fibres de carbone .....	35
1.3.4.a Ensimage non fonctionnalisé : formulation à base PEI .....	35
1.3.4.b Ensimage fonctionnalisé : PEI / AgNpts .....	39
2. Méthodes d'analyse .....	41
2.1. Microscopie électronique à balayage .....	41
2.2. Microscopie électronique en transmission .....	41
2.3. Spectroscopie UV-Visible .....	42
2.4. Analyse thermogravimétrique .....	42
2.5. Analyse calorimétrique diatherme active .....	44
2.6. Analyse mécanique dynamique .....	46
2.7. Spectroscopie diélectrique dynamique .....	47
2.7.1. Permittivité diélectrique complexe .....	47
2.7.2. Temps de relaxation .....	48
2.7.3. Conductivité électrique complexe .....	49
2.8. Conductivité électrique statique .....	50
2.8.1. Conductivité volumique .....	50
2.8.2. Conductivité surfacique .....	50
<b>Chapitre 3. : Feuilletts submicroniques d'argent et nanocomposites conducteurs</b> 53	
1. Elaboration des feuilletts d'argent .....	53
1.1. Germes sphériques .....	54
1.2. Orientation de la croissance : des nanoparticules aux nanofeuilletts .....	57
1.3. Croissance latérale : des nanofeuilletts aux feuilletts submicroniques .....	62

1.3.1. <i>Processus itératif</i> .....	62
1.3.1. <i>Conditionnement</i> .....	65
2. Caractérisation des feuillets d'argent submicroniques (AgNpts).....	67
2.1. Analyse structurale.....	67
2.2. Morphologie des feuillets submicroniques .....	68
2.2.1. <i>Observation des feuillets submicroniques</i> .....	68
2.2.2. <i>Taille moyenne des feuillets en fonction du rang de croissance</i> .....	70
2.2.3. <i>Distribution de tailles des feuillets submicroniques</i> .....	72
3. Etude de la conductivité électrique de nanocomposites PVDF / AgNpts. 74	
3.1. Dispersion des feuillets dans une matrice polymère modèle PVDF .....	74
3.2. Comportement électrique de nanocomposites PVDF / AgNpts.....	76
3.2.1. <i>Conductivité de volume</i> .....	76
3.2.2. <i>Conductivité de surface</i> .....	77
3.3. Modélisation analytique .....	79
<b>Chapitre 4. : Matrices et composites thermoplastiques thermostables : vers une application structurale multifonctionnelle .....</b>	<b>81</b>
1. Propriétés physiques des matrices thermoplastiques PEEK et PAEK LM. 81	
1.1. Structure physique.....	82
1.1.1. <i>Echantillons amorphes</i> .....	82
1.1.2. <i>Echantillons semi cristallins</i> .....	84
1.1.3. <i>Echantillons recuits</i> .....	87
1.2. Comportement mécanique .....	89
1.3. Comportement diélectrique .....	91
1.3.1. <i>Modes de relaxation</i> .....	91
1.3.2. <i>Temps de relaxation</i> .....	92
1.4. Influence de l'histoire thermique .....	93
1.4.1. <i>Evolution de la phase amorphe</i> .....	93
1.4.2. <i>Evolution de la phase cristalline</i> .....	97
1.5. Discussion .....	100
2. Propriétés physiques de composites PAEK LM / FC avec ensimage non conducteur.....	102

---

2.1. Mise en œuvre des composites.....	102
2.1.1. Masse volumique de la matrice.....	102
2.1.2. Mise en œuvre des composites .....	102
2.1.3. Observation des composites PAEK LM / FC non ensimées.....	103
2.1.4. Observation des composites PAEK LM / FC ensimées.....	104
2.1.5. Observation des composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées.....	104
2.2. Comportement mécanique des composites PAEK LM / FC avec ensimage PEI ....	105
2.2.1. Influence de l'ensimage.....	105
2.2.2. Influence des fils submicroniques .....	107
2.3. Conductivité électrique de composites PAEK LM / FC avec ensimage PEI.....	109
2.3.1. Influence de l'ensimage .....	109
2.3.2. Influence des fils submicroniques .....	109
3. Propriétés physiques de composites PAEK LM / FC avec ensimage conducteur.....	110
3.1. Observation des composites.....	110
3.1.1. Composites PAEK LM /FC ensimées AgNpts .....	110
3.1.2. Composites PAEK LM-AgNWs / FC ensimées PEI / AgNpts.....	111
3.2. Comportement mécanique de composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées AgNpts .....	112
3.3. Conductivité électrique de composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées AgNpts .....	113
4. Discussion : composites PAEK LM / FC.....	114
4.1. Observation des composites.....	114
4.2. Comportement mécanique des composites .....	115
4.3. Conductivité électrique .....	116
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>119</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>123</b>
<b>Annexe 1. Adaptation du modèle des disques.....</b>	<b>133</b>
<b>Annexe 2. Mise en place de la cristallogénèse des feuillets submicroniques .....</b>	<b>138</b>
<b>Annexe 3. PAEK LM : ACD de la poudre brute.....</b>	<b>140</b>
<b>Annexe 4. Evolution du mode <math>\beta</math> selon le taux de cristallinité.....</b>	<b>141</b>
<b>Annexe 5. Réponse diélectrique du mode <math>\alpha</math> du PEEK.....</b>	<b>142</b>
<b>Annexe 6. Stabilité thermique de la formulation d'ensimage .....</b>	<b>144</b>
<b>Annexe 7. Cyclage thermique des composites PAEK LM / FC ensimée.....</b>	<b>145</b>

---

# Introduction

Les composites avec matrice thermoplastique et fibres de carbone continues pourraient être les matériaux structuraux légers, résilients et recyclables du futur pour les applications aéronautiques et spatiales. Les poly(aryletherketone) (PAEK) satisfont plusieurs critères de stabilité thermique et chimique mais aussi de performances mécaniques. L'effort porte maintenant sur l'optimisation de leurs conditions de mise en œuvre. Une nouvelle matrice, VICTREX AE™ 250, a été développée par Victrex pour répondre à cette exigence. Cette nouvelle matrice sera utilisée pour l'élaboration des composites.

Comme pour les thermodurcissables, les niveaux de conductivité électrique des composites PAEK renforcés par des fibres de carbone ne permettent pas de dissiper les charges électriques générées par le frottement de l'air, l'étincelage ou la foudre. La démarche adoptée pour pallier cet inconvénient, consiste dans un premier temps à optimiser la conductivité électrique des matrices polymères. La dispersion de particules métalliques de haut facteur de forme dans une matrice polymère s'avère une voie intéressante. Les travaux menés dans l'équipe Physique des Polymères au CIRIMAT, ont montré que les composites matrice polymère / fils d'argent submicroniques atteignent des niveaux de conductivité importants, et ceci pour plusieurs polymères dont le PEKK. Les fils submicroniques présentent l'avantage d'optimiser la conductivité électrique pour de faibles taux de charge, ce qui assure la pérennité des propriétés mécaniques des composites. De récents travaux de l'équipe avec cette même matrice PEKK ont permis de valider cette approche dans les composites PEKK–fils submicroniques d'argent / fibres de carbone continues. Les charges électriques s'écoulent dans l'intégralité du volume du composite, en particulier dans le sens transverse des fibres. Il est important de souligner que dans cette première approche, le problème de l'utilisation de l'ensimage n'a pas été abordé.

Lors de la mise en œuvre de composites industriels, la fibre de carbone est ensimée. Non seulement l'ensimage améliore la manipulation, mais il assure également la continuité entre la fibre et la matrice et permet ainsi le transfert de contraintes de la matrice au renfort. L'ensimage utilisé dépend alors de la matrice dans laquelle les fibres vont être introduites. Le remplacement progressif des matrices thermodurcissables par les matrices thermoplastiques a nécessité une adaptation des procédés d'ensimage. Des ensimages thermoplastiques thermostables, à base PEI, compatibles avec les PAEK et leur mise en œuvre, ont été développés par l'équipe en collaboration avec l'équipe SMOD des IMRCP.

L'optimisation des propriétés électriques des composites doit donc gérer la présence de l'ensimage, a priori non conducteur, donc peu favorable à une conductivité électrique élevée en  $z$ . Par contre, l'introduction de fils submicroniques dans la matrice est susceptible d'atténuer l'effet isolant de l'ensimage. Une étude de composites VICTREX AE™ 250–fils submicroniques d'argent / fibres carbone continues avec ensimage non conducteur doit permettre d'éclaircir ce point.

Parallèlement, l'ensimage peut être rendu fonctionnel d'un point de vue électrique. L'approche proposée est de disperser dans l'ensimage des particules conductrices qui doivent répondre à plusieurs critères. Pour éviter d'éventuels risques de corrosion galvanique avec les charges métalliques de la matrice, il faut adopter le même métal : l'argent a ici été utilisé. L'ensimage représente une fine pellicule autour de la fibre : il peut être considéré comme un film à deux dimensions. En conséquence, la morphologie des particules doit être lamellaire et submicronique. De telles particules, les feuillets, ne sont pas disponibles commercialement et devront être élaborées au laboratoire. Le développement puis la maîtrise du procédé d'élaboration sont des étapes nécessaires afin de produire une quantité suffisante de feuillets submicroniques. Par la suite, leur dispersion dans une matrice d'ensimage et leur aptitude à écouler les charges électriques seront analysées. Enfin, les composites VICTREX AE™ 250–fils submicroniques d'argent / fibres carbone avec ensimage conducteur ont été mis en œuvre. L'étude comparative avec les composites renforcés fibres carbone avec ensimage non conducteur a permis de discriminer les contributions des différentes composantes de ces composites multi-échelles.

Ce travail de recherche constitue la tâche « Ensimage conducteur » du programme FUI MACOTHEC piloté par Airbus Safran Launchers.

Le manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le premier est un état de l'art sur la cristallogénèse des feuillets d'argent. Cette partie répertorie les différentes voies pouvant être empruntées, ainsi que les conditions d'obtention de feuillets. Les principaux modèles de percolation des particules à haut facteur de forme y sont décrits. Une étude bibliographique des niveaux de conductivité de surface et transverse de composites chargés est présentée.

Le deuxième chapitre décrit les différents matériaux utilisés dans les composites multi-échelles. Une attention particulière est accordée aux deux types d'ensimages utilisés : non conducteur et conducteur. Enfin, les différentes techniques d'analyse des propriétés physiques des nanocomposites puis des composites multi-échelles sont présentées.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des feuillets d'argent destinés à l'ensimage conducteur. Les différentes étapes de la cristallogénèse sont exposées ainsi que l'influence des différents paramètres. La caractérisation des feuillets submicroniques par différentes techniques est présentée. Enfin, nous aborderons l'analyse de la percolation électrique de ces objets 2D dans des nanocomposites modèles PVDF / feuillets d'argent.

Le quatrième chapitre comprend trois parties. La première concerne l'étude de la structure et des propriétés physiques de la nouvelle matrice VICTREX AE™ 250 en utilisant comme référence celles du poly(etheretherketone) (PEEK). Les suivantes sont consacrées aux composites multi-échelles AE™ 250–fils submicroniques d'argent / fibres de carbone continues : les composites avec ensimage non conducteur seront utilisés comme référence pour l'étude des composites avec ensimage conducteur. Ces études ont été focalisées sur les propriétés mécaniques et électriques.



---

# Chapitre 1. : Etude bibliographique

Le niveau de conductivité électrique des composites à matrice polymère est piloté par la nature des charges conductrices introduites. Leur morphologie influe sur la quantité de charges à introduire pour présenter une conductivité électrique élevée. La littérature rapporte un vaste éventail de choix quant à la nature et la morphologie des charges conductrices disponibles.

Les particules carbonées telles que le noir de carbone, les nanotubes ou le graphène sont largement utilisées pour améliorer la conductivité des composites. Leur conductivité intrinsèque est de l'ordre de  $10^4 \text{ S.m}^{-1}$ .

Cette étude se concentre sur les charges métalliques dont la conductivité intrinsèque de  $10^7 \text{ S.m}^{-1}$  est supérieure à celles des particules carbonées. Ce chapitre présente un état de l'art sur les différentes morphologies de particules métalliques et se concentre sur les feuillets d'argent et leur élaboration.

## 1. Cristallogenèse des particules métalliques conductrices

### 1.1. Morphologie des particules

La morphologie des particules a une influence directe sur la fraction volumique nécessaire à l'établissement d'un réseau percolant d'éléments conducteurs. Le facteur de forme  $\xi$  est défini comme le rapport de la grande dimension par la petite dimension de la particule. Pour les objets sphériques, ce rapport vaut 1, alors que pour des objets fortement anisotropes où  $\xi \gg 1$ .

#### *1.1.1. Particules à faible facteur de forme*

Les nanoparticules métalliques à faible facteur de forme sont des objets quasi-sphériques dont les dimensions dans les trois directions de l'espace sont du même ordre de grandeur ( $\xi = 1$ ). Leur élaboration est le plus souvent effectuée par voie hydrothermale, où le solvant tient également le rôle de réducteur [1]. Les nanopoudres métalliques sont utilisées pour améliorer la conductivité électrique (et/ou thermique) des composites depuis les années 1990. Des taux de charge élevés sont nécessaires pour permettre une continuité électrique

isotrope. Théoriquement, les objets sphériques présentent un taux de charge critique de 15 % en volume [2]. Cette valeur est commentée dans la section 2.1.2. Les composites atteignent expérimentalement des conductivités de l'ordre de  $10^2 - 10^3 \text{ S.m}^{-1}$  pour des fractions volumiques en particules comprises entre 10 et 40 % en volume [3,4]. Les taux de charge sont souvent supérieurs à 20 % en volume, avec pour conséquence la dégradation des propriétés mécaniques de la matrice.

### *1.1.2. Particules à haut facteur de forme*

#### 1.1.2.a Particules à une dimension

Les fils submicroniques sont des particules unidirectionnelles dont le diamètre est petit devant leur longueur ( $\xi \gg 1$ ). Le diamètre moyen des nanofils est varié entre 50 et 200 nm avec une longueur comprise entre 1 et 80  $\mu\text{m}$  [5,6]. Le facteur de forme associé est compris entre 100 et 500. L'augmentation du facteur de forme permet de diminuer le taux de charge à partir duquel la conductivité apparaît dans le composite [7].

Les fils peuvent être obtenus par électrodéposition [7] ou par synthèse solvothermale, souvent désignée par "voie polyol" [8]. Des fils submicroniques dont le facteur de forme vaut 250 présentent un taux de charge critique d'environ 0,6 % en volume pour des dispersions homogènes. Lonjon a démontré que ces valeurs sont suffisamment faibles pour conserver les propriétés mécaniques de la matrice [5].

#### 1.1.2.b Particules à deux dimensions

Les particules bidirectionnelles sous forme de feuillets sont caractérisées par deux dimensions largement supérieures à la troisième. Elles possèdent un facteur de forme modéré ( $\xi \ll 100$ ).

A partir des années 1980, les premières particules planes (ou flakes) d'argent ont été introduites dans les adhésifs afin d'augmenter leur conductivité électrique [9]. Elles sont obtenues par broyage de matériaux massifs, ce qui implique une grande diversité de morphologie et une forte dispersion de taille. Afin d'éviter les échauffements, les procédés de broyage utilisent une grande quantité de lubrifiants pouvant persister à la surface des particules, abaissant ainsi la conductivité maximale accessible [9]. Des traitements sont alors nécessaires pour éliminer l'excès de lubrifiant tout en évitant l'agrégation des particules. Les conductivités atteintes sont supérieures à  $10^5 \text{ S.m}^{-1}$  pour des taux de charge de 30 % en volume.

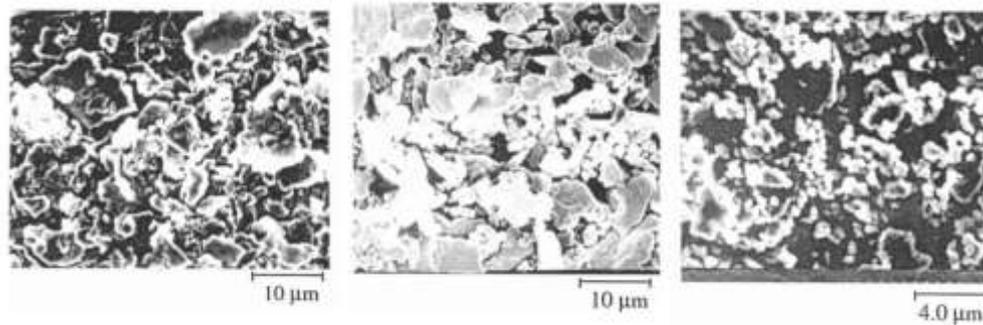


Figure 1 : "Flakes" d'argent provenant de différents fournisseurs. Extrait de [9]

La cristallogenèse des particules bidimensionnelles dont la taille et la morphologie sont contrôlées présente une alternative intéressante aux procédés de broyage. Nous appellerons feuillets, les particules bidimensionnelles dont la taille et la morphologie sont contrôlées. Ces particules peuvent être obtenues à partir de plusieurs métaux (or, argent, cuivre et cobalt) [10,11] dont les conditions d'élaboration dépendent du métal. Les métaux nobles comme l'or ou l'argent ont l'avantage d'être peu sensibles à l'oxydation et permettent de conserver un niveau de conductivité élevé. Calibrer la morphologie des particules suggère une dispersion de taille contrôlée, limitant la quantité de particules super-microniques, responsables de la fragilisation de la matrice. De plus l'élimination des lubrifiants en amont du procédé, supprime l'étape de leur élimination ultérieure au moment de la réalisation des composites.

## 1.2. Cristallogenèse des feuillets d'argent

L'obtention des feuillets résulte d'une orientation de la croissance cristalline selon des directions privilégiées du cristal d'argent. L'introduction d'agents de surface est nécessaire pour favoriser le développement des surfaces latérales. Trois étapes élémentaires sont distinguées : la génération des germes, la sélection de la morphologie planaire et enfin la croissance latérale. Ces trois étapes peuvent expérimentalement se dérouler simultanément ou bien séparément. Les feuillets d'argent ont été élaborés pour la première fois en 2001 par l'équipe de Mirkin [12]. Les feuillets y sont décrits comme des nanoprismes de dimensions latérales comprises entre 10 et 100 nm et d'épaisseur 16 nm. Depuis ces premiers travaux, de nombreuses études ont été menées, et une multitude de voies d'élaboration ont été explorées. Dans la présente étude, elles ont été arbitrairement classées en deux catégories : les méthodes directes et les méthodes par étapes, présentées respectivement plus en détail dans les sections

1.2.2 et 1.2.3. Chaque méthode propose différentes voies d'élaboration (voie solvant, autoclave...).

### 1.2.1. Orientation de la croissance cristalline

L'argent cristallise dans un système cubique faces centrées dont le paramètre de maille vaut 409 pm. La morphologie des feuillets s'acquiert par une croissance cristalline anisotrope à partir des germes sphériques. Ceux-ci doivent présenter des macles, défauts d'empilement de la structure cristalline. Au début de la cristallogénèse, les ions argent  $\text{Ag}^+$  présents en solution peuvent être réduits à l'aide d'un réducteur tel que le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). A un temps de réaction très court, le métal se présente sous la forme de groupements d'atomes ou clusters. Lorsque l'apport de nouveaux atomes d'Ag (apportés par la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ ) est suffisant, les clusters peuvent continuer à croître jusqu'à atteindre une taille critique qui permet la formation de nucléi. Lorsque ces derniers sont formés, la réduction de nouveaux ions à leur surface est moins coûteuse en énergie : leur croissance se poursuit [13]. Un schéma du processus de formation de nanoparticules sphériques maclés ou MTP (multiply-twinned particles) est représenté figure 2.

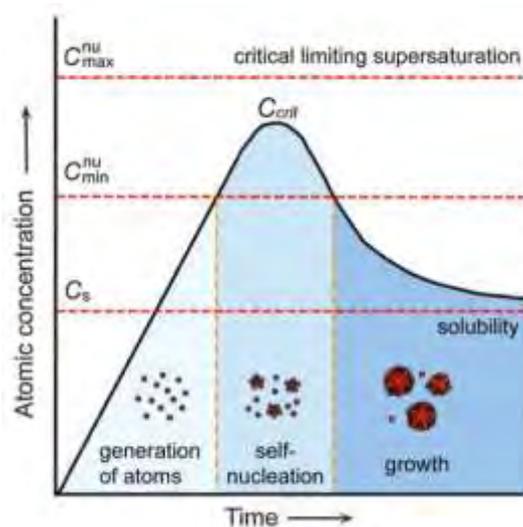


Figure 2 : Concentration en ions  $\text{Ag}^+$  en fonction du temps. Formation des nucléi puis des germes sphériques. Extrait de [13]

La croissance d'un cristal s'effectue selon le principe de moindre énergie. Il existe principalement trois types de surface du cristal d'argent sur lesquelles les ions  $\text{Ag}^+$  sont susceptibles de se réduire. Thermodynamiquement, la stabilité des surfaces des particules d'argent sans présence d'agent de surface s'organise comme suit [14] :  $\{111\}$ ,  $\{100\}$  et

$\{110\}$ <sup>1</sup>. En l'absence d'agents de surface, les produits de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  sont souvent des objets à faible facteur de forme ; la formation de particules d'argent hautement anisotropes n'étant pas thermodynamiquement favorable. Une croissance anisotrope n'est accessible que par un contrôle de la cinétique de réaction pilotée par l'introduction d'agents de surface. Le choix de l'agent de surface détermine la morphologie des particules obtenues. La cristallogenèse de particules hautement anisotropes fait majoritairement intervenir deux agents de surface : le Polyvinylpyrrolidone (PVP) et le citrate de sodium tribasique (TSC, parfois noté  $\text{Na}_3\text{CA}$ ). Ils s'adsorbent spécifiquement sur une famille de surfaces du cristal, en fonction de leur nature et de leurs fonctions chimiques. Un ralentissement de la cinétique de réduction est observé sur les surfaces dites "*passivées*"[14]. Les composés présentant des fonctions carbonyles ( $\text{C}=\text{O}$ ) et carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) sont majoritairement utilisés dans la cristallogenèse de particules d'argent anisotropes.

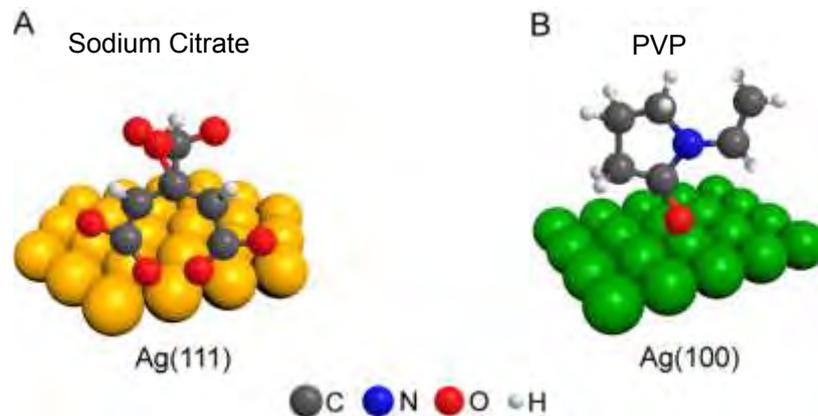


Figure 3 : Schéma A) d'une molécule de TSC liée par adsorption à une face (111) et B) du PVP (une seule unité constitutive) adsorbée sur une face (100). Extrait de [14]

Le PVP est un polymère hydrosoluble. Des travaux précédents ont montré qu'il est possible d'obtenir des fils d'argent à l'aide de ce polymère [5,15]. Le PVP s'adsorbe préférentiellement sur les surfaces  $\{100\}$  du cristal d'argent, favorisant l'addition de matière sur les surfaces  $\{111\}$ , non protégées. Le PVP tient un double rôle : celui d'agent de surface permettant une croissance anisotrope, ainsi que le rôle de dispersant, limitant l'agrégation des particules.

Les surfaces majoritaires des feuillets d'argent sont des surfaces  $\{111\}$  [12,16]. L'obtention de particules bidimensionnelles est favorisée par la présence de TSC, un acide carboxy-

<sup>1</sup> La symétrie élevée du réseau cubique autorise un formalisme définissant une famille de plans cristallographiques entre accolades {}, où la permutation des indices fait toujours référence à un plan de même symétrie, habituellement noté entre parenthèses ().

lique se liant préférentiellement avec les faces  $\{111\}$  de l'argent, augmentant leur stabilité thermodynamique. Dans ce cas l'ajout de matière est favorisé sur les surfaces  $\{100\}$ , non protégées. Yin *et al.* [17] ont montré que de nombreux composés carboxylatés, comprenant plusieurs fonctions carboxylates, sont susceptibles de provoquer une croissance sous forme feuillets, de par leur affinité avec les faces  $\{111\}$ . Les agents de surface les plus intéressants pour obtenir des feuillets doivent posséder deux ou trois fonctions carboxylates séparées par deux carbones dans la chaîne carbonée (le TSC possède 3 fonctions carboxylates). De façon similaire l'équipe de Kim *et al.* [18] a établi une liste des polymères hydrosolubles susceptibles de contrôler la croissance anisotrope des particules d'argent. Cette étude démontre qu'il est préférable d'utiliser des polymères neutres ou anioniques, et d'éviter les polymères cationiques dans les cristallogenèses de nanofeuillets.

Une combinaison d'agents de surface (TSC et PVP) permet d'obtenir des particules bidimensionnelles par stabilisation des surfaces  $\{111\}$  apportée par le TSC ; le PVP évitant l'agrégation des particules [19,20]. D'autres travaux ont montré que le PVP n'est pas un élément essentiel lors de l'élaboration des feuillets d'argent [21]. L'influence de la nature de l'agent de surface lors de la croissance cristalline est démontrée expérimentalement (figure 4) en utilisant des germes sous forme de nanoprismes. Lorsque le PVP est utilisé, la croissance des feuillets est privilégiée verticalement. Dans le cas où le PVP est remplacé par du TSC, la croissance des feuillets est privilégiée latéralement. La morphologie des germes est également un paramètre important qui détermine la morphologie finale des particules après l'étape de croissance. Xia *et al.* [14] ont montré qu'à partir de germes sphériques (non maclés), des cubes sont obtenus en présence de PVP (surfaces  $\{100\}$ ) alors que des octaèdres sont obtenus en présence de TSC (surfaces  $\{111\}$ ).

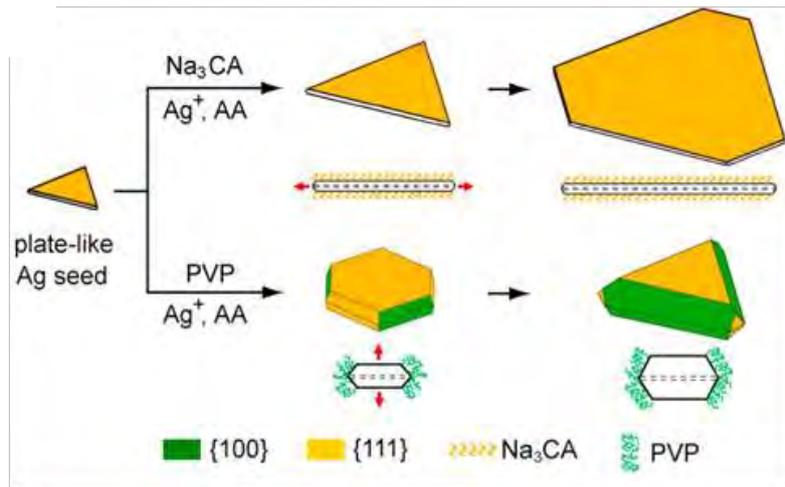
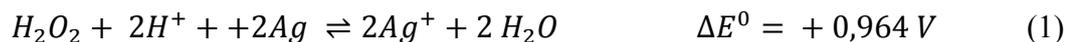


Figure 4 : Influence de l'agent de surface sur la croissance anisotrope des particules.  
Extrait de la référence [14]

La substitution du PVP par le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) confère un double avantage selon Yin et son équipe [22] : l'eau oxygénée joue d'une part le rôle d'oxydant et de faible réducteur d'autre part. Les deux mécanismes se déroulent simultanément. L'efficacité du peroxyde d'hydrogène a également été démontrée pour la cristallogenèse de feuillets d'or [23]. Dans un premier temps, la décomposition de l'eau oxygénée est catalysée par l'argent suivant la réaction (1). Dans les conditions d'élaboration, l'eau oxygénée a un faible pouvoir oxydant, ce qui favorise la dissolution des germes non protégés par le TSC. En d'autres termes, l'eau oxygénée permet d'établir une "sélection des germes" stabilisés par le TSC [17,24,25].



L'eau oxygénée est également un réducteur faible [26] autorisant une réduction des ions argent à cinétique réduite (réaction 2). Les deux actions combinées de l'eau oxygénée permettent d'améliorer sensiblement le rendement en nanofeuillets d'argent [22] mais aussi pour les nanofeuillets d'or [23].



Les potentiels standards – tous deux positifs – associés aux réactions d'oxydation (1) et de réduction (2) mettent en évidence la compétition entre les deux mécanismes. D'un point de vue thermodynamique, la réaction possédant la différence de potentiel la plus élevée est favorisée ; ici la réaction d'oxydation. Le rôle du peroxyde d'hydrogène en tant « qu'agent de sélection » est alors confirmé.

### *1.2.2. Cristallogenèses directes*

Les cristallogenèses directes permettent d'élaborer des feuillets d'argent en une seule et même étape. Les trois étapes élémentaires décrites précédemment se déroulent simultanément. Elles sont faciles à mettre en place. Le temps de réaction est compris entre 30 min et 24h [27–29]. Au cours d'une cristallogenèse directe, la production – in situ – des germes se déroule sur une large gamme de temps, et provoque un élargissement de la distribution de taille du produit final : les germes formés tardivement auront un intervalle de temps plus court pour croître. Certains travaux ont reporté l'apparition de distributions bimodales pouvant s'avérer utiles dans le domaine de l'optique [30]. De façon générale, chaque cristallogenèse directe permet d'obtenir une dimension latérale (discrète) définie par les conditions opératoires, par opposition aux cristallogenèses par étape où la croissance est continue sur une large gamme de taille. Les cristallogenèses directes permettent dans la majorité des cas d'obtenir des feuillets dont la taille est inférieure à 500 nm, même si certains auteurs rapportent des dimensions jusqu'à 10  $\mu\text{m}$  [31,32]. Compte tenu de la dispersion de taille et de morphologie, les cristallogenèses directes n'ont pas été retenues dans la suite de cette étude.

### *1.2.3. Cristallogenèses par étapes*

L'équipe de Zou a introduit le concept de croissance des feuillets par étape à partir de germes sphériques [33]. Les cristallogenèses par étape concernent la majorité des méthodes d'élaboration des feuillets d'argent. Elles permettent de distinguer expérimentalement les trois étapes élémentaires afin d'optimiser le contrôle sur chacune d'entre elles :

- La production des germes : cette étape consiste à élaborer des germes maclés de morphologie sphérique.
- La sélection de la morphologie : les germes obtenus précédemment sont mis en présence d'agents de surface et de nouveaux ions métalliques, permettant leur évolution vers une morphologie donnée. C'est durant cette étape que les particules deviennent anisotropes : elles se présentent alors sous forme de nanofeuillets.
- La croissance latérale : cette étape consiste à accroître le facteur de forme des nanofeuillets tout en conservant leur morphologie. Dans certains cas, les étapes de la sélection de la morphologie et la croissance peuvent se dérouler simultanément [34].

Les facteurs essentiels influant sur la dimension latérale du produit final sont la quantité de germes introduits, le temps de réaction et le nombre d'itérations de croissance. Deux types de méthodes peuvent être utilisés dans l'élaboration des feuillets d'argent : les méthodes physiques ou chimiques.

#### 1.2.3.a Méthode physique : photoconversion

Il est possible d'obtenir des feuillets d'argent à l'aide d'une technique physique qui consiste à irradier des colloïdes contenant des particules sphériques [12,35–37]. En pratique, un colloïde contenant des particules sphériques ainsi qu'un ou plusieurs agents de surface, est soumis à une excitation électromagnétique de longueur d'onde connue, généralement dans le domaine UV-visible. Il est aussi possible d'utiliser un rayonnement micro-ondes [38,39]. Durant la période d'irradiation, il existe plusieurs phases distinctes. Une phase d'induction, permet la formation de cluster d'argent de petite taille, très inférieure à celle des germes sphériques initialement présents en solution. Ceux-ci peuvent provenir de la fragmentation de particules de taille plus importante ou bien de leur dissolution. La formation de nanoprismes de petite taille se produit spontanément et simultanément à celle des clusters. Une phase de développement des nanoprismes est possible tant que des clusters sont présents en solution, ces derniers agissant comme un "réservoir de matière". La conversion continue jusqu'à épuisement des clusters, et par conséquent des germes sphériques.

La technique par photoinduction permet d'obtenir des feuillets d'argent de taille nanométrique ( $< 100$  nm) avec une faible dispersion de taille et une bonne reproductibilité. Des rendements en nombre de feuillets supérieurs à 95 % sont obtenus. Cependant, la technique de photo-conversion nécessite des temps de conversion longs, jusqu'à 72 h. De ce fait, nous n'avons pas retenu cette méthode.

#### 1.2.3.b Méthode chimique

La plupart des méthodes de cristallogenèse des feuillets mettent en jeu une réaction d'oxydoréduction entre un sel d'argent et une combinaison de réducteurs [17,20,40,41]. Typiquement, deux réducteurs sont utilisés. L'étape de génération des germes nécessite un fort réducteur, tel que le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). Ce choix s'impose par la nécessité de générer des germes maclés permettant la croissance des faces  $\{111\}$  (figure 5). Un rendement élevé en nombre de nanofeuillets s'obtient par l'utilisation de germes de petite taille (inférieure à 10 nm). Les méthodes chimiques offrent des rendements en nombre de feuillets moins

importants que la méthode physique mais offrent en contre partie une polyvalence non négligeable.

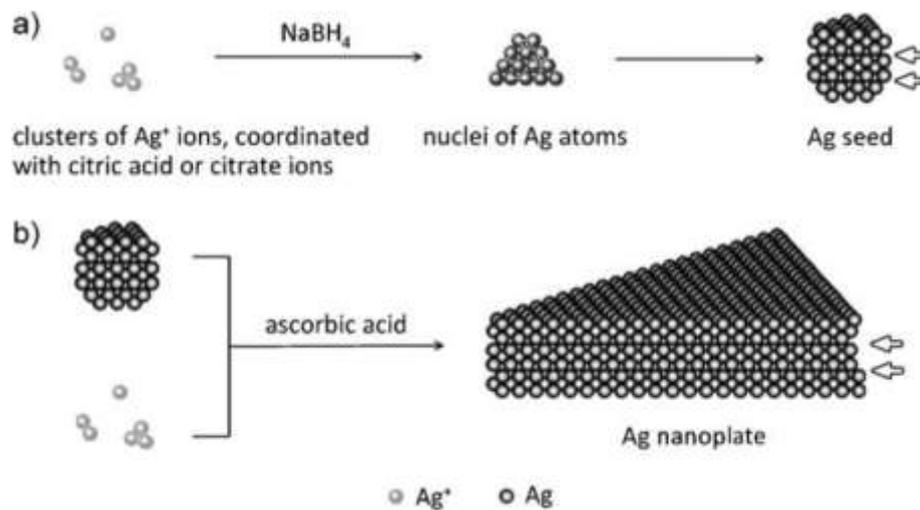


Figure 5 : a) Formation des germes sphériques d'argent par un réducteur puissant, b) développement et sélection de la morphologie en présence d'un réducteur "doux". Les flèches blanches indiquent les macles. Extrait de [40]

L'étape de sélection de la morphologie nécessite un réducteur plus doux, comme l'acide ascorbique, afin d'assurer une croissance anisotrope des feuillets. Il est également utilisé dans l'étape de croissance latérale, effectuée en plusieurs itérations : la croissance s'effectue sur les feuillets déjà existants. En présence de TSC, l'acide ascorbique permet une réduction privilégiée de l'argent sur les faces  $\{100\}$ , ce qui favorise le développement des faces  $\{111\}$  passivées par le TSC. La croissance des feuillets n'est possible que dans des solutions diluées. Un apport continu d'ions argent en faible quantité est nécessaire pour que le système évolue correctement et atteigne des rendements élevés en nombre de feuillets. Lors de l'étape de croissance, la "nucléation parasite" est une problématique connue [41] qui génère des sous produits tels que des particules de faible facteur de forme et de diamètre non négligeable. Pour limiter la formation de sous produits, deux solutions peuvent être mises en place : la première est d'injecter la solution d'argent à très faible vitesse dans la solution. La deuxième consiste à complexer les ions  $\text{Ag}^+$  à l'aide d'acide citrique afin de ralentir la vitesse de réaction avec le réducteur [40] ; l'injection peut alors se faire à une vitesse supérieure.

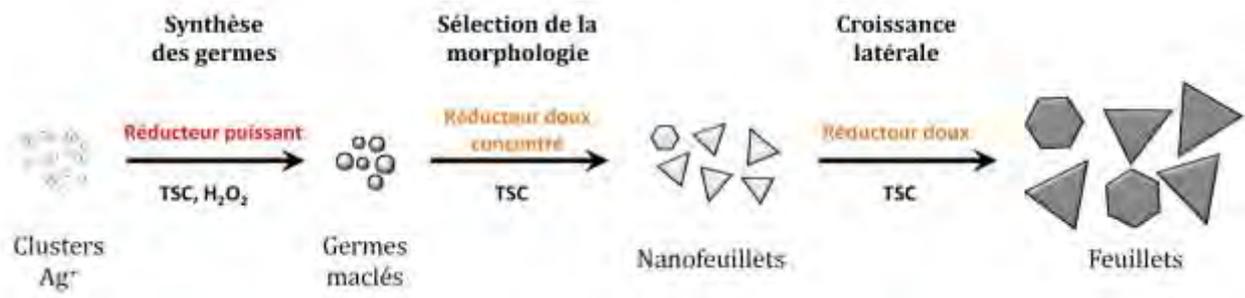


Figure 6 : Représentation schématique des trois étapes élémentaires d'une cristallo-genèse par étapes.

L'eau est le solvant privilégié dans la plupart des cas, mais il est possible d'effectuer la cristallo-genèse des feuilletts d'argent dans de l'éthanol [42,43], du N,N-diméthylformamide [44,45] ou de l'éthylène glycol [39,46]. Nous nous sommes concentrés sur les cristallo-genèses qui utilisent l'eau comme solvant, en raison de sa non toxicité.

## 2. Phénomène de percolation dans les composites

### 2.1. Mécanisme de percolation

La percolation décrit de nombreux phénomènes de transition tels que l'écoulement de fluides au travers d'un milieu poreux, la transmission d'une information par les réseaux de communication et dans le cadre de l'étude des matériaux, les transitions fragile-ductile, métal-supraconducteur, isolant-conducteur des composites [47], etc.

Nous nous intéresserons en particulier à ce dernier exemple : la transition isolant-conducteur. Cette transition entre les deux comportements a lieu en un point appelé seuil de percolation. Il est assimilé à la quantité minimale (dite critique) de charges à introduire pour procéder à la transition isolant-conducteur. Au delà du seuil de percolation, il existe une connexion entre les charges en tout point du volume considéré ; on parle alors de réseau géométrique percolant. Plusieurs approches peuvent modéliser la percolation : la percolation de sites, la percolation de liens et la percolation des milieux continus.

#### 2.1.1. Percolation de réseaux

Dans un premier temps, la percolation a été définie par des modèles de réseaux dont les deux principaux sont les modèles de sites et de liens. La percolation de site considère qu'un nœud du réseau peut être occupé ou non. Le réseau est de géométrie définie (triangulaire, carré, cubique, cubique centré, etc.) et de dimension donnée. Un amas de taille  $n$  est défini comme étant le remplissage de  $n$  sites adjacents. Le modèle de percolation de site est régi par la probabilité d'occupation de chaque site [48].

Dans le cas de la percolation de liens, le réseau considéré est le même que celui décrit pour la percolation de sites. La différence réside dans le fait que tous les sites sont occupés mais que les liens (connexions) entre chaque site peuvent être existants ou non. Deux sites sont connectés entre eux lorsque le lien qui les unit est existant. Un amas de taille  $n$  est alors défini comme étant l'existence de  $n - 1$  liens<sup>2</sup> entre chaque site adjacent. Les modèles de percolation de sites et de liens considèrent le "volume des charges", comme étant le rapport du nombre de sites occupées (ou liens actifs) par la quantité totale de sites (ou liens) disponibles dans la totalité du réseau [47,48].

---

<sup>2</sup> Il peut exister  $n$  connexions si les liens qui unissent les sites reviennent au point départ.

### 2.1.2. Percolation des milieux continus

Contrairement aux modèles présentés précédemment, où les objets occupent une position de l'espace définie, la percolation des milieux continus considère que la position et l'orientation de chaque objet sont aléatoires. Les objets peuvent être considérés comme pénétrables ou impénétrables. Nous nous intéresserons exclusivement aux cas où les objets sont "impénétrables" ce qui conduit au concept de volume exclu de l'objet considéré. C'est un paramètre invariant qui permet de relier la valeur du seuil de percolation à la morphologie des objets. Balberg [49] définit de façon précise le volume exclu des particules suivant leur morphologie. Le volume exclu critique est considéré comme étant la somme des volumes exclus de tous les objets, dans le cas spécifique où le volume des charges est égal au volume critique. Des simulations Monte Carlo [49–51] ont montré que ce seuil est invariant dans le cas de sphères.

$$V_{ex}^{crit}(spheres) = 2,8 \quad (3)$$

Le seuil de percolation théorique d'objets sphériques est de 15% en volume [2]. Ce résultat est une moyenne des seuils de percolation simulés pour plusieurs mailles de réseaux, c'est à dire dans le cas de percolation de sites. Néanmoins ce résultat peut être étendu aux modèles de percolation des milieux continus. Expérimentalement, le phénomène de percolation est souvent observé pour des taux de charge plus faibles en raison de l'agrégation des particules [7,52]. Le facteur de forme apparent (ou utile) des charges contribuant au phénomène de percolation augmente.

#### 2.1.2.a Modèle des bâtonnets

Considérons maintenant des bâtonnets répartis aléatoirement dans un volume ou une matrice polymère. Le volume exclu critique des bâtonnets n'est pas strictement invariant : il dépend du degré d'anisotropie du milieu, *i.e.* de l'orientation des bâtonnets les uns par rapport aux autres. Une dispersion anisotrope au sens de Balberg considère que les bâtonnets sont tous alignés dans le même sens, *i.e.* que le volume exclu est minimum. A l'échelle macroscopique, la dispersion est fortement orientée et peu homogène. Dans le cas contraire – au sens isotrope de Balberg – deux bâtonnets consécutifs sont orientés perpendiculairement, le volume exclu associé est alors maximum. Macroscopiquement, cela se traduit par une dispersion ne présentant pas d'orientation préférentielle ; par conséquent à une orientation aléatoire des charges : la dispersion est alors homogène. Les résultats de Balberg montrent que considérer

le volume exclu total maximum pour une dispersion macroscopiquement aléatoire est une approximation correcte. Le volume exclu maximum pour des bâtonnets orientés<sup>3</sup> aléatoirement vaut  $V_{ex}^{max} = 1,8$ . Une dispersion réelle et homogène présente un volume exclu total inférieur à la valeur de  $V_{ex}^{max}$ . Pour une orientation aléatoire, la valeur de l'angle moyen entre deux bâtonnets angle vaut  $\pi/4$ . Le volume exclu critique associé à une dispersion réelle est notée :

$$V_{ex}^{crit} = N_c \cdot V_{ex}^{bat} = V_{ex}^{max} \times \pi/4 = 1,4 \quad (4)$$

Où  $N_c$  est le nombre de bâtonnets (critique) au seuil de percolation et  $V_{bat}$  est le volume d'un bâtonnet. Le rapport du volume exclu par le volume d'un bâtonnet dans le cas d'une orientation aléatoire dépend du facteur de forme. Il est donné par la relation suivante :

$$V_{ex} = N_c \cdot V_{bat} \times 2 \xi = 1,4 \quad (5)$$

La fraction volumique de bâtonnets au seuil de percolation  $\phi_c$  est reliée au nombre de bâtonnets et à leur volume par la relation

$$\phi_c = N_c \times V_{bat} \quad (6)$$

En combinant les expressions (5) et (6), l'expression de la fraction volumique en bâtonnets au seuil de percolation est lié au facteur de forme par la relation :

$$\text{pour } \xi \gg 1 \quad \phi_c = \frac{0,7}{\xi} \quad (7)$$

La théorie du volume exclu prévoit une évolution du seuil de percolation inversement proportionnelle à la valeur du facteur de forme. La relation est simplifiée mais cette approximation décrit correctement le phénomène de percolation observé expérimentalement [53,54]. Le modèle est valide tant que le facteur de forme est élevé ( $\xi \gg 100$ ). Par conséquent, le modèle de Balberg n'est pas applicable aux particules à deux dimensions. Pour celles-ci, un des modèles existants est présenté ci-dessous. Récemment, Kale *et al.* [55] ont mis au point un modèle unique qui décrit le phénomène de percolation d'objets pouvant présenter une morphologie soit de bâtonnets soit de disques.

---

<sup>3</sup> Excepté le cas des sphères, le volume exclu n'est strictement invariant que dans le cas d'objets alignés. Il existe des variations liées à l'état de dispersion dans les cas d'objets orientés aléatoirement.

## 2.1.2.b Modèle des disques

L'étude du phénomène de percolation pour les particules de morphologie planaires impénétrables est postérieure à celle des bâtonnets. Une abondante littérature traite d'objets pénétrables de diverses morphologies. Nous nous sommes concentrés sur les études concernant des objets impénétrables. Charlaix [56] a simulé la dispersion aléatoire de disques sans épaisseur, en vue de déterminer leur volume exclu :

$$V_{ex}^{D_0} = 1,8 \quad (8)$$

Les travaux de Frenkel [57] ont permis à Mathew *et al.* [58] d'établir une relation entre la fraction volumique et le facteur de forme des charges. Ce modèle, appelé le « cutted-sphere model », est le plus approchant pour les particules considérées. Il permet d'étudier le phénomène de percolation d'une dispersion 3D pour des objets impénétrables de faible épaisseur. La fraction volumique de charges  $\phi$  est reliée à la densité réduite de charges  $\eta$  par la relation :

$$\phi = 1 - e^{-\eta} \quad (9)$$

La densité réduite de charges est elle-même dépendante du rapport entre le volume occupé par la particule  $V_p$  et le volume associé à son volume exclu noté ici  $V_{over}$ . Comme dans le modèle des bâtonnets, un contact physique entre deux feuillets est postulé.

$$\eta = 2\alpha \times \frac{V_p}{V_{over}} \quad (10)$$

Où  $\alpha$  est un coefficient associé au nombre statistique de connections d'une particule.  $V_{over}$  est assimilé au volume exclu d'un feuillet.

Le « cutted-sphere model » considère des objets circulaires obtenus par découpe d'objets sphériques. Une sphère de diamètre  $D$  est découpée à une distance de  $l/2$  de part et d'autre de son plan équatorial. L'objet obtenu est un disque (cutted-sphere) de diamètre  $D$  et d'épaisseur  $l$ .

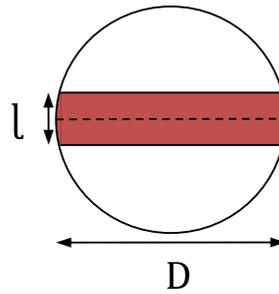


Figure 7 : Représentation du « cutted-sphere ».

Le volume d'une particule s'exprime de la façon suivante [57] :

$$V_p = \frac{\pi l}{4} \left( D^2 - \frac{l^2}{3} \right) \quad (11)$$

Compte tenu des approximations, le rapport  $V_p/V_{over}$  est inversement proportionnel à la valeur du facteur de forme  $\xi$ , ce qui permet d'écrire :

$$\phi_c \propto 1 - e^{-\frac{1}{\xi}} \quad (12)$$

Une expression simplifiée du modèle de Frenkel est proposée en annexe 1. L'évolution du seuil de percolation théorique en fonction du facteur de forme des charges conductrices est représentée à la figure 8 pour les modèles de Balberg [50] et de Mathew *et al.* [58].

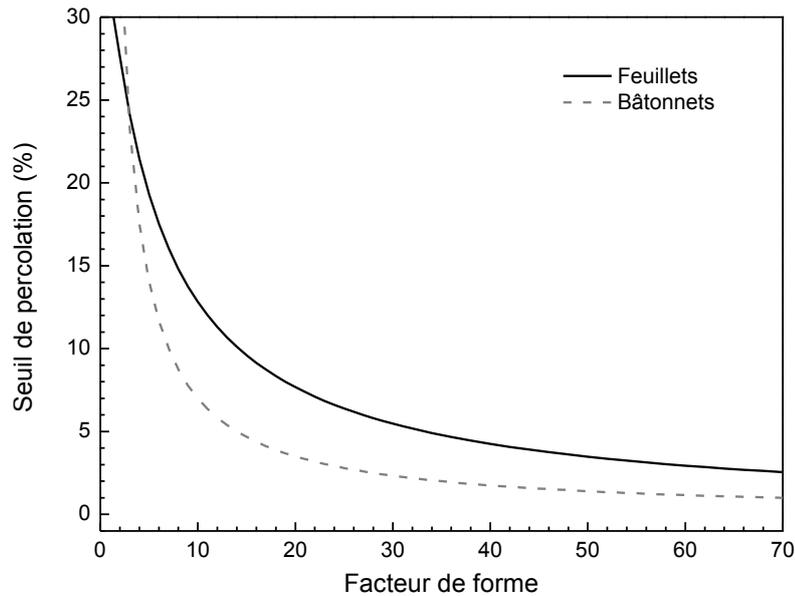


Figure 8 : Seuil de percolation théorique en fonction du facteur de forme. En trait plein : modèle adapté aux feuilles. En pointillés : modèle adapté aux bâtonnets.

L'évolution du seuil de percolation théorique en fonction du facteur de forme représentée à la figure 8, met en évidence l'influence de la morphologie. Pour un facteur de forme donné, le seuil de percolation théorique est toujours plus faible pour des bâtonnets que pour des feuilles.

## 2.2. Phénomène de percolation électrique

### 2.2.1. Loi de percolation

La manifestation du phénomène de percolation électrique est observée lors de l'introduction de particules conductrices dans une matrice isolante. Aux faibles taux de charge, la conductivité électrique est proche de celle de la matrice et varie peu avec le taux de charge. Cela s'explique par la formation d'amas conducteurs isolés de petite taille dans la matrice diélectrique (connexion à faible distance). Pour des taux de charge proches du seuil de percolation, la conductivité varie de plusieurs décades. Cette transition critique se traduit par l'établissement d'une connexion entre les amas isolés : ils ne forment plus qu'un seul amas, appelé amas infini. La connexion entre les charges passe d'un régime à faible distance à un régime à grande distance. Au-delà du seuil de percolation, la conductivité électrique  $\sigma$  du composite varie en fonction d'une loi de puissance [48] qui définit expérimentalement le phénomène de percolation électrique :

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t \quad (13)$$

Où  $\sigma_0$  est une constante associée à la conductivité électrique des charges, et  $t$  l'exposant dimensionnel. La valeur de  $t$  dépend de la dimensionnalité du système. Pour des particules dispersées en 3D  $t = 1,6 - 2,0$ , pour un système à 2D  $t = 1,1 - 1,3$  [48]. Expérimentalement, les valeurs des exposants dimensionnels sont cohérents avec les prédictions théoriques pour des particules métalliques [15,59]. Les valeurs de  $t$  nettement supérieures à 2 traduisent la présence d'agrégats souvent observés pour les éléments comme les nanotubes de carbone ou le graphène [60–62].

### 2.2.2. Conductivité de volume

Les conductivités de l'argent métallique et des éléments carbonés sont respectivement de l'ordre de  $10^7 \text{ S.m}^{-1}$  et  $10^4 \text{ S.m}^{-1}$ . Un facteur 1000 sépare la conductivité électrique de ces deux catégories de matériaux massifs. Celle des composites au-delà du seuil de percolation est généralement de l'ordre de  $10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$  lorsque des charges carbonées telles que le noir de carbone [63], nanotubes [60], graphène [64] sont utilisées. Cette valeur augmente jusqu'à  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$  lorsque des charges métalliques sont utilisées telles que les poudres métalliques ou les nanofils [7,15]. Un facteur 1000 sépare à nouveau les valeurs de conductivité des composites chargés par des éléments carbonés, de ceux chargés de particules métalliques. Une normalisation du maximum de conductivité de chaque composite par rapport à la valeur de la conductivité du matériau massif associé montre qu'il existe une valeur maximum de la conductivité des composites, indépendamment de la nature de la charge conductrice. Cette valeur est comprise entre 0,1 et 1 % de la conductivité du matériau massif pour des taux de charge élevés, supérieurs à 20% en volume [3].

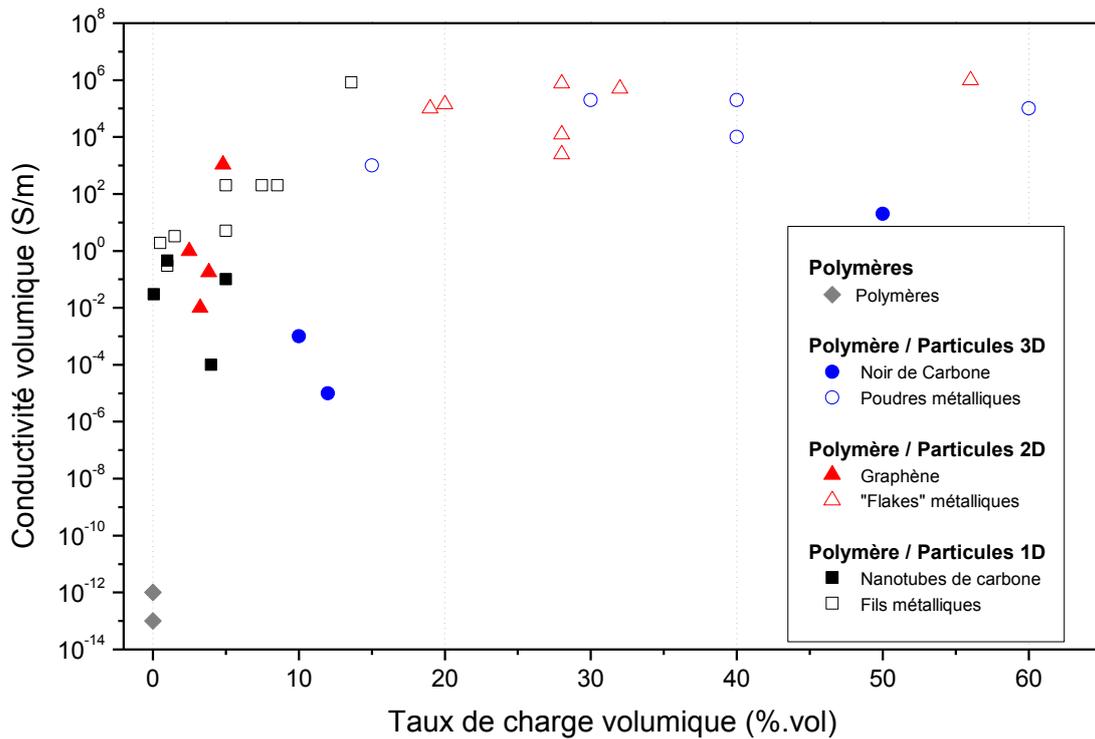


Figure 9 : Valeurs des conductivités atteintes pour différents types de charges en fonction de leur nature et de leur morphologie. Extrait de la littérature :  $\blacklozenge$  [52,65],  $\bullet$  [52,66],  $\circ$  [3,4,7,67],  $\blacktriangle$  [61,64,68,69],  $\triangle$  [70-73],  $\blacksquare$  [60,74-76],  $\square$  [7,15,59,77-80]

La figure 9 regroupe les conductivités électriques des composites de la littérature en fonction de la nature et de la morphologie des charges introduites. Les composites fortement chargés en particules métalliques (> 20 – 30 %.vol) présentent d'excellentes propriétés électriques, mais leurs propriétés mécaniques sont sévèrement impactées. A ces taux de charge, les particules sont en contact et fragilisent la matrice. Les applications de ce type de composites concernent majoritairement les adhésifs conducteurs, où une forte conductivité ( $10^5$  à  $10^6 \text{ S.m}^{-1}$ ) est privilégiée devant les autres propriétés.

A des taux de charge plus faibles (< 5 %.vol), on retrouve les particules à haut facteur de forme. Elles se distinguent par un impact limité sur les propriétés mécaniques, mais en quantité suffisante pour dépasser le seuil de percolation qui leur est associé. Les conductivités électriques de ces composites évoluent de  $10^{-5}$  à  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$  en fonction de la nature et de l'état de dispersion de la charge : les charges carbonées apportent une conductivité entre  $10^{-6}$  et  $10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$  alors que les composites à charges métalliques peuvent atteindre de 1 à  $10^3 \text{ S.m}^{-1}$ .

Les modèles de percolation présentés précédemment postulent que les particules sont au contact. Considérons deux particules conductrices au contact : le phénomène de conduction se manifeste par un comportement ohmique, dépendant de la résistance de contact entre deux

particules [3]. Dans les matériaux massifs considérés, ces résistances sont de l'ordre de  $10^{-7}$  –  $10^{-5}$   $\Omega$ . La littérature rapporte des conductivités électriques de composites dont les résistances de contact associées sont bien supérieures, de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^1$   $\Omega$  [15,78]. L'hypothèse des résistances de contact ne permet donc pas d'expliquer les niveaux de conductivité des composites. Il est admis que les entités conductrices qui participent au phénomène de transport de charges au travers de l'échantillon ne sont pas en contact direct [4,52,81], à l'exception des particules formant les agrégats, où de multiples contacts entre particules sont possibles. Dans le cas général, elles restent séparées d'une distance "franchissable" par les électrons impliqués dans le phénomène de conduction au travers de l'échantillon. Les modèles de percolation utilisés restent suffisamment généraux pour décrire correctement les dispersions de charges conductrices dans une matrice isolante. La conductivité des matériaux composites ne peut pas être assimilée à un phénomène unique, mais à différentes contributions liées à la nature des constituants. Dans les particules métalliques, le transport de charges est assuré par la grande mobilité des électrons délocalisés. La matrice polymère, étant un solide diélectrique, le phénomène de transport de charges ne fait pas intervenir les mêmes mécanismes. Les électrons participant au phénomène de conduction sont dits localisés [5]. Les problématiques liées à l'interface particule–matrice sont aussi à prendre en compte. Les états électroniques des composites chargés de particules conductrices sont complexes. Trois contributions sont généralement admises pour expliquer la conductivité des composites [5,82]. Le premier est la conduction par saut électronique, ou hopping, entre états localisés dont la distance est variable. Les porteurs de charges parviennent à franchir une barrière de potentiel, généralement sous l'effet de l'agitation thermique. Cet effet est négligeable aux basses températures. La deuxième contribution est liée à l'effet tunnel, permettant aux électrons de "*traverser*" une barrière de potentiel séparant deux états électroniques localisés. Cette contribution est indépendante de la température, mais son observation est facilitée à basse température, puisque la contribution liée au hopping est sévèrement amoindrie. Enfin, une contribution liée à la présence de phonons stimule thermiquement les sauts électroniques. Cette contribution diminue à faible température.

### 2.2.3. Conductivité de surface

Contrairement à la conductivité volumique qui détermine la conductivité dans l'ensemble du volume, la conductivité de surface s'affranchit de la notion de volume de manière à

caractériser la conductivité sur un plan <sup>4</sup>. L'intérêt est de mesurer la conductivité à la surface des matériaux. La grandeur associée est normalisée à une unité de surface. En réalité, le phénomène de conduction n'est jamais purement plan et fait toujours intervenir une fine couche à la surface du matériau. Tant que l'épaisseur de la couche reste négligeable, la mesure réalisée est assimilable à une conductivité de surface.

La conductivité de surface décrit le comportement électrique d'objets de fines épaisseurs tels que les films transparents [6], les peintures et les adhésifs conducteurs (*ECA, Electrically Conductive Adhesives*) [70]. Le domaine d'étude où la conductivité de surface est majoritairement utilisée reste celui des films conducteurs transparents dont l'objectif est de remplacer les oxydes d'indium-étain (ITO) par des fils d'argent submicroniques à très haut facteur de forme [6,83].

La conductivité de surface est une propriété intrinsèque, indépendante de la géométrie de l'échantillon, et de celle des électrodes. La littérature, ainsi que la norme ASTM 257 traitent de la résistivité de surface  $\rho_{surf}$ . Dans ce manuscrit, par souci de cohérence, nous utiliserons la conductivité de surface  $\sigma_{surf}$  (exprimée en S.□) définie comme étant l'inverse de la résistivité de surface décrite dans la littérature :  $\sigma_{surf} = 1/\rho_{surf}$ .

La conductivité de surface des polymères est faible, de l'ordre de  $10^{-13}$  S.□. Les polymères conducteurs tels que les polyanilines (PANI), les poly(éthylènes dioxy thiophènes) (PEDOT), ainsi que leurs copolymères présentent des conductivités nettement supérieures s'étendant sur une large gamme de conductivité de surface ( $10^{-6}$  à  $10^{-2}$  S.□) dépendant notamment de leur composition chimique mais aussi de la méthode de mise en œuvre [84,85]. Pour les matériaux antistatiques, une "faible" conductivité de surface est nécessaire (de  $10^{-8}$  à  $10^{-6}$  S.□). Les polymères conducteurs sont déposés sur le matériau, le plus souvent, par dip-coating [86].

---

<sup>4</sup> La terminologie "résistivité de surface" a d'abord été employée pour l'étude des semi-conducteurs plans.

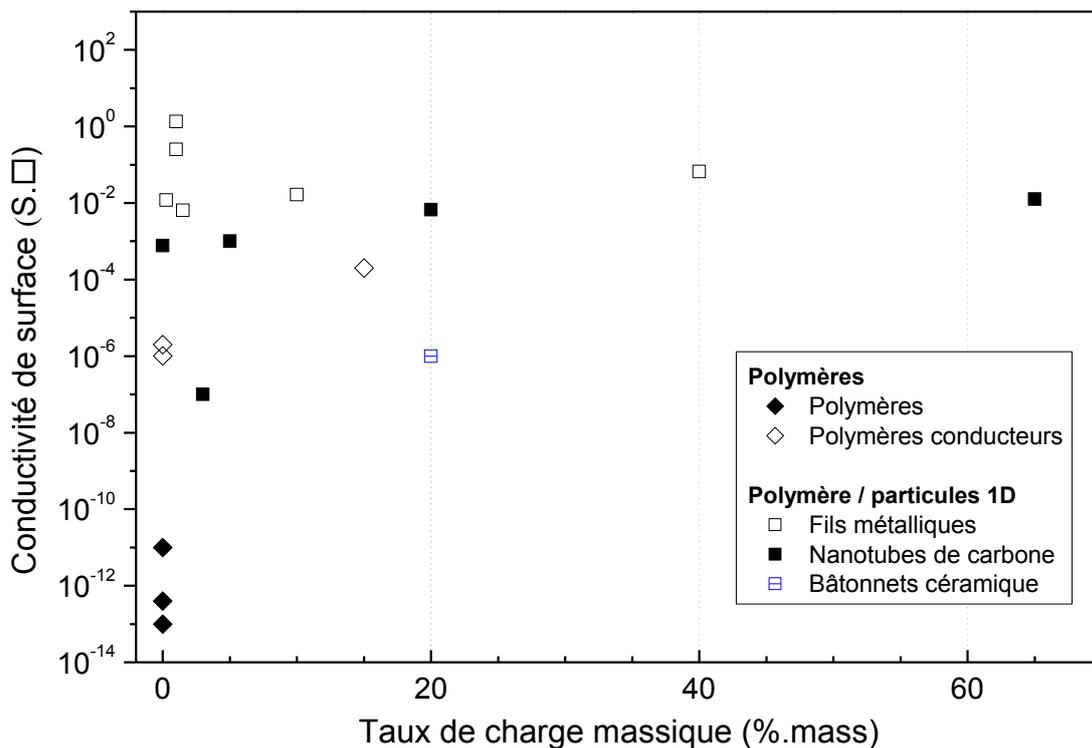


Figure 10 : Conductivités de surfaces de polymères, polymères conducteurs et de polymères chargés avec des particules de natures et de morphologies différentes. D'après la littérature : ◆ [87], ◇ [86,88], □ [6,83,89], ■ [85,87,90,91], □ [92]

Lorsque des valeurs plus importantes de conductivité de surfaces sont nécessaires, des charges conductrices intrinsèques sont introduites dans le polymère. Les morphologies présentant de hauts facteurs de forme tels que des fils d'argent ou des nanotubes de carbone sont alors privilégiées : un faible taux de charge est suffisant pour atteindre le seuil de percolation. La conservation de la transparence de la matrice est alors possible. Les films composites présentent des valeurs de conductivité de surface variant sur plusieurs décades ( $10^{-7}$  à  $10^0$  S.□) en fonction de la nature de la charge [6,83,90,93] comme le présente la figure 10.

### 2.3. Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites thermoplastiques thermostables.

L'allègement des structures aéronautiques passe par la réalisation de matériaux multifonctionnels. L'optimisation de la conductivité électrique ne doit pas perturber le comportement mécanique des composites, c'est pourquoi la quantité de charges conductrices à introduire doit se limiter à quelques pourcents en volume.

Les composites renforcés de fibres de carbone présentent une conductivité transverse de l'ordre de  $10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup>. Cette valeur de conductivité est suffisante pour dissiper des charges statiques ; mais en deçà des exigences afin d'évacuer des courants plus importants. Des travaux antérieurs visant à optimiser la conductivité électrique des matrices polymères ont sélectionné les nanotubes de carbone comme charge conductrice [74]. Une fonctionnalisation s'est avérée indispensable afin de garantir une dispersion homogène. Dans une approche similaire, du graphène a été dispersé dans du PEEK [69]. Les niveaux de conductivité atteints sont de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  S.m<sup>-1</sup>. Des travaux récents [94] rapportent une conductivité électrique plus importante (0,1 à 1 S.m<sup>-1</sup>) lorsque des nanotubes de carbone sont déposés à la surface de la fibre de carbone. Cependant, le dépôt des nanotubes de carbone par CVD entraîne une diminution des performances mécaniques des composites.

La dispersion de particules métalliques a d'abord nécessité une maîtrise de leur procédé d'élaboration en quantité suffisante pour être dispersées dans des échantillons de type matrice / fibres. Quiroga [8] a montré que des fils d'argent submicroniques dispersés dans composites PEKK / fibres de carbone augmente leur conductivité électrique. La conductivité des composites PEKK–fils / fibres, pour des taux de fils inférieurs à 5% en volume, est de  $10^2$  S.m<sup>-1</sup>. Il est important de préciser que la mise en œuvre des matrices thermoplastiques thermostables n'altère pas l'intégrité morphologique des fils.

En parallèle, Giraud [95] a mis au point un ensimage compatible avec les matrices thermoplastiques thermostables, améliorant les propriétés mécaniques des composites renforcés par des fibres de carbone (*cf* chap 2 2.3). Malheureusement, la présence d'un ensimage – isolant – n'est pas favorable à une augmentation de la conductivité électrique des composites matrice / fibre.

Le travail présenté dans ce manuscrit consiste à fonctionnaliser l'ensimage avec des particules métalliques. Le composite résultant est un composite multi-échelles où la présence de charges conductrices dans l'ensimage mais aussi dans la matrice visent à optimiser le transfert de charges dans l'intégralité du volume du composite.

L'optimisation de la conductivité électrique de matrices polymères par l'introduction de feuillets d'argent est une thématique récente, et peu exploitée à l'heure actuelle. Les applications potentielles des feuillets pour leurs propriétés électriques se concentrent principalement dans le domaine de l'électronique [73,96]. A notre connaissance, la fonctionnalisation d'un ensimage thermoplastique thermostable n'a pas encore été envisagée.



---

## Chapitre 2. : Matériaux et méthodes d'analyse

Les techniques de caractérisation utilisées au cours de chaque étape d'élaboration des composites sont présentées dans ce chapitre ainsi que les matériaux constitutifs des composites multifonctionnels.

### 1. Matériaux

#### 1.1. Matrices thermoplastiques thermostables : PAEKs

##### 1.1.1. Généralités

Les Poly (Aryl Ether Ketone) (PAEK) sont des polymères thermoplastiques thermostables semi cristallins. Leur chaîne carbonée est constituée de cycles aromatiques liés par une fonction éther ( $-O-$ , notée E) ou carbonyle ( $C=O$ , notée K). Les PAEK possèdent des propriétés mécaniques élevées et relativement constantes jusqu'à leur température de transition vitreuse. Ils sont inertes chimiquement. Les divers domaines d'applications de plusieurs PAEK sont décrits de manière exhaustive dans l'ouvrage de Kemmish [97]. Les PAEK les plus usuels sont le poly(ether ether ketone) (PEEK) et le poly(ether ketone ketone) (PEKK) dont les unités constitutives sont représentées sur la figure 11.

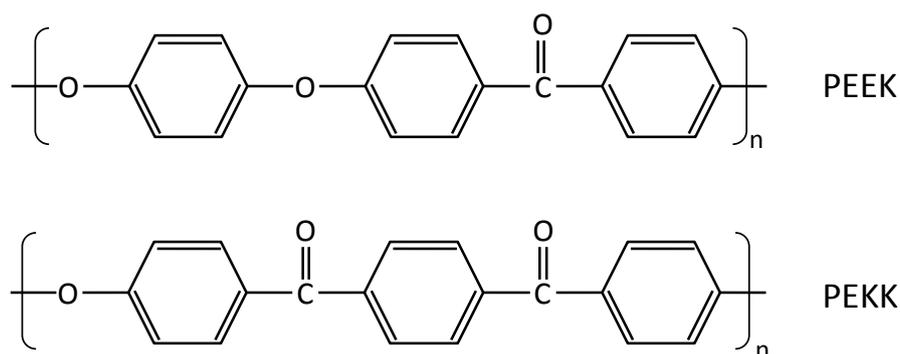


Figure 11 : Unités constitutives du PEEK et du PEKK.

Les températures caractéristiques des PAEK dépendent de la fraction de fonctions cétone par rapport à la quantité de fonctions éther. De façon empirique, les températures de fusion augmentent lorsque le rapport cétone / éther augmente (tableau 1). Le PEKK présente

une variabilité supplémentaire dépendante de la configuration des monomères qui peuvent présenter une cétone en position *mé*ta ou *para* du cycle aromatique. Cette spécificité est associée à l'utilisation du précurseur qui peut être du dichlorure d'acide isophtalique ou téréphtalique [8,97]. Ces défauts de configuration entraînent des défauts de configuration, modifiant les propriétés thermiques du PEKK. Lorsque la quantité de cétone en configuration *mé*ta augmente, la température de fusion et le taux de cristallinité diminuent. Une étude approfondie de l'influence de la configuration du monomère de PEKK a été réalisée par Quiroga [8].

Polymère	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
PEEK	143	343
PEK	154	367
PEKK (T/I = 100/0)	165	386
PEKK (T/I = 80/20)	165	360
PEKK (T/I = 60/40)	160	305

Tableau 1 : Températures de transition vitreuse et de fusion pour plusieurs PAEKs. T<sub>g</sub> et T<sub>m</sub> sont des données fournisseurs pour le PEEK et le PEKK, celles du PEK sont extraites de la littérature [97].

Dans la suite de notre étude, nous nous concentrerons sur le PEEK, en utilisant les résultats menés sur le PEKK pour les interprétations.

### 1.1.2. Poly(Ether Ether Ketone) : PEEK

La synthèse du PEEK a été mise au point en 1978 par ICI (Imperial Chemical Industries). Depuis 1993, Victrex fournit ce polymère. La synthèse est réalisée par substitution nucléophile entre la 4,4' difluorophénylcétone et l'hydroquinone. Les réactifs sont en solution dans le diphénylsulfone (DPS) à une température comprise entre 200 et 400 °C.

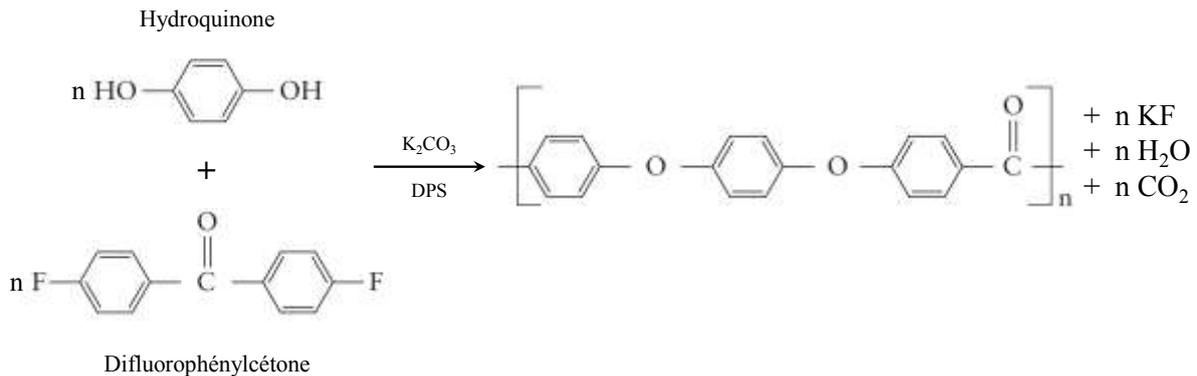


Figure 12 : Bilan de la réaction de synthèse du PEEK.

La cristallinité du PEEK dépend des conditions de mise en œuvre : celle-ci peut varier de 0 à 40 % en fonction de la vitesse de refroidissement [97]. Des vitesses de trempe élevées ( $> 600 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) sont nécessaires pour inhiber la cristallisation du PEEK. Industriellement, il est difficile de descendre en dessous de 10 % de cristallinité par des techniques de trempe conventionnelles.

Le PEEK dont nous disposons est produit par Victrex sous le nom de PEEK 150 uF. Il se présente sous forme de poudre qualifiée *d'ultra-fine* dont la granulométrie est centrée autour de  $12 \mu\text{m}$ <sup>5</sup>.

### 1.1.3. Matrice nouvelle génération : VICTREX AE™ 250

Le VICTREX AE™ 250 est un polymère chimiquement très proche du PEEK. Récemment développé par Victrex, ce polymère est actuellement en cours de commercialisation. Cette nouvelle synthèse est motivée par la volonté d'obtenir une température de fusion plus faible. Les conditions de mise en œuvre en seront facilitées. Pour des raisons de confidentialité, la nature chimique de ce polymère ne sera pas décrite. Le polymère VICTREX AE™ 250 nous a été fourni sous deux granulométries :

- Produit brut de synthèse : forme granulaire grossière.
- PWD : forme de poudre micronisée dont la granulométrie est centrée autour de  $10 \mu\text{m}$ .

<sup>5</sup>Actuellement, la granulométrie des poudres ultra-fines proposées par Victrex est centrée autour de  $10 \mu\text{m}$ . Ceci tire son origine de la modification du procédé de broyage par l'entreprise.

Par soucis de clarté, nous simplifierons par la suite la dénomination des deux grades de polymères utilisés. Ainsi le PEEK 150 uF sera mentionné par l'acronyme **PEEK** et le VICTREX AE™ 250 PWD par **PAEK LM** (pour Low Melting).

## 1.2. Renforts mécaniques et charges conductrices

### 1.2.1. Renforts fibres de carbone

Les composites structuraux renforcés fibres de carbone se sont largement imposés depuis plusieurs décennies en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques spécifiques. Les fibres de carbone utilisées, pour réaliser les composites, sont des fibres de type AS4 contenant 12 000 monofilaments provenant du fournisseur Hexel. Ces fibres possèdent respectivement un module d'Young et une résistance à la traction de 231 GPa 4413 MPa. Ces fibres ne sont pas ensimées.

### 1.2.2. Charges conductrices submicroniques

#### 1.2.2.a Feuilletts d'argent

Les feuilletts d'argent, dispersés dans les matrices polymères sont élaborés par étape. Leur dimension latérale est d'environ 1  $\mu\text{m}$  et leur épaisseur comprise entre 30 et 75 nm. Le facteur de forme associé est compris entre 12 et 33. Le chapitre 3 est dédié à la description de leur cristallogénèse.

#### 1.2.2.b Fils submicroniques

Les fils submicroniques d'argent dispersés dans les composites ont été élaborés par procédé polyol dans l'équipe Physique des Polymères. Les travaux de Quiroga [8] décrivent en détail leur cristallogénèse ainsi que les paramètres qui influençant sur leur morphologie et leur croissance. Les fils utilisés ont un diamètre d'environ 200 nm et présentent une longueur moyenne de 40  $\mu\text{m}$ . Leur facteur de forme moyen est de 250. La conductivité électrique des fils est similaire à celle de l'argent massif ( $10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

## 1.3. Ensimages thermoplastiques thermostables

### 1.3.1. Généralités

Afin de résoudre industriellement les problèmes de manipulation de la fibre et du transfert de contraintes avec la matrice, un ensimage est déposé à la surface de la fibre dans la dernière étape de son élaboration, juste avant le bobinage. La nature de l'ensimage déposé dépend du type de matrice dans laquelle les fibres vont être introduites.

Les ensimages thermodurcissables sont constitués de pré-polymères [98] qui possèdent une accroche chimique avec la fibre<sup>6</sup>. L'accroche avec la matrice est réalisée au moment de la polymérisation : l'ensimage et la matrice polymérisent simultanément, générant un ancrage chimique à l'interface fibre / matrice. La manifestation de l'ensimage est observable par analyse mécanique dynamique [98,99].

Les matrices thermoplastiques, en raison de leur meilleure résilience et de leur recyclabilité tendent à se substituer aux matrices thermodurcissables. Les solutions d'ensimage doivent s'adapter : de nouveaux ensimages compatibles avec la mise en œuvre des PAEK ont émergé. Des travaux précédents ont montré qu'il est possible de rendre compatible des fibres de carbone avec une matrice PEEK au moyen d'ensimages à base polyetherimide (PEI) ou bien oligomères PEKK [95]. Ces agents d'ensimage (également thermostables) sont adaptés et compatibles avec la mise en œuvre des matrices PAEK.

### 1.3.2. Polymère d'ensimage Poly(EtherImide)

Le choix du polymère d'ensimage doit tenir compte de sa compatibilité avec la matrice. Le polyetherimide est un polymère amorphe, paramètre important car la présence de cristallites pourrait induire des contraintes supplémentaires à l'interface fibre-matrice. L'ensimage est réalisé avec le PEI de grade Ultem 1000, commercialisé par Sabic. Sa température de transition vitreuse est de 217 °C. Ses masses molaires en nombre et en masse sont respectivement de  $M_n = 12\,000 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_w = 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Il est totalement miscible avec le PEEK [100]. Le PEI est soluble dans plusieurs solvants organiques notamment les solvants chlorés tel que le dichlorométhane et le chloroforme. Sa solubilité est un atout pour la réalisation de formulations d'ensimage par voie solvant.

---

<sup>6</sup> Préalablement, un traitement de surface de la fibre peut être nécessaire pour activer cette accroche.

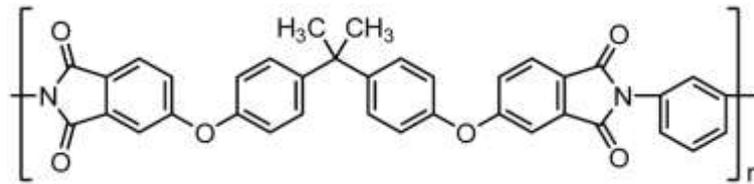


Figure 13 : Unité constitutive du PEI

Les fibres de carbone qui seront utilisées dans les composites PAEK / fibres de carbone ont été ensimées par deux ensimages base PEI décrits dans les sections 1.3.3 et 1.3.4.b.

### 1.3.3. Formulation d'ensimage base PEI

Les travaux menés par Giraud [95,101] sont le point de départ des ensimages thermoplastiques thermostables. La volonté de s'affranchir de solvants organiques a entraîné le développement de dispersions aqueuses de polymères (PEI ou PEKK) initialement non solubles dans l'eau. Le procédé mis en place est celui de l'émulsion / évaporation de solvant. Il consiste dans un premier temps à dissoudre (dispenser dans le cas PEKK) le polymère d'ensimage dans une solution organique. Dans un deuxième temps, la solution organique est émulsifiée dans une solution aqueuse contenant un ou plusieurs tensioactifs. Le solvant organique est alors évaporé. Le polymère enrobé de tensioactifs est en suspension stable dans l'eau. Les tensioactifs utilisés sont le DodécylSulfate de Sodium (SDS) ou le Dioctylsulfosuccinate de Sodium (AOT). La réalisation de l'ensimage, son dépôt sur la fibre de carbone ainsi que les essais mécaniques des composites PEEK / FC<sub>ensimées</sub> sont développés en détail dans le travail de thèse de Giraud [95].

Des travaux ultérieurs [102] ont consisté à effectuer un transfert vers l'échelle industrielle. Pour des raisons de procédés, la nature des tensioactifs a été modifiée. Deux tensioactifs sont désormais utilisés : l'acide salicylique (AS) et le Chlorure d'HexadécylTriméthyl-Ammonium (CTAC). Ce couple de tensioactifs permet de stabiliser efficacement le PEI dans la dispersion aqueuse sur des durées plus importantes. Le diamètre moyen des particules de PEI est estimé à 200 nm. Les détails du procédé utilisé ainsi que les paramètres influents sont exposés de manière plus exhaustive dans les travaux de Malho-Rodrigues [102]. Cet ensimage est utilisé pour la réalisation des composites non conducteurs de référence.

<b>Constituants</b>	<b>PEI</b>	<b>Acide salicylique</b>	<b>CTAC</b>
% m (dispersion aqueuse)	0,51	0,58	1,34
% m (extrait à sec)	21	24	55

Tableau 2 : Proportion des constituants de la formulation d'ensimage base PEI.

La formulation d'ensimage est constituée de PEI à 0,5% en masse dans l'eau dont les principaux constituants sont listés dans le tableau 2. La formulation de cet ensimage a été fournie par le Laboratoire des Interactions Moléculaires et de la Réactivité Chimique et Photochimique (IMRCP) de Toulouse.

#### 1.3.4. *Ensimage des fibres de carbone*

##### 1.3.4.a Ensimage non fonctionnalisé : formulation à base PEI

La fibre de carbone est ensimée par trempage dans la formulation de PEI décrite ci-dessus. La mèche de fibres est ensuite séchée à l'air libre pendant 4h avant d'être imprégnée par le polymère. A titre indicatif, 2,5 mL de solution sont utilisés pour ensimer une mèche de 20 cm de type AS4. Les taux d'ensimage obtenus varient entre 2 et 6 % en masse par rapport à la fibre de carbone.

La fibre non ensimée présente à faible grossissement, un aspect de surface lisse ; à grossissement plus important (figure 14A), des stries sont visibles à la surface de la fibre. Ces stries proviennent du filage et de l'étirage de la fibre lors de son processus de fabrication. Cet état de surface est en partie responsable de la difficulté à manipuler la fibre brute. Les fibres ensimées par la formulation de PEI ont une surface radicalement différente. Des particules de polymères sont visibles sur la surface (figure 14B). Leur taille varie entre 50 et 500 nm. Cette distribution est en accord avec la dispersion de taille des micelles constitutives de la formulation d'ensimage base PEI.

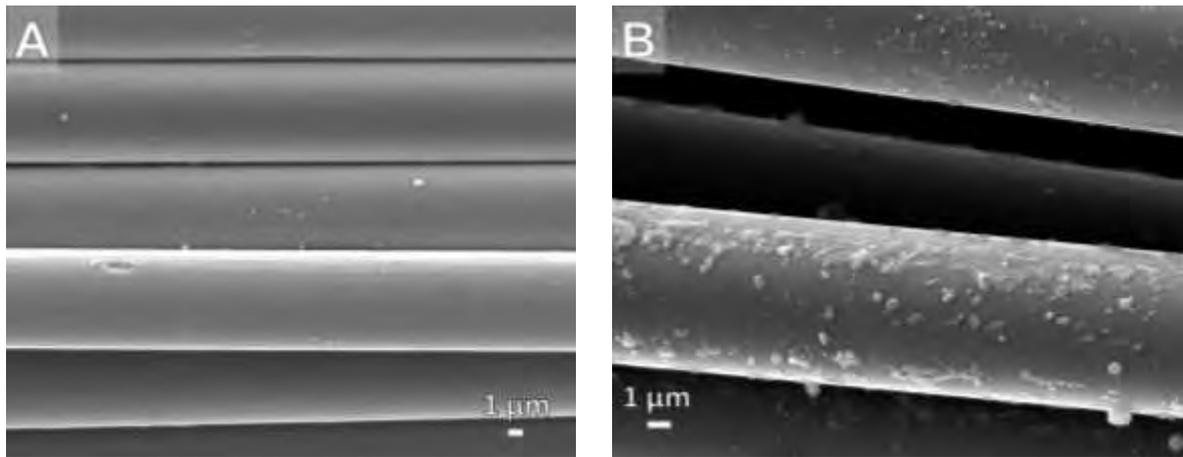


Figure 14 : Fibres A) non ensimées, B) ensimées avec la formulation base PEI.

Le recuit de l'ensimage permet d'éliminer les tensioactifs (CTAC et acide salicylique) présents dans les micelles, afin de laisser uniquement le PEI à la surface de la fibre. La procédure de recuit produit de la fumée confirmant la dégradation des tensioactifs. D'après les travaux de Malho-Rodrigues [102], la totalité de l'acide salicylique se dégrade aux alentours de 180 °C. Le CTAC, plus stable thermiquement, se dégrade vers 260 °C. La température de recuit a été choisie à 360 °C (pendant 10 min) afin de garantir une élimination totale des tensioactifs de la formulation présents sur la fibre de carbone. Après recuit, l'aspect macroscopique est similaire à celui d'une fibre de carbone ensimée industriellement. L'ensimage recuit (figure 15) se présente sous forme de particules dont la taille est plus importante (> 500 nm), possiblement à la suite d'une coalescence des particules de petite taille.

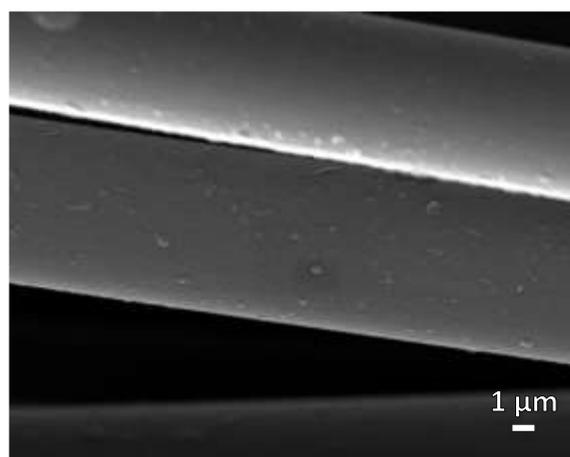


Figure 15 : Fibres ensimées et recuites à 360 °C pendant 10 min.

Les fibres ensimées PEI sont plus facilement manipulables lors de l'étape d'imprégnation par la matrice polymère. Le recuit au-delà de la  $T_g$  du PEI a pour conséquence "*d'accrocher*" plusieurs fibres entre elles, ce qui peut entraîner une imprégnation plus difficile au cœur de la mèche. Dans le cas où l'ensimage est déposé en excès, le recuit entraîne une certaine rigidité de la mèche comparativement à la mèche non ensimée.

L'introduction des feuillets submicroniques a pour objectif de conserver les propriétés de l'ensimage décrites ci-dessus en y apportant la propriété de conductivité électrique. Nous avons réalisé un ensimage conducteur à partir de la formulation d'ensimage à base PEI où les feuillets sont introduits à un taux de 30 % en volume. Ce taux de charge élevé garantit une conductivité électrique de l'ensimage composite car il se trouve largement au-delà du seuil de percolation des feuillets (cf Chapitre 3.3.2). Les fibres ensimées sont d'abord recuites à une température de 360 °C pendant 10 min afin de vérifier l'adhésion de l'ensimage.

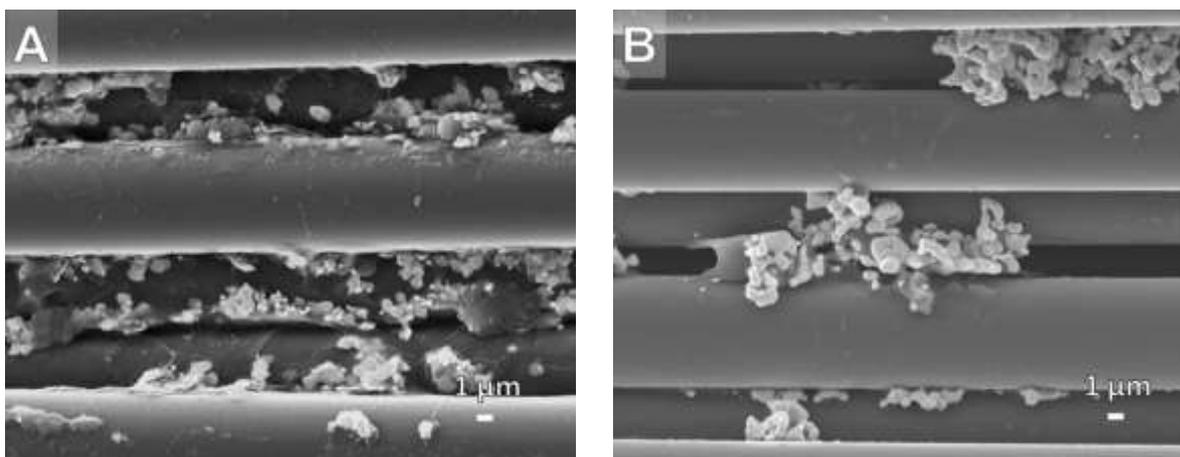


Figure 16 : Fibres ensimées par la formulation A) avant et B) après avoir été portées à 360 °C pendant 10 min.

La figure 16 est une observation des fibres de carbone ensimée par la formulation d'ensimage conducteur. Avant la mise en température (figure 16A), les feuillets sont visibles à la surface des fibres, enrobés dans la formulation d'ensimage. Après recuit (figure 16B), le polymère d'ensimage est toujours visible à la surface de la fibre mais la morphologie des feuillets a été altérée par le traitement thermique. Les particules sont pour la plupart de taille micrométrique, supérieure à celle des feuillets individuellement : une coalescence des feuillets se produit lors du recuit. Afin de déterminer l'origine de la modification morphologique des feuillets, des contrôles ont été menés à chaque étape de l'ensimage. Dans un premier temps, les feuillets déposés seul sur un plot en aluminium ont été recuits à 360 °C pendant

10 minutes. Aucune altération n'est constatée : ils conservent leur morphologie et ne s'aggrègent pas. Afin de s'affranchir du processus de dépôt sur la fibre (ainsi qu'une éventuelle influence de celle-ci), la formulation d'ensimage conducteur est déposée sur un plot d'aluminium puis portée en température.

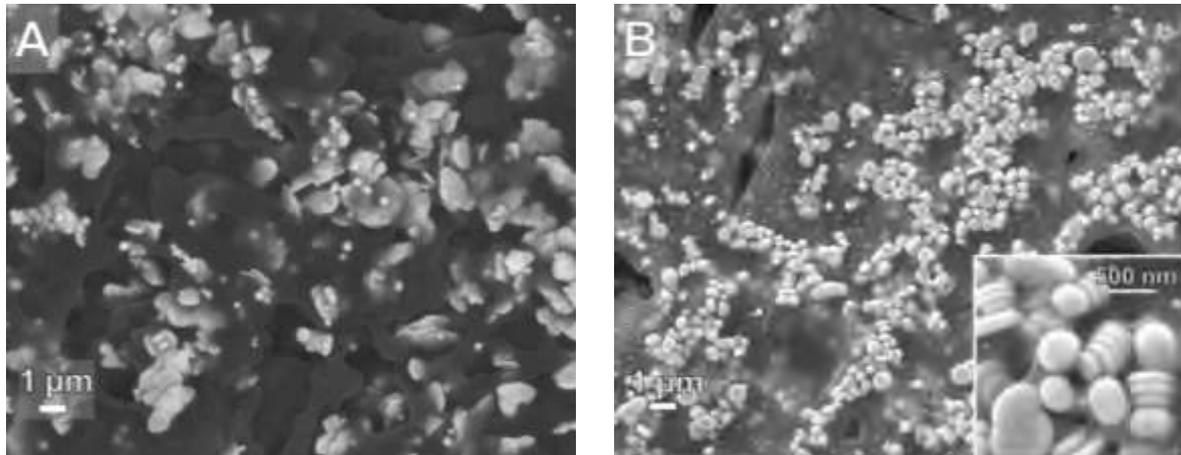


Figure 17 : Formulation d'ensimage conducteur A) avant mise en œuvre, et B) après mise en œuvre.

La figure 17 montre des clichés de la formulation d'ensimage fonctionnalisé avant et après le recuit. Avant la mise en température, les feuillets dispersés dans l'ensimage conservent leur facteur de forme. Après avoir porté en température la formulation d'ensimage conducteur, le facteur de forme des feuillets diminue. Une majorité de particules à faible facteur de forme est observée ; la quasi-totalité des feuillets a été altérée. L'insert de la figure 17B montre de rares particules présentes sous forme de disques dont le diamètre est inférieur à 500 nm. L'altération des feuillets intervient en présence de la formulation de l'ensimage. Afin d'identifier l'origine de l'altération, des feuillets ont été dispersés en présence de chaque tensioactif individuellement : l'acide salicylique et le CTAC. Ces dispersions ont été déposées puis recuites dans les mêmes conditions que précédemment. Avant recuit, aucune modification de forme des feuillets n'est constatée.

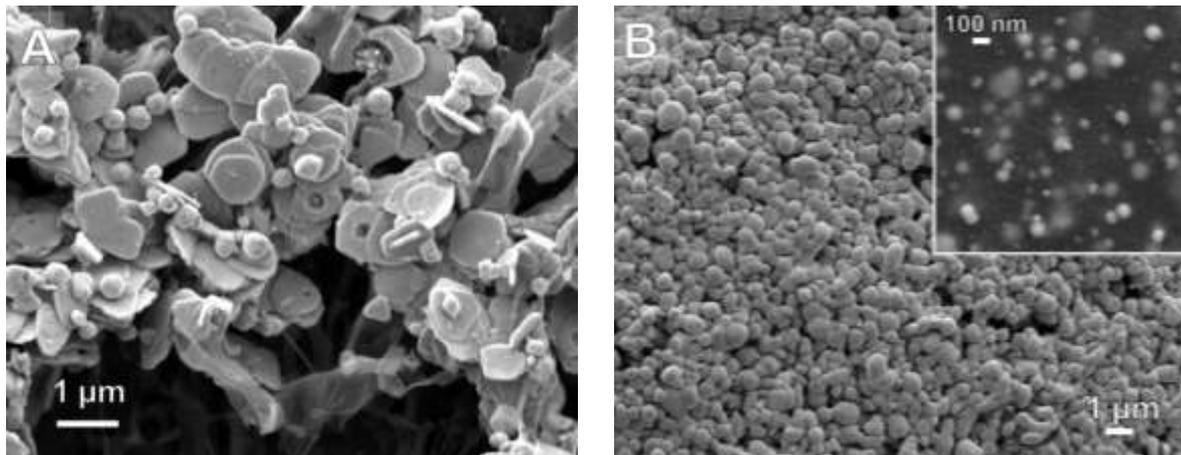


Figure 18 : Influence A) de l'acide salicylique et B) du CTAC sur la morphologie des feuillets d'argent, après 10 min à 360 °C.

Après recuit à 360 °C, l'acide salicylique a un impact limité sur les feuillets d'argent : ils peuvent présenter quelques piqûres mais celles-ci restent limitées. En revanche, l'effet du CTAC amène à la formation de deux types de particules : la grande majorité de l'argent se présente sous forme de particules micrométriques quasi-sphériques. Une autre fraction de l'argent se présente sous forme de nanoparticules dont le diamètre n'excède pas 100 nm. Les observations montrent que le CTAC est majoritairement responsable de l'altération des feuillets d'argent. Certains travaux répertorient le CTAC comme agent de surface dans la synthèse de nanoparticules sphériques [103,104]. La formulation d'ensimage n'est pas compatible avec les feuillets d'argent. La formulation d'ensimage PEI sera par conséquent uniquement utilisée dans la partie dédiée à l'étude des propriétés mécaniques des composites PAEK LM / FC non conducteurs.

La fonctionnalisation de la formulation du PEI n'étant pas possible, un ensimage fonctionnalisé a été mis au point. Il est décrit dans la section suivante.

#### 1.3.4.b Ensimage fonctionnalisé : PEI / AgNpts

Un ensimage alternatif a été mis en place en afin d'être fonctionnalisé. L'ensimage est constitué de PEI seulement, auquel sont ajoutés des feuillets d'argent. Brièvement, les feuillets sont dispersés dans du dichlorométhane puis ajoutés à une solution de PEI dissout dans du dichlorométhane. La concentration en polymère de la solution est alors ajustée à 0,65 g.L<sup>-1</sup>. Le taux de charge en feuillet submicroniques est fixé à 30 % en volume par rapport au PEI. La solution d'ensimage est dispersée aux ultrasons avant utilisation. 1 mL de solution permet

d'ensimer une mèche d'environ 8 cm. Les taux d'ensimage obtenus sont compris entre 1 et 5% en masse par rapport à la fibre de carbone.

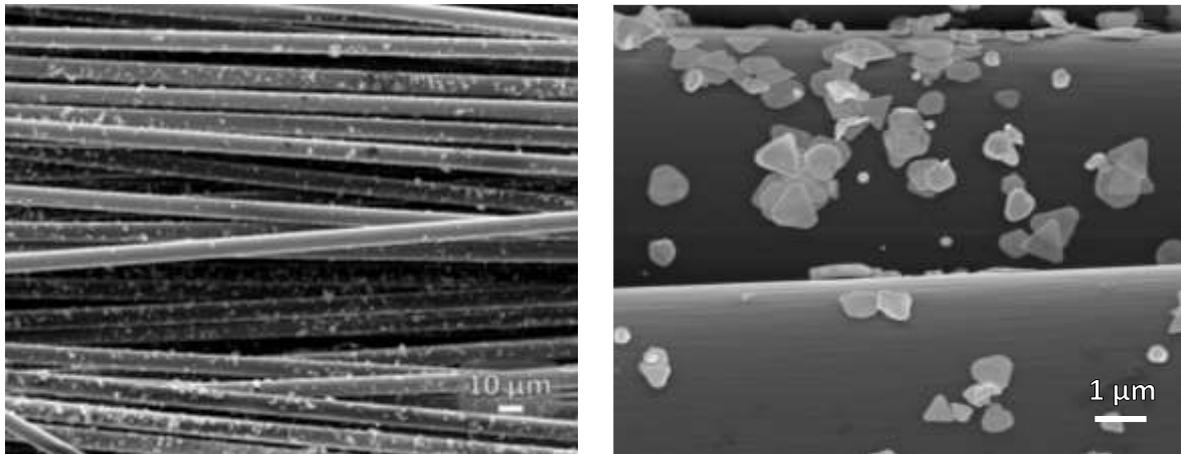


Figure 19 : Fibres ensimées PEI / AgNpts à différents grossissements.

Les fibres ensimées avec le PEI et les feuillets métalliques présentent un aspect macroscopique brillant. La fibre de carbone habituellement de couleur noir mat, devient légèrement grisâtre et présente des reflets à la lumière. En microscopie électronique, les feuillets sont visibles et adhèrent à la surface de la fibre (figure 19). Bien que le polymère ne soit pas visible à la surface de la fibre, nous nous sommes assurés de sa présence en immergeant la mèche dans une solution d'éthanol puis en agitant aux ultrasons. Les feuillets de l'ensimage restent présents à la surface de la fibre, ce qui traduit une filmification du PEI à la surface de la fibre de carbone.

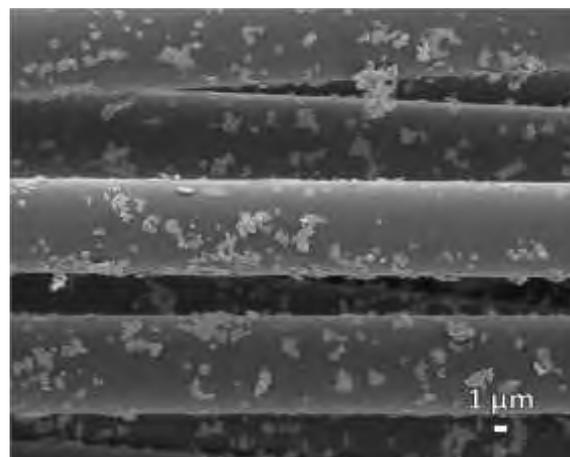


Figure 20 : Ensimage PEI fonctionnalisé après traitement à 360 °C pendant 10 min.

L'ensimage conducteur est soumis au même traitement thermique que la formulation d'ensimage. A l'issu du traitement, les feuillets sont toujours présents sur la surface des fibres de carbone (figure 20). La morphologie des feuillets est susceptible d'évoluer (triangles moins anguleux, augmentation du nombre de disques), mais reste proche de leur morphologie initiale. Le facteur de forme est peu impacté. Le dépôt d'un ensimage fonctionnalisé sur fibres de carbone est validé expérimentalement.

L'ensimage PEI / AgNpts sera l'ensimage exclusivement utilisé dans la partie dédiée à l'étude de la conductivité des composites. Un contrôle des propriétés mécaniques sera effectué sur les composites ensimés avec l'ensimage conducteur (cf Chapitre 4.3).

## 2. Méthodes d'analyse

### 2.1. Microscopie électronique à balayage

Les observations de microscopies ont été réalisées sur des microscopes de type JEOL JSM 6700 F ou bien JEOL JSM 7800F Prime au microcaratérisation Raimond Castaing. La tension d'accélération est comprise entre 3 et 10 kV en fonction des détecteurs utilisés. Les observations morphologiques des feuillets d'argent et des composites ont été réalisées à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires. Les composites, préalablement cryo-fracturés dans l'azote liquide, sont observés à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés pour évaluer la dispersion des charges métalliques. Un contraste dit chimique (contraste en  $Z$ ) est visible entre le métal et le polymère. Les zones claires correspondent aux éléments métalliques alors que les zones plus sombres sont associées aux éléments carbonés (fibres, matrice).

### 2.2. Microscopie électronique en transmission

Le microscope utilisé est un Jeol 2100F équipé d'un détecteur EDS. Les feuillets sont dispersés dans de l'acétone avant d'être déposés sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone. La microscopie en transmission permet la détermination de la nanotexture des feuillets d'argent.

### 2.3. Spectroscopie UV-Visible

Les colloïdes de nanoparticules et les nanofeuillets d'argent présentent une vive coloration associée à un phénomène de résonance plasmon. Ce phénomène résulte d'une interaction physique entre une onde électromagnétique et les atomes de la surface de la particule. Les principaux paramètres liés à cette interaction sont la taille, la morphologie et la nature des particules ainsi que la nature du milieu diélectrique dans lequel elles sont dispersées (eau, éthanol...). Du fait de leur forte absorption dans le domaine du visible, il est possible de suivre l'évolution de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'argent par spectrophotométrie UV-visible. Un rayonnement électromagnétique monochrome traverse la solution échantillon, dont la cuve est de longueur connue. L'absorbance de la solution est déterminée expérimentalement comme étant le logarithme du rapport des intensités d'étalonnage et transmise par la solution.

L'appareillage utilisé est un Perkin Elmer Lambda 19. Dans l'étape de sélection de la morphologie des particules (cf Chap 3), un volume de 0,2 mL de solution est prélevé au cours de l'injection d'argent ; puis ajouté à 1,3 mL d'eau distillée dans une cuve de quartz de 1 cm. L'absorbance est mesurée sur une gamme de 300 à 1350 nm avec un pas 0,8 nm.

### 2.4. Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique (ATG) permet de suivre l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à une rampe de température jusqu'à la dégradation du matériau. L'enceinte chauffée peut être placée sous atmosphère inerte (azote) ou bien oxydante (air), plus représentative des conditions de mise en œuvre. Les températures de dégradation du matériau sont déterminées au maximum de la dérivée première du signal. Le résidu a également été utilisé pour déterminer le taux de charge en argent des composites PAEK–fils d'argent / fibres de carbone. Les mesures ont été effectuées sur un appareil Q50 de Thermal Analysis depuis la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de 20 °C.min<sup>-1</sup>.

La perte de masse en fonction de la température ainsi que la dérivée de la perte de masse du PEEK et du PAEK LM sont représentées sur la figure 21.

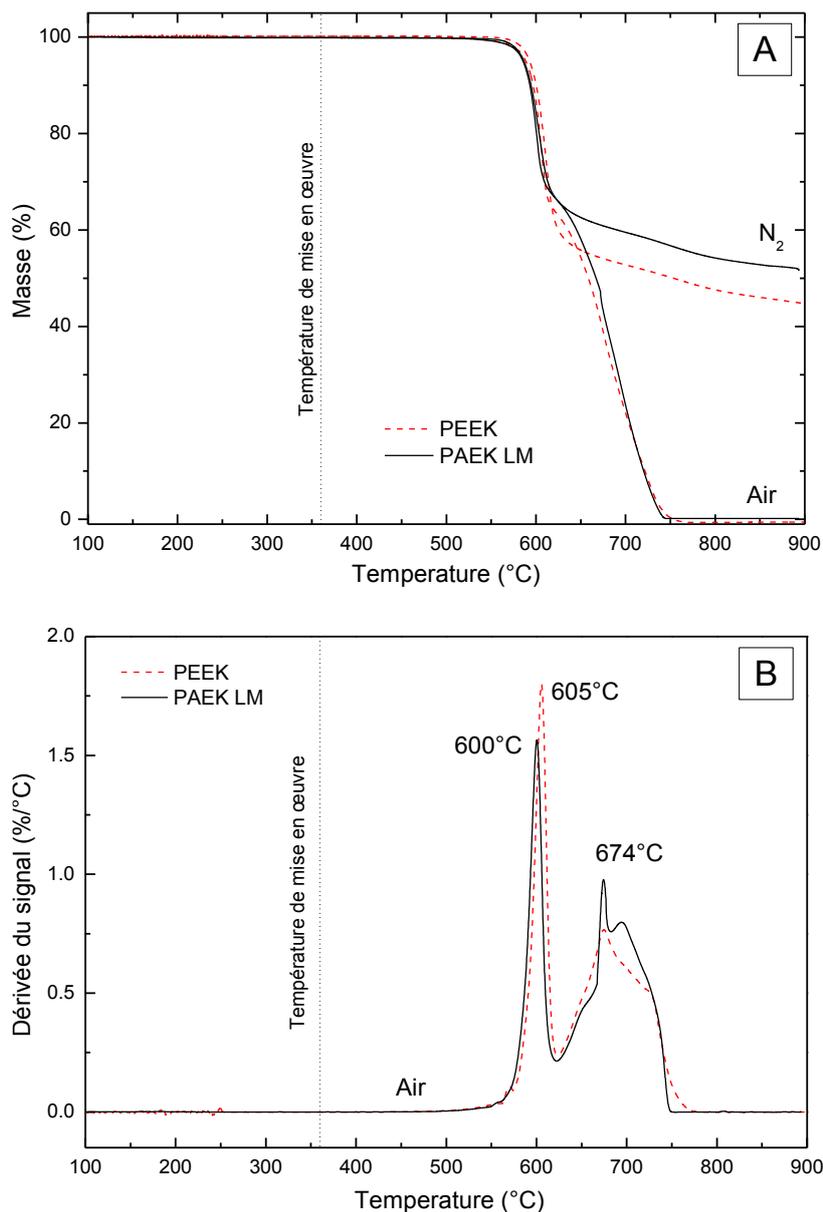


Figure 21 : Thermogrammes (en haut) du PEEK (pointillés) et du PAEK LM (trait plein) sous air et sous azote. La dérivée du signal (en bas) est présentée uniquement pour les essais réalisés sous flux d'air.

Tous les échantillons montrent le début d'une dégradation entre 560 °C et 580 °C. Leur faible perte de masse (< 1 %) en dessous de 550 °C témoigne de la grande stabilité thermique des polymères étudiés quelle que soit l'atmosphère.

Sous azote, une seule dégradation intervient à 612 °C pour le PEEK et à 604 °C pour le PAEK LM (non représentée sur le thermogramme de la dérivée). Cette dégradation est associée à des scissions aléatoires des chaînes polymères. A ce stade, la dégradation produit une majorité de phénol [105]. La grande quantité de résidu à 900 °C (44 % pour le PEEK et de

52 % pour le PAEK LM) est expliquée par un phénomène de scission et recombinaison des chaînes carbonées sous l'action de la température. Ce mécanisme est associé à une réticulation des chaînes polymères sous atmosphère inerte [105].

Sous air, la dégradation des deux polymères intervient à une température légèrement inférieure (560 à 570 °C), contre 575 °C sous azote. Sous air, la dégradation se déroule en deux temps, se traduisant par deux pics sur la dérivée du signal (figure 21). La première dégradation est comprise entre 560 à 620 °C environ. Elle correspond, comme sous azote, à des scissions aléatoires des chaînes polymères. Cette dégradation se produit sous les deux types d'atmosphères. Les maxima de dégradation respectifs sont observés à 600 °C et 605 °C pour le PAEK LM et pour le PEEK. La hauteur du pic de la dérivée indique que la dégradation du PAEK LM est moins intense que celle du PEEK.

La seconde dégradation observée entre 620 et 760 °C n'intervient que sous atmosphère oxydante. Le maximum de dégradation est observé à 674 °C pour les deux polymères. La dérivée montre que les deux dégradations se chevauchent partiellement. La seconde dégradation est associée à l'oxydation des chaînes polymères par l'oxygène de l'air. Les travaux menés sur la dégradation thermique du PEEK [105] montrent qu'une réaction d'oxydation se produit sur le résidu réticulé après la première dégradation. En d'autres termes, la dégradation de la chaîne macromoléculaire par oxydation ne peut se produire qu'après une première réorganisation par réticulation. L'asymétrie du second pic (réaction d'oxydation) est la manifestation de plusieurs mécanismes d'oxydation qui amène à une dégradation hétérogène de l'échantillon.

A 900 °C, le résidu de chaque polymère sous atmosphère oxydante (air) est inférieur à 0,25%, nous considérerons que les dégradations sont totales.

## 2.5. Analyse calorimétrique diatherme active

L'analyse calorimétrique diatherme permet de caractériser les transitions thermiques d'un matériau. L'échange de flux de chaleur entre le composé à étudier et le four, est comparé au flux de chaleur d'un four de référence. L'appareil maintient indépendamment les deux fours à la même température par ajustement de la puissance électrique au cours d'une rampe en température.

Les phénomènes de fusion et de cristallisation – associés à des transitions du premier ordre au sens d'Ehrenfest – se manifestent par des pics (endothermiques ou exothermiques). Le phénomène athermique de transition vitreuse – associé à une pseudo-transition du second ordre – est donc caractérisé par un saut de capacité calorifique (dans le sens endothermique, lors d'une chauffe).

Les essais ont été réalisés sur un calorimètre DSC 7 de Perkin Elmer, sous flux d'azote. La rampe est fixée à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  en chauffe et au refroidissement. La masse des échantillons est comprise entre 3 et 15 mg. Afin de procéder à des analyses comparatives, les thermogrammes présentés sont normalisés par rapport à la masse de chaque échantillon. Le taux de cristallinité  $\chi$  est le rapport de l'enthalpie de fusion du polymère  $\Delta H_f$ , et l'enthalpie théorique de fusion d'un PEEK 100% cristallin  $\Delta H_\infty = 130\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [97].

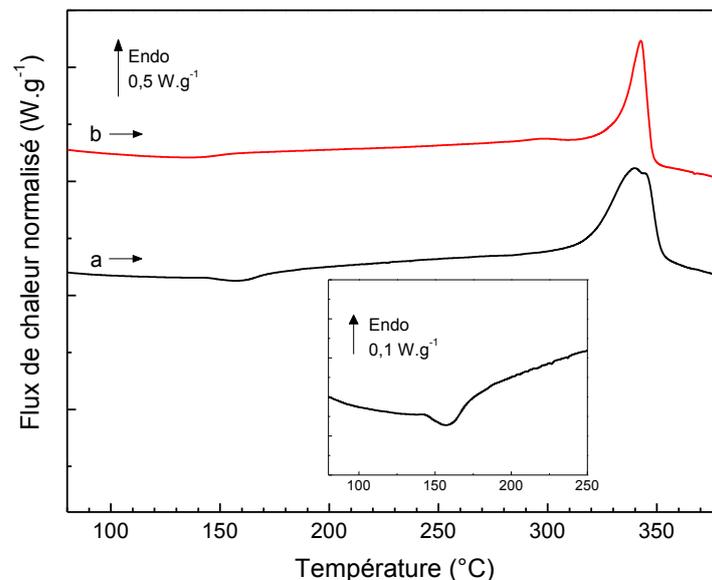


Figure 22 : Thermogramme du PEEK sous forme de poudre. La rampe est de  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . a) premier balayage, b) second balayage. En insert, agrandissement de la zone de transition vitreuse lors du premier balayage.

Le thermogramme de la figure 22 est obtenu à partir de la poudre brute de PEEK. L'insert est centré sur la zone de transition vitreuse du premier balayage du PEEK. Un petit pic exothermique ( $\sim 160\text{ °C}$ ) associé à la cristallisation froide, empêche la détermination de la  $T_g$  du polymère. Elle est déterminée à  $148\text{ °C}$  au second balayage. Avant la mise en œuvre du polymère, la poudre présente un pic de fusion dédoublé ( $T_{m1} = 339\text{ °C}$  et  $T_{m2} = 345\text{ °C}$ ). Les mécanismes de fusion et de cristallisation à haute température sont des problématiques connues dans le PEEK [106], c'est pourquoi il est plus représentatif de travailler à partir des échantillons mis en œuvre (ou cristallisés depuis l'état fondu, courbe b). Au second balayage, le pic de fusion plus étroit suggère une taille de cristallites plus homogène. Le maximum du pic de fusion est de  $343\text{ °C}$ . Le taux de cristallinité des échantillons mis en œuvre est d'environ  $38 \pm 1\%$ . Une comparaison des propriétés thermiques des deux PEEK est proposée dans le Chapitre 4.1.

## 2.6. Analyse mécanique dynamique

La détermination du module de cisaillement complexe  $G^*$  est obtenue en imposant une déformation  $\gamma^*(\omega)$  à un échantillon de géométrie parallélépipédique. Un transducteur permet la détermination de la contrainte  $\sigma^*(\omega)$  par mesure du couple de torsion.

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (14)$$

La déformation imposée  $\gamma^*(\omega)$  est sinusoïdale, appliquée à une pulsation  $\omega$  constante au cours du temps.

$$\gamma^*(\omega) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (15)$$

La viscoélasticité des polymères induit une réponse en déphasage d'un angle  $\delta$  avec la sollicitation. Il est impératif de se placer dans le domaine de linéarité, où la contrainte est proportionnelle à la déformation imposée. Elle s'exprime par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 e^{i\omega t + \delta} \quad (16)$$

La valeur des modules de cisaillement conservatif ( $G'$ ) et dissipatif ( $G''$ ) est calculée pour chaque point en combinant les équations (15) et (16).

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \times \cos \delta \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \times \sin \delta \quad (17a \text{ et } 17b)$$

Le facteur de pertes  $\tan \delta$  est obtenu en faisant le rapport normalisé du module dissipatif par le module conservatif.

Les essais mécaniques ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre ARES de Rheometric Scientific (Thermal Analysis Instruments). Une attention particulière a été apportée lors de l'élaboration des composites pour satisfaire la condition épaisseur / longueur  $\ll 1$ . L'échantillon est placé entre deux mors. Celui du bas, mobile, permet l'application de la déformation fixée à 0,1 % et de pulsation  $\omega = 1 \text{ rad.s}^{-1}$ . Celui du haut, permet la mesure du couple de torsion transmise par l'échantillon. La contrainte est déterminée à partir du couple mesuré, des dimensions de l'échantillon, et de la constante de la cellule de mesure. Les modules de cisaillement conservatifs et dissipatifs sont alors extraits analytiquement.

Un balayage en température à une vitesse de  $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sur une gamme de température de  $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  permet l'identification des différents modes de relaxation des matrices PAEK. L'enceinte est placée sous flux d'azote au cours de l'essai.

## 2.7. Spectroscopie diélectrique dynamique

Cette technique permet de caractériser les grandeurs diélectriques des polymères et composites. Le dispositif expérimental impose une tension sinusoïdale  $U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t}$  aux bornes de l'échantillon à une pulsation  $\omega$ . Un courant induit est généré dans le diélectrique ; l'orientation des dipôles n'est pas instantanée, ce qui provoque un déphasage entre la pulsation de la tension et celle du courant induit  $I^*(\omega) = I_0 e^{(i\omega t + \delta)}$ . L'impédance complexe  $Z^*(\omega)$  est alors déterminée comme étant le rapport de la tension complexe par le courant complexe induit. Nous nous intéresserons à la permittivité diélectrique complexe, déterminée par la relation suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (18)$$

Où  $C_0$  est la capacité d'un condensateur dans le vide. La permittivité diélectrique complexe est constituée d'une partie réelle  $\varepsilon'$ , que l'on peut associer au comportement du condensateur parfait (conservation de l'énergie), et d'une partie imaginaire  $\varepsilon''$  associée à une résistance (dissipation de l'énergie).

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (19)$$

De façon analogue à l'analyse mécanique dynamique, le rapport de la partie dissipative sur la partie conservative de la permittivité diélectrique complexe définit  $\tan \delta$  qui sera ici associé à l'angle de perte diélectrique.

### 2.7.1. Permittivité diélectrique complexe

La polarisation résulte de l'orientation de dipôles dans un milieu diélectrique soumis à un champ électrique. Dans le cas d'une tension sinusoïdale, la polarisation se manifeste à des temps de relaxations caractéristiques en fonction de la nature de l'entité concernée. On distingue ainsi plusieurs contributions comme la polarisation électronique, ionique, dipolaire ou interfaciales. Les polarisations électroniques et ioniques ont des temps de relaxation bien trop

faibles ( $\sim 10^{-15}$  et  $10^{-12} - 10^{-11}$  s respectivement) pour être observés à l'aide de l'équipement utilisé. Les phénomènes de polarisations observables sont compris dans une gamme de temps de relaxation allant de  $10^{-6}$  à  $10^3$  s, correspondant aux polarisations dipolaires et interfaciales

Dans les polymères semi-cristallins tels que les PAEK, un mode de relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars est observable au-delà de la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. En raison d'une mobilité moléculaire plus importante, ce mode est partiellement masqué par un front de conductivité. Afin de le résoudre, nous utiliserons la transformée analytique de Kramers–Kronig [107] permettant de déterminer la valeur de  $\varepsilon''$  à partir de celle de  $\varepsilon'$ .

La détermination des temps de relaxation se fait par ajustement de la permittivité par la relation d'Havriliak–Negami :

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_{\infty})}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha})^{\beta}} \quad (20)$$

Les paramètres  $\varepsilon_S$  et  $\varepsilon_{\infty}$  correspondent respectivement à la permittivité à fréquence nulle et infinie,  $\tau_{HN}$  est le temps de relaxation moyen du dipôle,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres compris entre 0 et 1 respectivement liés à la largeur du pic et à son asymétrie.

Les échantillons étudiés se présentent sous forme de films minces, d'épaisseur comprise entre 50 et 200  $\mu\text{m}$ . Ils sont placés entre deux électrodes dont le diamètre est compris entre 20 et 40 mm. Les mesures sont réalisées à l'aide d'un analyseur d'impédance Novocontrol Alpha-A.

Les relaxations diélectriques des matrices polymères (PEEK et PAEK LM) ont été étudiées sur une gamme de fréquence de  $10^{-2}$  jusqu'à  $10^6$  Hz. La gamme de température s'étend de  $-150$  à  $250$  °C par pas de  $5$  °C.

### 2.7.2. Temps de relaxation

Deux comportements distincts sont possibles. Les modes de relaxations en dessous de  $T_{\alpha}$  sont décrits par un comportement de type Arrhénius. Le temps de relaxation  $\tau$  est décrit pour chaque température  $T$  par l'équation suivante :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (21)$$

Avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel,  $Ea$  l'enthalpie d'activation et  $R$  la constante des gaz parfaits. Ce type de comportement se manifeste par une droite quand le logarithme du temps de relaxation est tracé en fonction de l'inverse de la température.

Les modes de relaxation aux alentours de la transition vitreuse et au delà, se manifestent par un comportement qui n'est pas linéaire. L'équation empirique de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) décrit un comportement associé au volume libre :

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

Avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel,  $\alpha_f$  le coefficient de dilatation de la fraction de volume libre, et  $T_\infty$  la température en dessous de laquelle le volume libre est nul, et où la mobilité est figée. Seules les températures supérieures à  $T_\infty$  autorisent un volume suffisant pour permettre une mobilité : la réorganisation est possible sans apport d'énergie thermique supplémentaire.

### 2.7.3. Conductivité électrique complexe

La technique de spectroscopie diélectrique dynamique permet également la détermination de la conductivité électrique complexe. Celle-ci est reliée à l'impédance mesurée ( $\sigma^* \propto 1/Z^*$ ) et dépend de la géométrie de l'échantillon. Les composites analysés doivent se situer au dessous du seuil de percolation pour être faiblement conducteurs et satisfaire le critère d'impédance minimale de 100  $\Omega$  imposé par la cellule de mesure. La conductivité électrique complexe est reliée à la permittivité diélectrique complexe par la relation :

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (23)$$

La conductivité électrique complexe est dissociée en deux contributions :  $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \omega\varepsilon_0\varepsilon''$  associée aux pertes diélectriques et  $\sigma''(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon'$  associée au courant résultant de la polarisation de l'échantillon. Nous nous intéresserons uniquement à la partie réelle de la conductivité électrique. Elle est constituée de la composante de courant continu  $\sigma_{DC}$ , et la composante de courant alternatif <sup>7</sup>  $\sigma_{AC}(\omega)$  :

---

<sup>7</sup> La loi empirique de Jonscher décrit un comportement observé pour tous les diélectriques.  $\sigma_{AC} = A\omega^s$ , où  $A$  est une constante,  $s$  est un exposant compris entre 0 et 1

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \quad (24)$$

La composante dépendante de la fréquence  $\sigma_{AC}(\omega)$  devient négligeable lorsque la pulsation de sollicitation  $\omega$  est inférieure à une pulsation critique  $\omega_c$  [108]. Les conditions expérimentales imposent une fréquence suffisamment basse pour satisfaire cette approximation et considérer que  $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$ .

La conductivité électrique des composites PVDF / Ag faiblement conducteurs a été mesurée à température ambiante à une fréquence de  $10^{-2}$  Hz assimilable à la conductivité statique.

## 2.8. Conductivité électrique statique

La conductivité des échantillons conducteurs est mesurée à température ambiante à l'aide d'un multimètre de précision Keithley 2024 SourceMeter en configuration quatre fils afin de s'affranchir des possibles résistances de contact.

### 2.8.1. Conductivité volumique

La conductivité électrique des composites a été déterminée à partir de la mesure de la résistance électrique  $R$  au travers de l'épaisseur  $e$  de l'échantillon.

$$\sigma_V = \frac{e}{R \times S} \quad (25)$$

Où  $S$  est la surface de l'électrode de mesure. La surface de l'électrode est préalablement métallisée à l'aide d'une laque d'argent afin de garantir un meilleur contact entre les éléments.

### 2.8.2. Conductivité surfacique

Il n'existe pas de consensus dans la littérature sur la méthode de détermination de la conductivité de surface. Lorsque l'échantillon est de faible épaisseur et homogène, certains

auteurs considèrent que la conductivité surfacique  $\sigma_{\text{surf}}$  est proportionnelle au produit de la conductivité volumique et de l'épaisseur<sup>8</sup> [73].

$$\sigma_{\text{surf}} = \sigma_V \times e \quad (26)$$

Dans ce manuscrit nous considérerons que la conductivité surfacique est indépendante de la conductivité volumique. Nous négligerons la contribution de l'épaisseur – par conséquent le volume – impliquée dans le phénomène de transport des charges. La conductivité de surface est déterminée à partir de la résistance  $R$  mesurée entre deux électrodes déposées à la surface du composite en tenant compte de la géométrie de celles-ci [109] comme indiqué sur la figure 23 et par la relation suivante :

$$\sigma_{\text{surf}} = \frac{1}{\rho_s} = \frac{L}{R.D} \quad (27)$$

Où  $\rho_s$  est la résistivité de surface,  $D$  et  $L$  sont respectivement la longueur des électrodes et la distance les séparant.

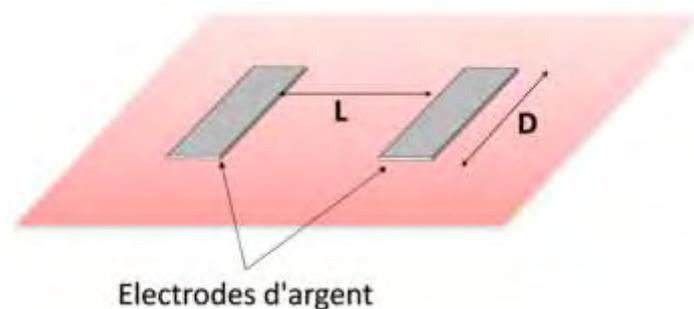


Figure 23 : Représentation schématique de la mesure de conductivité de surface. Les électrodes servent de bornes à la mesure de la résistance électrique.

Les électrodes sont soigneusement déposées à l'aide d'une laque d'argent et possèdent des caractéristiques  $L$  et  $D$  qui dépendent de la taille de chaque échantillon. La configuration de mesure choisie permet de s'affranchir de l'épaisseur et de la surface de chaque électrode.

<sup>8</sup> Il n'existe pas d'épaisseur de référence à partir de laquelle la relation (26) n'est plus valide. Cette limite est souvent propre à chaque auteur.

Cette grandeur se mesure en S.□ (se lit "*Siemens carré*"). Elle ne figure pas dans le système de mesure international mais bénéficie de la norme de mesure ASTM 257 [110]. Elle se révèle être une grandeur comparative pratique.

---

## **Chapitre 3. : Feuilletés submicroniques d'argent et nanocomposites conducteurs**

Les charges métalliques présentent une conductivité électrique élevée. Nous avons vu précédemment que le seuil de percolation électrique diminue avec l'augmentation du facteur de forme. Les faibles taux de charge permettent la conservation des propriétés mécaniques de la matrice. Les produits commerciaux disponibles se limitent actuellement aux poudres métalliques quasi-sphériques. De ce fait, les particules à facteur de forme – les feuilletés submicroniques d'argent – ont été élaborées au laboratoire. Nous avons vu au chapitre précédent (1.2) que la cristallogenèse [29,34,45] par étapes [12,20,22,41] est la mieux adaptée. Il existe une grande diversité des procédés d'obtention des feuilletés d'argent qui influe sur les caractéristiques du produit final, en particulier la nature des espèces chimiques utilisées.

Ce chapitre est consacré à la cristallogenèse des feuilletés d'argent, ainsi qu'à leur caractérisation. La qualité des produits intermédiaires a une influence sur la taille et la morphologie du produit final. Leur caractérisation sera donc essentielle afin de mieux appréhender les paramètres clés du processus. L'étape finale permet d'obtenir des feuilletés submicroniques qui seront désignés par l'acronyme AgNpts (Silver Nanoplates) par soucis de cohérence avec la littérature [111,112].

### **1. Elaboration des feuilletés d'argent**

Le choix de la méthode et du procédé doit répondre à plusieurs critères. La cristallogenèse des feuilletés doit être transférable de l'échelle laboratoire à une échelle industrielle : le procédé d'élaboration doit tenir compte de cette contrainte. Nous avons écarté les procédés qui nécessitent des solvants organiques tels que la N,N diméthylformamide (DMF), souvent utilisés dans la cristallogenèse des feuilletés d'argent [45,113]. D'autre part nous avons également écarté les voies de cristallogenèse faisant intervenir des équipements tels que les autoclaves. Bien que cet équipement ne pose pas de contrainte spécifique à l'échelle laboratoire, il devient un équipement lourd et coûteux à l'échelle industrielle. Nous avons concentré nos recherches sur les cristallogenèses se déroulant dans l'eau ou l'éthanol, de préférence à température ambiante et pression atmosphérique.

La cristallogenèse par étapes est le choix le plus adapté au vu des objectifs fixés et des contraintes à respecter. Son avantage le plus important est une croissance continue des feuilletés.

lets depuis l'échelle nanométrique jusqu'à l'échelle super-micronique. En contrepartie, des interventions régulières sont nécessaires à chaque étape de la croissance.

Les différents réactifs chimiques utilisés au cours de la cristallogenèse sont listés en suivant. Le sel d'argent utilisé est le nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ). Les réducteurs sont le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) et l'acide ascorbique (AA). Les agents de surface sont le citrate de sodium tribasique (TSC) et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Tous les réactifs proviennent du fournisseur Sigma-Aldrich.

### 1.1. Germes sphériques

La production de germes sphériques constitue la première étape de la cristallogenèse des feuillettes d'argent. Pour les obtenir, une solution de 24,2 mL contenant du nitrate d'argent ( $5,8 \cdot 10^{-2}$  mM), du TSC ( $1,9 \cdot 10^{-1}$  mM) et du peroxyde d'hydrogène (6,0 mM) est préparée. Une solution de borohydrure de sodium (0,8 mL 100 mM) est rapidement ajoutée sous forte agitation. Une coloration jaune pâle et des bulles apparaissent. La coloration est associée à la présence de nanoparticules d'argent. Cette observation est largement répandue dans la littérature [12,21,22,114]. Elle caractérise des nanoparticules d'argent de petite taille. La spectroscopie UV-visible (figure 24) montre que ce colloïde ne possède qu'une seule bande de résonance plasmon, dont le maximum du pic se situe à 401 nm. La taille des nanoparticules est estimée à moins de 10 nm [16]. Les nanoparticules ou germes peuvent s'agréger sous l'effet d'interactions physiques par manque d'agent de surface, ou bien en réponse à une réduction trop rapide des ions argent. Dans les deux cas, une intensification de la coloration de la solution au cours du temps – du jaune foncé au jaune brun – traduit une agrégation plus ou moins importante des nanoparticules. Une étude du rôle des différents réactifs lors de la synthèse des germes [17] a mis en évidence que la réduction du nitrate d'argent en présence uniquement du  $\text{NaBH}_4$  produit un colloïde de couleur brune. Elle est associée à une importante agrégation des nanoparticules sphériques en l'absence d'agent de surface.

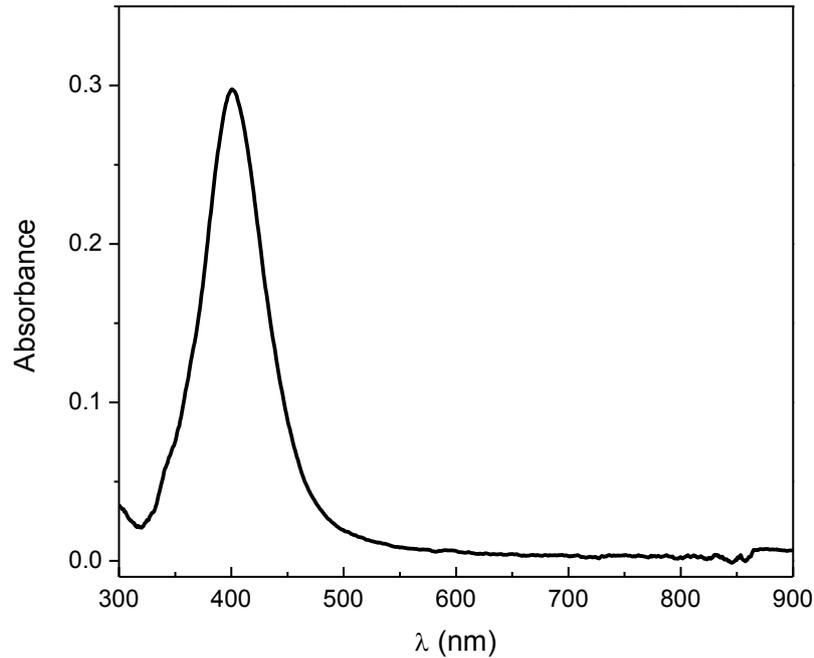


Figure 24 : Absorbance en fonction de la longueur d'onde pour une solution de germes sphériques.

La présence de bulles a été étudiée afin de déterminer leur nature et les mécanismes mis en jeu pendant la cristallogenèse. Le  $\text{NaBH}_4$  et le peroxyde d'hydrogène sont les deux réactifs susceptibles de réagir pour former une espèce gazeuse. Un dégagement de  $\text{H}_2$  découlerait de réactions<sup>9</sup> faisant intervenir le  $\text{NaBH}_4$  alors qu'un dégagement de  $\text{O}_2$  serait associé à des réactions impliquant  $\text{H}_2\text{O}_2$  (équation 2). Plusieurs voies de réduction ont été envisagées pour comprendre le rôle de chacun des réactifs. Un récapitulatif des différents systèmes réactionnels est décrit dans le tableau 3.

Système	Réducteur	$\text{H}_2\text{O}_2$
1	$\text{NaBH}_4$	OUI
2	$\text{NaBH}_4$	NON
3	Acide Ascorbique	OUI
4	Acide Ascorbique	NON

Tableau 3 : Différentes configurations des conditions de réduction du sel d'argent dans l'étape de génération des germes sphériques.

<sup>9</sup> L'hydrolyse du  $\text{NaBH}_4$  produit du dihydrogène ( $\text{BH}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B(OH)}_{3\text{aq}} + 4\text{HO}^-$ )

Le système n°1 correspond aux conditions décrites précédemment : avant l'ajout du réducteur, le milieu réactionnel contient uniquement du  $\text{H}_2\text{O}_2$ , des ions  $\text{Ag}^+$ , et du TSC. L'absence de bulles à cette étape nous indique que la réaction de réduction (équation 2) des ions  $\text{Ag}^+$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  – produisant du  $\text{O}_2$  – n'a pas lieu. En effet, cette réaction présente une cinétique très lente lorsque le milieu est faiblement basique ou bien que le rapport des concentrations  $[\text{Ag}^+]/[\text{H}_2\text{O}_2]$  est trop faible. L'apparition des bulles n'est effective qu'au moment de l'introduction du  $\text{NaBH}_4$ .

Le système n°2 contient seulement du sel d'argent et du TSC ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas été introduit. Lorsque  $\text{NaBH}_4$  est ajouté, la coloration devient jaune plus foncée, traduisant une agrégation rapide des nanoparticules. L'hydrolyse de l'excès de  $\text{NaBH}_4$  est visible à partir d'une vingtaine de minutes (bulles de  $\text{H}_2$ ).

Dans le système n°3,  $\text{NaBH}_4$  est remplacé par de l'acide ascorbique (à volume et concentration égale, 0,8 mL, 100 mM) en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Lors de l'ajout de l'acide ascorbique, la solution reste incolore et une absence de bulles est constatée. Au bout de 15 minutes, la solution est légèrement trouble. Cette observation indique que la combinaison de l'acide ascorbique et du peroxyde d'hydrogène permet de réduire l'argent [31] mais que le produit obtenu ne se présente pas sous forme de nanoparticules sphériques régulières. Enfin lorsque seul l'acide ascorbique est ajouté au milieu réactionnel sans présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (système n°4), aucun changement n'est observé. Il est difficile de confirmer la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ .

Les systèmes précédents montrent que la formation des bulles est liée à la combinaison de deux réactifs :  $\text{NaBH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Tsuji *et al.* [21] ont étudié en détail le mécanisme de formation des nanoparticules en identifiant quantitativement, la présence des gaz émis. Leurs observations indiquent la formation de  $\text{H}_2$  dans les premiers instants de la réaction. La formation de  $\text{O}_2$  se manifeste dans un second temps. Nos observations montrent que le dihydrogène formé provient majoritairement de la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ . Dans un deuxième temps, la formation du dioxygène (équation 2) n'intervient que lorsque le pH augmente suffisamment après l'ajout du  $\text{NaBH}_4$ . La réduction des ions  $\text{Ag}^+$  est alors possible par les deux espèces réductrices, dont la contribution majoritaire est due au  $\text{NaBH}_4$ . Certains auteurs considèrent que le peroxyde d'hydrogène participe aussi à la décomposition de l'excès de borohydrure de sodium, évitant des éventuelles nucléations parasites dans l'étape de sélection de la morphologie [22].

Rappelons qu'il est largement admis que les germes doivent présenter des défauts dans leur structure cristalline : les feuilletés croissent à partir de défauts tels que les macles [40]. Bien que nous n'ayons pas pu caractériser directement ces macles, nous supposons leur existence dans les germes élaborés : l'obtention de feuilletés aux étapes suivantes confirme leur présence. Le grand nombre de feuilletés obtenus démontre que le peroxyde d'hydrogène tient

également le rôle *d'oxydant* (etching). Il attaque préférentiellement les germes non protégés par le TSC [17,22]. Ce mécanisme a pour résultat de conserver en solution une majorité de germes qui ont adsorbé le TSC spécifiquement sur leurs faces (111). Par conséquent, utilisation de  $H_2O_2$  limite l'agrégation et resserre la dispersion de taille. Les germes dits "*protégés*" sont favorables, à une croissance sous forme de feuillets. Certains auteurs utilisent une combinaison d'agents de surface : le TSC permet la croissance et le PVP empêche l'agrégation des feuillets [19,29]. D'autres auteurs ont constaté que le PVP pouvait arrondir les angles des feuillets [25] offrant alors un contrôle plus fin de la morphologie. Enfin, d'autres auteurs ont remarqué que le PVP n'était pas essentiel dans le processus de production des nanofeuillets [16,22,41]. Afin de simplifier le processus nous avons suivi une voie d'élaboration sans PVP.

Il est important de différencier les germes sphériques des nanofeuillets. Les deux entités servent de précurseur à l'étape de cristallogénèse ultérieure. Les germes servent de précurseur aux nanofeuillets, qui, serviront eux même de précurseur aux feuillets submicroniques.

## 1.2. Orientation de la croissance : des nanoparticules aux nanofeuillets

L'étape d'orientation de la croissance cristalline est une étape critique. Elle consiste à donner la morphologie de feuillets aux germes sphériques. Brièvement, 2 mL de solution contenant les germes sphériques sont dilués dans 8 mL d'eau distillée. Puis des quantités de TSC (0,5 mL à 75mM) et d'acide ascorbique concentré (1,0 mL à 100mM) sont ajoutées. La combinaison de ces deux réactifs favorise la croissance anisotrope. Les ions argent (0,3 mL, 10 mM) sont apportés dans le milieu réactionnel de manière continue. Les nanofeuillets (ou nanoprismes) sont le résultat de la deuxième étape d'élaboration des feuillets.

Dans un premier temps, les nanofeuillets ont été élaborés à partir de germes sans  $H_2O_2$ . Ceci met en évidence le rôle du TSC en tant qu'agent de surface. Il favorise la croissance anisotrope des germes sphériques. La figure 25 montre l'évolution de la morphologie pour deux ratios  $n_{TSC} / n_{Ag^+}$ . Lorsque ce ratio vaut 4,5, le produit majoritaire se présente sous forme de nanosphères, peu de nanofeuillets sont formés (figure 25A). Le nombre de feuillets augmente avec la concentration en TSC : un mélange de structures (feuillets et sphères, figure 25B) est obtenu quand le ratio  $n_{TSC} / n_{Ag^+}$  est de 18.

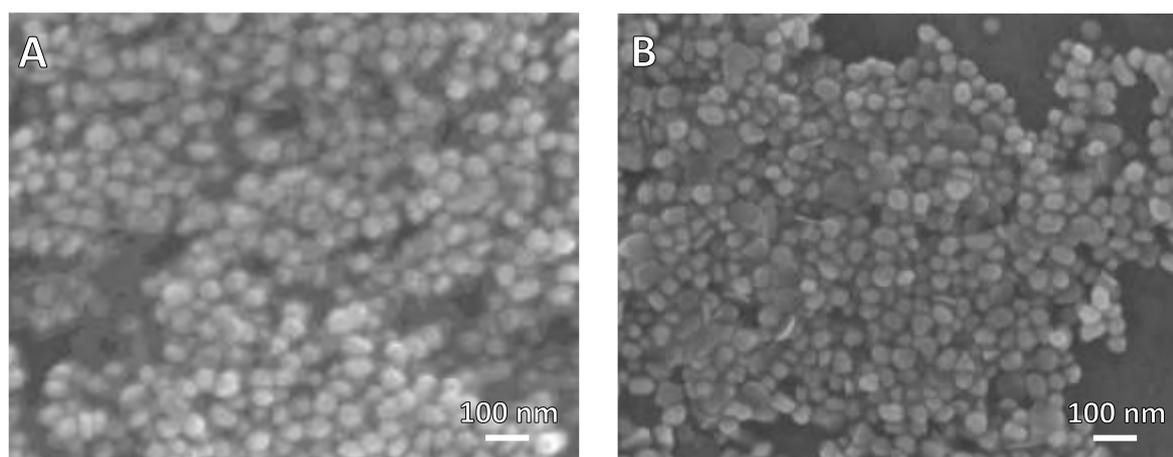


Figure 25 : Influence de la quantité de TSC sur la morphologie des germes avec  
A)  $n_{TSC} / n_{Ag^+} = 4,5$  et B)  $n_{TSC} / n_{Ag^+} = 18$ .

Après optimisation du procédé, les nanofeuilletés obtenus sont présentés sur la figure 26. Le ratio  $n_{TSC} / n_{Ag^+}$  est ramené à 12. L'optimisation des étapes d'élaboration des germes et de l'orientation de la croissance selon des directions particulières a permis d'augmenter considérablement la quantité de feuilletés produits. Selon Li *et al.* [22] l'introduction du  $H_2O_2$  augmente considérablement le rendement en nanofeuilletés par les méthodes de chimie douce. De tels rendements étaient jusqu'alors seulement accessibles par la méthode physique de photoconversion.

Les dimensions des nanofeuilletés ont été mesurées par analyse statistique<sup>10</sup> à partir des clichés de microscopie. La dimension latérale moyenne vaut  $54 \pm 11$  nm et l'épaisseur est de  $14 \pm 3$  nm. Il est important de noter la faible augmentation de l'épaisseur, par rapport à la dimension des germes sphériques ( $< 10$  nm). Le facteur de forme moyen des nanofeuilletés produits vaut  $\xi \sim 4$ . A ce stade de la cristallogenèse le facteur de forme est peu élevé, les étapes de croissance ultérieures permettront son augmentation d'un facteur compris entre 3 et 8.

---

<sup>10</sup> Les analyses d'images ont été réalisées avec le logiciel de traitement Image J. Un nombre représentatif de feuilletés a été comptabilisé pour chaque échantillon (entre 50 et 500).

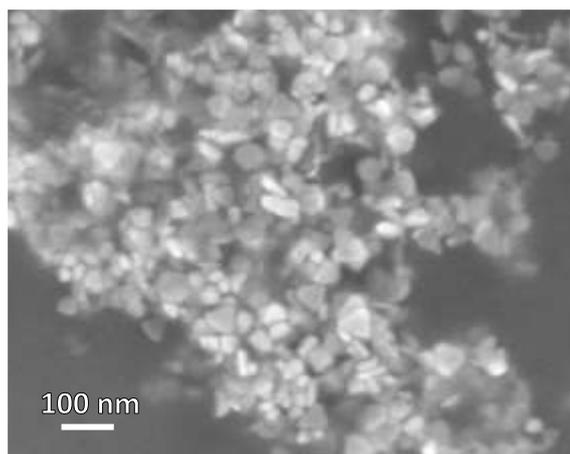


Figure 26 : Nanofeuillets obtenus après optimisation du procédé.

Les colloïdes de nanoparticules et de nanofeuillets d'argent possèdent une vive coloration qui dépend de la taille et de la morphologie des nanostructures. Leur coloration est la conséquence d'un phénomène de résonance plasmon sous l'effet de la lumière. Le nuage électronique des atomes se déforme autour de sa position d'équilibre en réponse à l'excitation électromagnétique. Lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde voisine de celle associée au nuage électronique, une absorption du rayonnement incident se produit. Plusieurs modes de vibration sont possibles [115]. Parmi les modes principaux, les vibrations associées au dipôle et au quadripôle de résonance sont visibles. Le dipôle traduit la vibration du nuage électronique en phase avec le champ exciteur. Le quadripôle de résonance est un système analogue à deux dipôles distincts, orientés dans des directions opposées. Dans ce cas, seulement la moitié des électrons du nuage électronique vibrent en phase avec le champ exciteur, l'autre moitié vibrant en opposition de phase [115].

Les nanofeuillets offrent un large éventail de couleurs. Avant l'introduction d'argent, la solution – contenant à ce stade uniquement des particules sphériques – est de couleur jaune pâle (cf 1.1). La cristallogenèse se déroule de telle sorte que le seul paramètre variable soit la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  introduite dans la solution. A mesure que celle-ci augmente, la dimension latérale des particules augmente ; la solution passe par une palette de couleurs : orange, rose, rouge, pourpre, violet, bleu turquoise, bleu marine, gris clair et gris foncé. Des prélèvements ont été réalisés à différents temps d'injection (donc à différents volumes) du sel d'argent (figure 27). Un débit fixé  $3 \text{ mL.h}^{-1}$  garantit une évolution quasi-homogène du système, limitant la génération de nouveaux germes au cours de l'étape d'évolution de la morphologie.

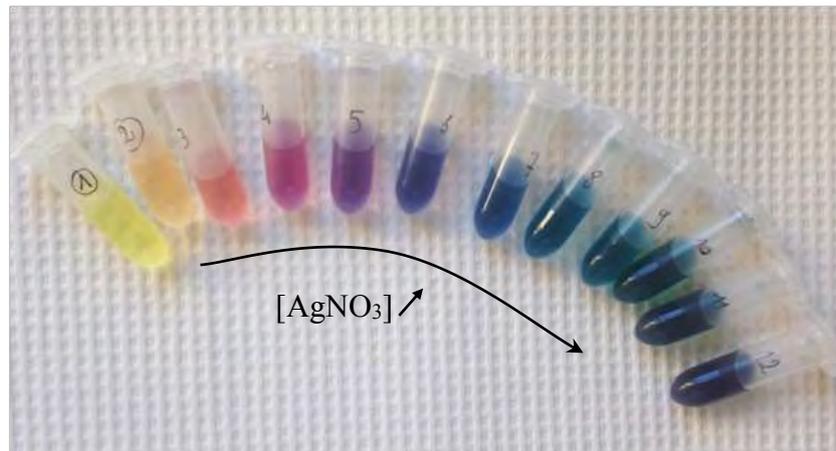


Figure 27 : Coloration des solutions en fonction de la quantité de sel d'argent ajoutée.

L'évolution de l'absorbance du colloïde en fonction de la longueur d'onde pour une quantité croissante de nitrate d'argent, est présentée à la figure 28. L'échantillon 1 contient les germes sphériques (pas d'ajout d'ions  $Ag^+$ ). La quantité d'ions  $Ag^+$  introduite augmente à partir de l'échantillon 2 jusqu'à être en excès pour l'échantillon 12.

Trois bandes sont visibles sur les différentes courbes : deux bandes sont dites "*fixes*", à 330 nm et 460 nm. Elles sont respectivement associées aux quadrupôles de résonance hors du plan et dans le plan de la particule. Une autre bande, qualifiée de "*mobile*", se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes à mesure que la quantité de sel d'argent injectée dans la solution augmente. Elle est associée au dipôle de résonance dans le plan du feuillet. La position de la bande mobile, varie entre 401 nm (germes sphériques) et 777 nm (échantillon 12). Elle est directement liée à la dimension latérale des feuilletés. Par extension, elle dépend de la quantité de sel d'argent introduit. Le déplacement du maximum du pic associé au dipôle vers des longueurs d'ondes plus grandes (*redshift*), est corrélé à l'augmentation de la dimension latérale des nanofeuilletés. [19,40]. Réciproquement, la dimension latérale des feuilletés est estimée d'après la position de la bande associée au dipôle. Il est important de préciser que le maximum d'absorbance est sensible au caractère plus ou moins anguleux des nanofeuilletés. Lorsque les angles sont tronqués ou arrondis, le maximum du pic se déplace vers des longueurs d'onde plus petites (*blueshift*) [115]. Nos conditions expérimentales ne nous permettent pas de contrôler la géométrie des nanofeuilletés avec précision. Les observations directes (figure 26) mettent en évidence une diversité de nanofeuilletés dont les angles sont plus ou moins arrondis. En conséquence, la valeur maximale de la bande plasmon reflètera une distribution de taille et de morphologie des nanofeuilletés.

Les nanofeuillets sélectionnés dans la suite de notre processus possèdent une bande de résonance de 650 nm environ (de couleur bleue). Mock *et al.* [116] ont déterminé que la dimension latérale correspondante est comprise entre 60 et 110 nm. Les résultats sont cohérents avec la valeur déterminée par MEB ( $54 \pm 11$  nm).

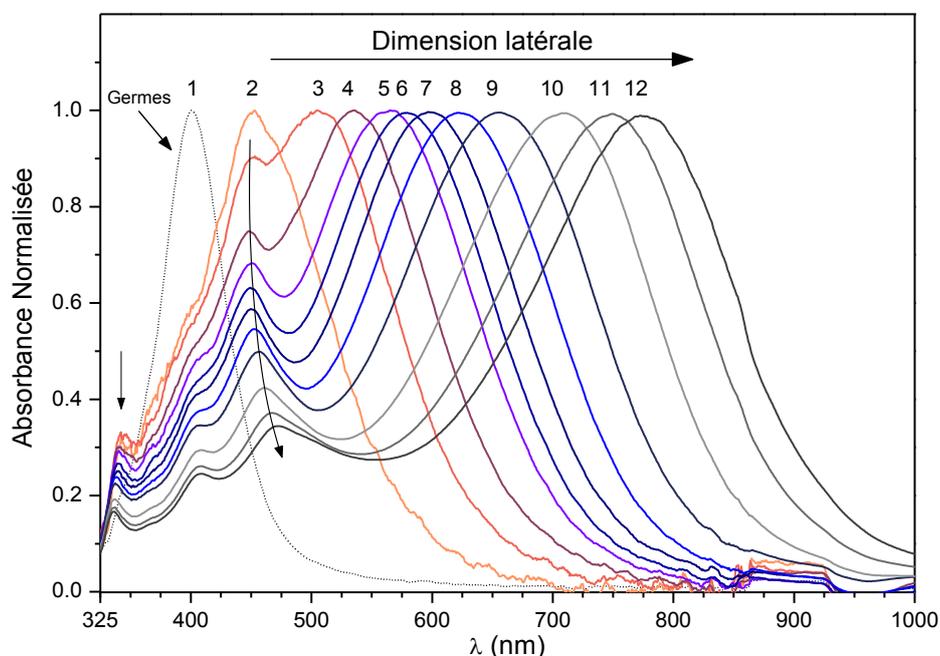


Figure 28 : Spectres d'absorbance UV-visible des nanofeuillets au cours de la réaction. Les échantillons de 1 à 12 correspondent à des volumes injectés croissants. Les flèches montrent le déplacement des quadrupôles.

Les bandes d'absorbance associées aux quadrupôles sont moins intenses que la bande associée au dipôle dans le plan. De même, leur évolution est moins marquée. Le déplacement du quadrupôle hors du plan ( $\sim 330$ nm) est inférieur à 6 nm, sa position est considérée comme constante. Le quadrupôle dans le plan des feuillets (450 – 475 nm) se décale vers des longueurs d'onde plus importantes à mesure que la quantité de nitrate d'argent augmente. La largeur du pic et son asymétrie tendent à varier dans le même sens. La faible variation de la position des quadrupôles est associée à la faible variation de l'épaisseur des nanofeuillets durant le processus d'ajout des ions  $\text{Ag}^+$ . L'augmentation de l'asymétrie du pic (échantillons 10 à 12) traduit une augmentation de la dispersion de l'épaisseur moyenne. A notre connaissance, la corrélation entre l'épaisseur des nanofeuillets et la position des quadrupôles de résonance, n'a pas été reportée dans la littérature.

La présence et la position des trois bandes plasmon sont des réponses spécifiques aux nanofeuilletés en spectroscopie UV-visible. Cette technique permet d'obtenir un ordre de grandeur de la taille des nanofeuilletés mais ne permet pas la détermination directe de l'épaisseur.

Les particules sphériques ne peuvent pas être totalement éliminées tout au long du processus ; il est important de déterminer les paramètres qui peuvent augmenter leur nombre. Concentrons-nous sur la bande d'absorbance des particules sphériques située à 400 nm. Pour les échantillons numérotés de 3 à 7, la bande diminue fortement jusqu'à ne représenter qu'un épaulement du pic associé au quadrupôle dans le plan. Les particules sphériques sont en faible quantité dans le milieu réactionnel ce qui garantit un rendement élevé en nanofeuilletés (cf figure 26). Nos conditions expérimentales ne permettent pas de "*convertir*" la totalité des particules sphériques en feuilletés : une faible quantité de sous produits sera toujours présente dans le milieu. Dans le cas de l'introduction d'un excès de nitrate d'argent (échantillons 8 à 12), la bande plasmon située à 400 nm est à nouveau bien définie. Cette observation résulte de deux phénomènes. La bande du quadrupôle dans le plan des particules (450 – 475 nm) se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes, ce qui permet de mieux résoudre le pic associé aux particules sphériques (400 nm). D'autre part la quantité d'objets sphériques qui répond est plus importante, le pic est alors plus intense.

Dans la suite de la cristallogenèse, les nanofeuilletés sélectionnés sont prélevés directement dans la solution dans laquelle ils ont été élaborés. Aucun traitement de purification n'est réalisé entre ces deux étapes. Ils serviront de précurseur à l'élaboration des feuilletés submicroniques dont l'étape de réalisation est décrite en suivant.

### 1.3. Croissance latérale : des nanofeuilletés aux feuilletés submicroniques

#### 1.3.1. *Processus itératif*

Cette étape a pour objectif de faire croître les dimensions des nanofeuilletés (cf 1.2) afin d'obtenir des feuilletés submicroniques (ou microniques), sans altérer leur morphologie initiale. En d'autres termes, nous nous placerons dans les conditions favorisant la croissance cristalline selon les deux axes latéraux. L'étape de croissance est subdivisée en plusieurs sous-étapes que nous nommerons "rangs" par soucis de clarté. Le principe de la croissance par itération est schématisé à la figure 29. L'influence des différents paramètres est suivie pour de faibles volumes de solution. Une quantité définie du colloïde de nanofeuilletés est ajoutée à de l'eau distillée pour obtenir un volume total de 10 mL de solution diluée. Un volume de 10 mL de

solution contenant de l'acide ascorbique (8,0 mM) et du TSC (2,7 mM) est ajouté sous agitation modérée. L'acide ascorbique est utilisé en tant que réducteur doux, évitant une cinétique de réduction trop importante. 10 mL de solution de nitrate d'argent (4 mM) sont ensuite ajoutée. La croissance latérale des feuillets en milieu aqueux se déroule en milieu dilué. En fin de réaction,  $\frac{1}{3}$  du volume total <sup>11</sup> (10 mL) est prélevé, puis soumis à une itération de croissance supplémentaire.

Le processus de croissance latérale comporte un total de 13 itérations. Chaque solution de rang  $n$  engendre 3 solutions de rang  $n + 1$ . Il y a donc respectivement 1, 3 et 9 solutions de rang 1, 2 et 3 (cf annexe 2). Pour étudier l'influence des différents paramètres, une seule itération est réalisée pour chaque rang.

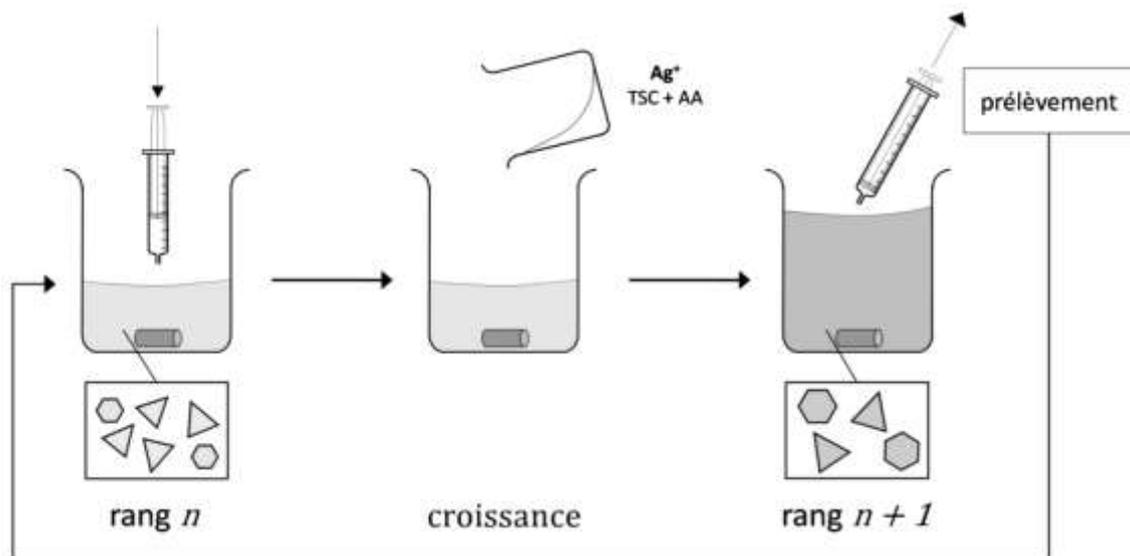


Figure 29 : Schéma du processus de croissance par itérations. Le rang  $n + 1$ , est obtenu à partir des feuillets de rang  $n$ . A la fin de la réaction,  $\frac{1}{3}$  du volume est prélevé puis soumis à une itération de croissance supplémentaire.

Le procédé de cristallogenèse a été optimisé de manière à diminuer le nombre de rangs nécessaires pour obtenir des feuillets submicroniques dont la taille est de  $1 \mu\text{m}$ . Une itération de rang 3 et un volume total de 30 mL amènent à la formation d'environ 6 mg théoriques de feuillets. Une cristallogenèse complète compte 9 itérations de rang 3. La masse en feuillets métalliques est d'environ 50 mg. Les cristallogenèses par étapes possèdent un rendement important qui s'élève ici à 90 %.

<sup>11</sup> Le volume prélevé est dépendant du facteur de dilution préalablement choisi. Généralement, ce facteur est de  $\frac{1}{3}$ .

Une croissance continue des feuilletés submicroniques est nécessaire pour obtenir un produit de qualité. Ceci n'est possible que si les ions  $\text{Ag}^+$  sont apportés au système de manière contrôlée. Pour satisfaire cette contrainte, un pousse-seringue est utilisé. En effet, la croissance cristalline sous forme de feuilletés est favorisée aux faibles concentrations ; la quantité injectée "instantanée" doit également être faible. Nos conditions expérimentales se limitent à des valeurs de l'ordre de  $10^{-8} \text{ mol.s}^{-1}$ . Par conséquent, le processus itératif nécessite des temps de réaction longs.

Lorsque les autres paramètres sont fixés, le paramètre qui pilote la morphologie finale (et la qualité) des feuilletés est la vitesse d'injection des ions  $\text{Ag}^+$ . Rappelons que le volume d' $\text{AgNO}_3$  injecté est de 10 mL. Deux vitesses fixées à 5,5 et 10,0  $\text{mL.h}^{-1}$  ont été utilisées pour obtenir les feuilletés de la figure 30. Une faible vitesse favorise la morphologie lamellaire. Une vitesse d'injection plus importante (10,0  $\text{mL.h}^{-1}$ ), défavorise la formation des feuilletés : un mélange de structures (feuilletés et particules plus ou moins sphériques) est obtenu. L'hypothèse retenue est que la cinétique d'adsorption de l'agent de surface avec les faces (111) est un processus plus lent que la cinétique de réduction des ions  $\text{Ag}^+$ . Lorsque la vitesse d'injection augmente, la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  par l'acide ascorbique devient indépendante de la présence ou non d'un agent de surface. Le produit majoritaire se présente sous la forme de particules à faible facteur de forme.

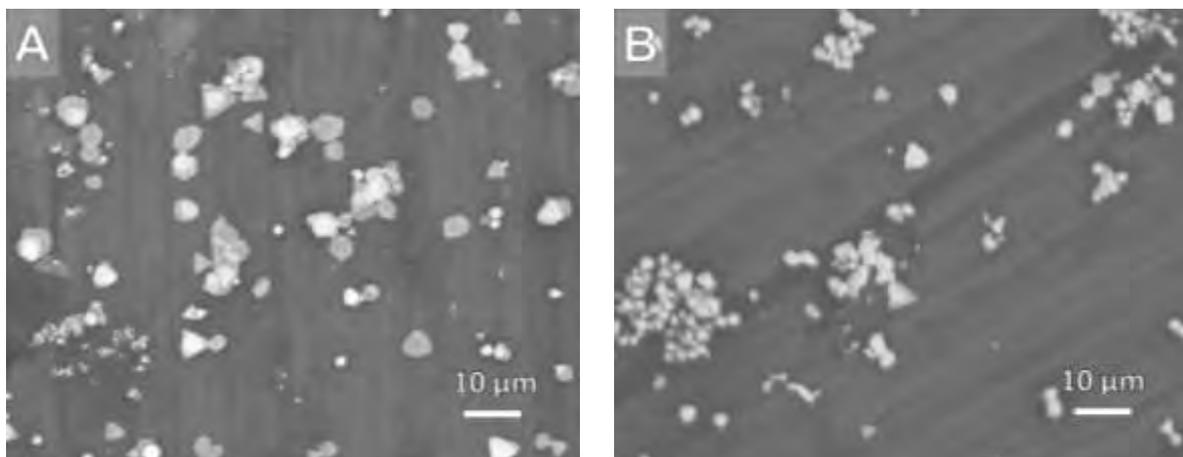


Figure 30 : Influence de la vitesse d'injection des ions  $\text{Ag}^+$  sur la morphologie des feuilletés submicroniques. A)  $V = 5,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , B)  $V = 10,0 \text{ mL.h}^{-1}$ .

L'importance de la vitesse est plus marquée au premier rang ; les rangs suivants étant moins sensibles aux variations de la vitesse d'injection. Ceci peut s'expliquer par le fait que la concentration en TSC est plus faible, dans une solution de rang  $n$  que dans une solution de

rang  $n + 1$  (voir annexe 2). Les vitesses de croissance expérimentales sont fixées à  $5,5 \text{ mL.h}^{-1}$ , pour le rang 1, à  $6,7 \text{ mL.h}^{-1}$  pour le rang 2, et à  $10 \text{ mL.h}^{-1}$  pour tous les rangs supérieurs.

### 1.3.1. Conditionnement

Les feuillets présentent une morphologie contrôlée à la fin du processus de cristallogenèse. Après une période prolongée de 30 jours dans le milieu de leur élaboration, une évolution morphologique est constatée. Initialement présents sous forme de triangles ou d'hexagones (figure 31A), les feuillets évoluent vers des triangles "arrondis" ou des disques. Roh *et al.* [117] expliquent ce phénomène par la présence de TSC et de  $\text{O}_2$  dissouts, qui peuvent entraîner des réactions d'oxydation puis de réduction de l'argent. En plus de ces phénomènes, la présence de l'acide ascorbique peut amener à une nouvelle réduction non contrôlée des ions  $\text{Ag}^+$  nouvellement formés par la présence du couple TSC /  $\text{O}_2$ . D'autre part, la dimension latérale moyenne du lot après la cristallogenèse est de  $1,7 \pm 0,5 \mu\text{m}$ . Après 30 jours, la distribution de taille tend à se resserrer autour d'une valeur moyenne de  $1,2 \pm 0,3 \mu\text{m}$ , plus petite que la taille initiale.

La procédure de lavage élimine l'excès de TSC et d'acide ascorbique. Il est préférable de neutraliser le milieu à la soude, après le dernier rang de la réaction afin d'inhiber de possibles réactions parasites impliquant l'acide ascorbique. Après décantation des feuillets,  $\frac{3}{4}$  du volume de solvant est retiré. Il est remplacé par le même volume d'eau distillée. Les feuillets sont redispersés dans la solution dans un bain à ultrasons, avant d'effectuer un autre cycle de lavage. Un minimum de 3 cycles de lavage est conseillé pour éliminer l'excès de réactifs.

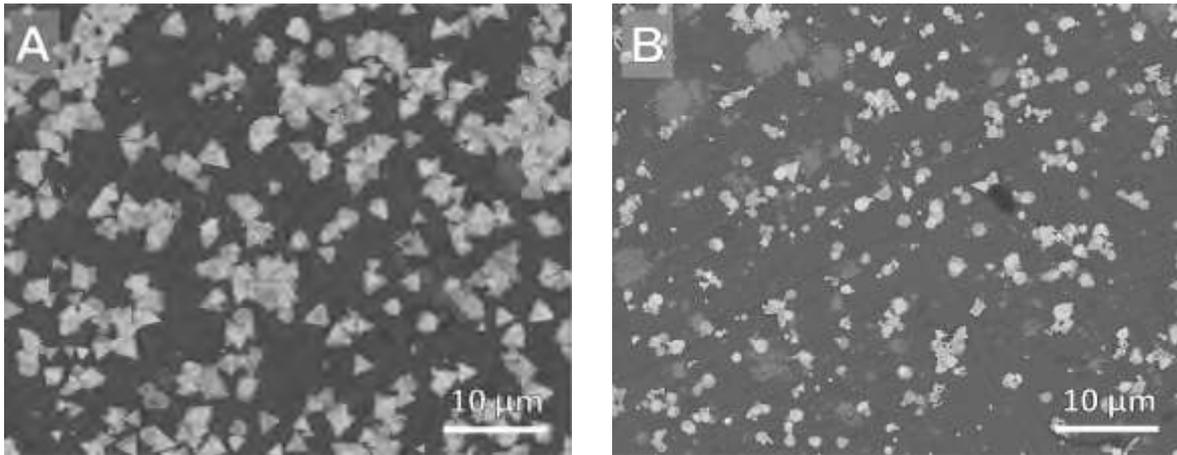


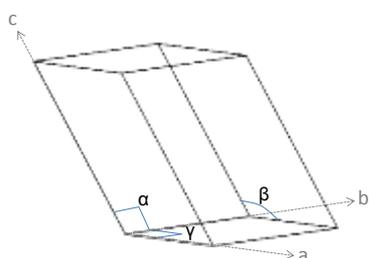
Figure 31 : Feuilletés submicroniques conservés dans la solution de cristallogénèse après différentes durées : A) 1 jour après cristallogénèse et B) 30 jours après cristallogénèse

Les feuilletés submicroniques doivent préférentiellement être stockés en voie humide. Tant que la durée de stockage ne dépasse pas 2 mois, il est possible de stocker les feuilletés dans l'eau distillée. Pour des conservations plus longues, il est préférable de les stocker dans l'éthanol. Ils conservent alors leur intégrité morphologique sur une durée de 30 mois.

## 2. Caractérisation des feuillets d'argent submicroniques (AgNpts)

### 2.1. Analyse structurale

La microscopie électronique en transmission (figure 33) permet de déterminer la microstructure des feuillets d'argent élaborés après trois rangs de croissance. La diffraction électronique par aire sélectionnée (SEAD) nous indique que les feuillets sont monocristallins. L'indexation retenue est celle de l'oxyde d'argent AgO monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$ . Les paramètres de maille sont regroupés dans le tableau de la figure 32.



a	b	c	$\beta$
5,8592 Å	3,4842 Å	5,4995 Å	107,51°

Figure 32 : Schéma de la maille monoclinique et ses paramètres de maille déterminés par MET-HR.

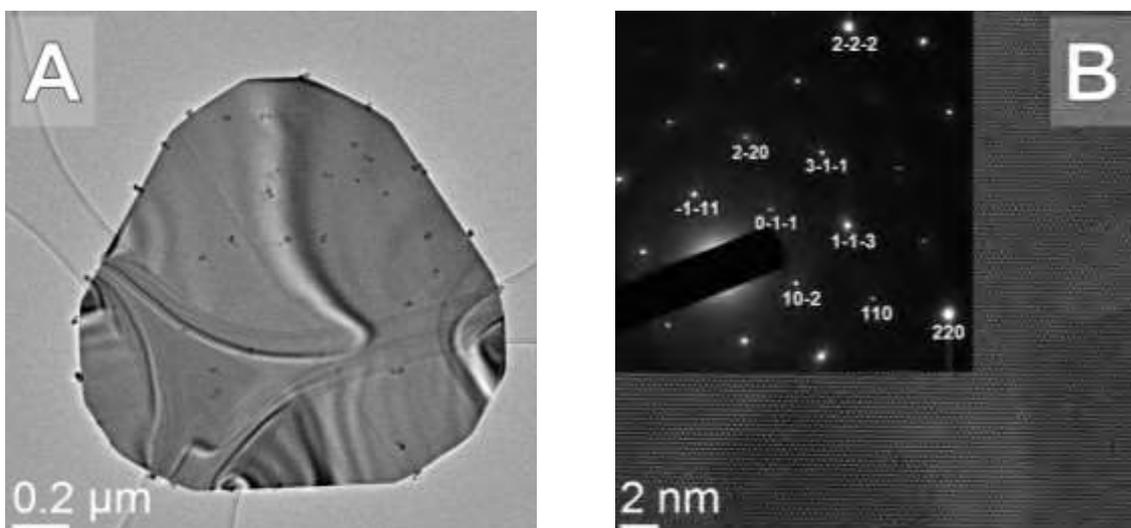


Figure 33 : Images A) MET et B) MET-HR de feuillets d'argent. En insert, la figure de diffraction avec comme référence l'oxyde d'argent monoclinique.

L'indexation des plans cristallographiques dépend de l'orientation des feuillets. Lorsqu'ils sont observés depuis les faces supérieures ou inférieures, les feuillets peuvent être

indexés selon un réseau cubique faces centrées [12,118]. Ici, il n'a pas été possible de procéder à une telle indexation. De plus petites particules sont visibles à la surface des feuillets : ces particules sont des sous-produits synthétisés au cours de l'élaboration. La composition de ces nanoparticules se révèle être de l'oxyde d'argent monoclinique.

## 2.2. Morphologie des feuillets submicroniques

### 2.2.1. Observation des feuillets submicroniques

La morphologie et les dimensions d'un grand nombre de feuillets submicroniques ont été observées par microscopie électronique à balayage. Le cliché de la figure 34 présente les produits de cristallogénèse obtenus après 3 itérations de croissance. Les feuillets submicroniques sont présents majoritairement sous la forme de triangles, de triangles tronqués, d'hexagones ou plus rarement, de disques. A fort grossissement, il est possible de déterminer l'épaisseur des feuillets (insert de la figure 34). Une minorité des structures synthétisées se composent de sphères, de dodécaèdres ou d'icosaèdres. Le dénombrement des différentes morphologies (feuillets ou particules) montre que le rendement en nombre de feuillets est supérieur à 74 %. Plusieurs étapes d'optimisation sur l'ensemble du procédé de cristallogénèse ont été nécessaires pour atteindre ce rendement élevé. Les sous produits de forme sphérique représentent par conséquent une quantité négligeable des éléments produits. Leur origine sera discutée.

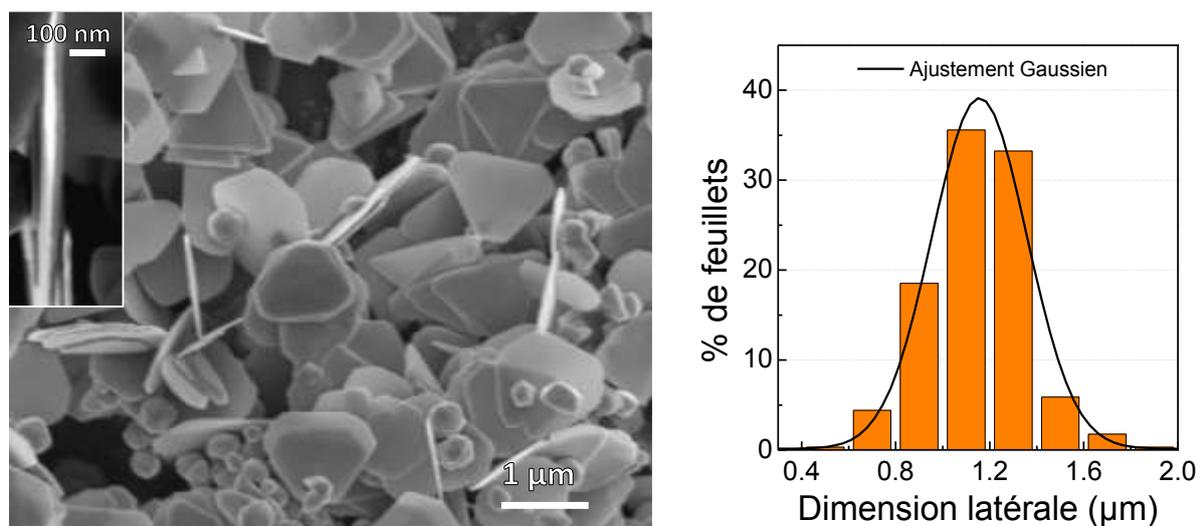


Figure 34 : Cliché MEB de feuillets obtenus après 3 rangs de croissance. En insert, la tranche d'un feuillet. La distribution de taille montre que la dispersion de taille est centrée sur la valeur moyenne.

La dimension latérale des feuillets submicroniques extraite d'un grand nombre de cristallogénèses indique une taille moyenne de  $1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ . La faible dispersion confirme la reproductibilité du procédé. Malgré des conditions expérimentales identiques, les produits intermédiaires – germes et nanofeuillets – peuvent présenter une dispersion en taille variable d'un lot à l'autre. Nous montrons ici que ces différences ont un impact négligeable face à la reproductibilité globale du procédé.

L'épaisseur a été mesurée sur un nombre réduit de feuillets, comparativement à la dimension latérale. Les données varient entre 25 et 100 nm suivant les lots de cristallogénèse. Le facteur de forme associé est compris entre 12 et 25. Ce paramètre place les feuillets entre les poudres sphériques et les nanofils [5]. Une étude détaillée sur la valeur du seuil de percolation en corrélation avec le facteur de forme est donnée dans la section 3.3.

Une quantité plus importante de feuillets peut être produite. Les deux premières étapes de la cristallogénèse restent inchangées (les germes et les nanofeuillets). La différence réside dans les volumes des solutions utilisés à partir de l'étape de croissance latérale. Tous les volumes ont été multipliés par un facteur 10. Des volumes de 100 mL de nitrate d'argent (4 mM) ont été injectés dans une solution contenant 100 mL de germes dilués et 100 mL de solution d'acide ascorbique (8,0 mM) et de TSC (2,7 mM). La masse finale de feuillets submicroniques est estimée à 500 mg. La qualité de ces feuillets est semblable à celle obtenue avec des volumes de solution réduits. Cette observation confirme la robustesse du procédé.

Lors de l'étape de croissance latérale, les dimensions (et la dispersion) du produit final dépendent du nombre d'itérations ainsi que de la concentration en  $\text{Ag}^+$  apportée au système. Plus la concentration est faible, plus les dimensions augmentent lentement. Idéalement, du point de vue de la cinétique de réaction, il est conseillé de diminuer la quantité d'argent apportée lorsque le nombre de rang augmente. Pour un nombre de rang élevé la concentration en agent de surface atteint un palier (cf Annexe 2), l'adsorption du TSC sur les surfaces (111) des feuillets est elle aussi limitée. Abaisser la vitesse d'injection revient à diminuer la cinétique de réaction, et a pour conséquence d'inhiber la génération de sous produits.

Dans la pratique, il est plus courant d'utiliser des concentrations en réactifs introduits identiques pour chaque rang de croissance. Il peut également s'avérer utile d'abaisser la concentration en argent lors du dernier rang, si les dimensions visées ne sont pas accessibles autrement.

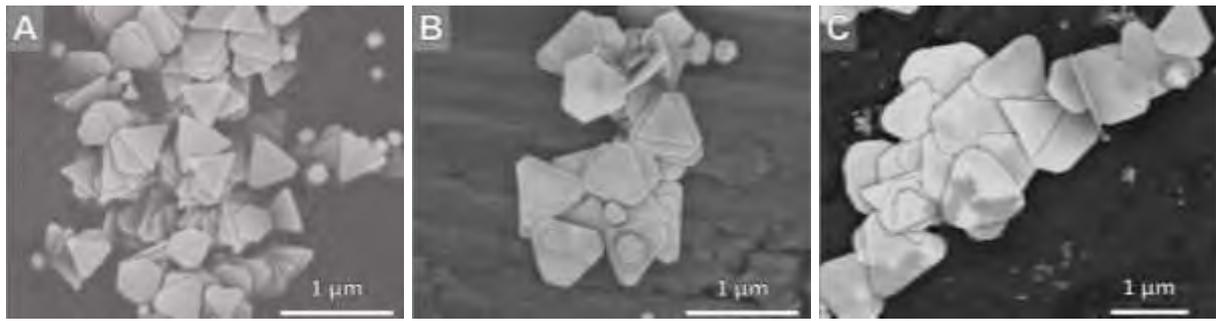


Figure 35 : Croissance par itération des feuilletes submicroniques aux rangs A)  $n = 1$ , B)  $n = 2$  et C)  $n = 3$ . Les concentrations en  $\text{AgNO}_3$  sont identiques pour tous les rangs.

Dans la suite de ces travaux, les concentrations des solutions apportées en sel d'argent, en TSC et en acide ascorbique seront identiques quel que soit le nombre de rangs considérés. Les dimensions finales des feuilletes augmentent avec un nombre croissant d'itérations. Il est possible de suivre cette évolution par microscopie électronique à balayage. La taille moyenne des feuilletes pour chacun des trois premiers rangs atteint respectivement 0,40 ; 0,66 et 1,02  $\mu\text{m}$  (figure 35).

### *2.2.2. Taille moyenne des feuilletes en fonction du rang de croissance*

La figure 36 décrit l'évolution de la taille des feuilletes en fonction du nombre d'itérations de croissance plus importante ( $1 \leq n \leq 8$ ).

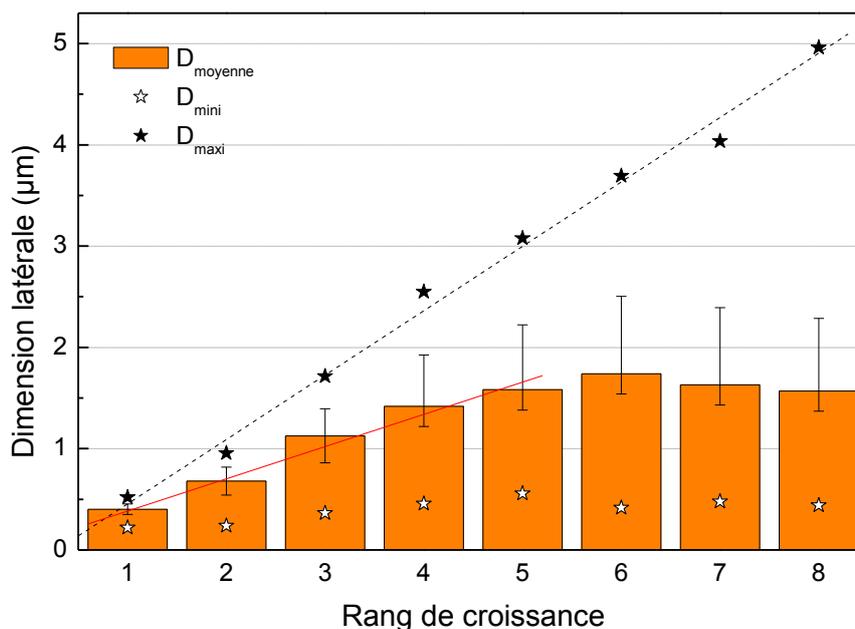


Figure 36 : Taille moyenne des feuillets submicroniques en fonction du nombre de rangs de croissance ; en trait plein, la droite associée à la moyenne. La dimension latérale minimale ( $\star$ ) et maximale ( $\blackstar$ ) sont reportées. La droite en pointillés est la régression linéaire associée à ( $\blackstar$ ).

La dimension latérale moyenne des feuillets est proportionnelle au nombre de rangs pour un nombre limité d'itérations ( $n \leq 5$ ). Un ajustement linéaire a été réalisé (figure 36, trait plein). La pente vaut  $0,32 \pm 0,04 \mu\text{m.rang}^{-1}$ . Le suivi des feuillets de grande taille tire son importance de la certitude de leur provenance du rang directement inférieur ( $n - 1$ ). L'hypothèse est faite qu'il n'existe pas de génération spontanée de feuillets de grandes dimensions. La population des feuillets de grande taille (figure 36,  $\blackstar$ ) montre que la dimension latérale en fonction du nombre de rangs varie linéairement sur toute la gamme d'observation (rang  $1 < n < 8$ ). La pente de la droite associée est de  $0,63 \pm 0,03 \mu\text{m.rang}^{-1}$ . Ce comportement renforce l'hypothèse que la croissance de tous les feuillets est constante à chaque itération. Cependant, la dimension moyenne ne varie pas de la même manière. Elle augmente linéairement jusqu'au rang 5 et atteint un plateau au delà. La présence du plateau s'explique par un élargissement de la distribution de taille (figure 36).

L'extrapolation au rang 0 est associée à la taille de l'intermédiaire réactionnel, décrit comme étant les nanofeuillets produits à l'étape de sélection de la morphologie (cf 1.2). La valeur obtenue est de  $67 \pm 11 \text{ nm}$ . L'analyse statistique des différentes itérations de croissance constitue une technique supplémentaire pour caractériser la dimension latérale des nanofeuillets. La valeur obtenue par cette technique est cohérente avec les valeurs obtenues par les diverses techniques. Les données sont rappelées dans le tableau 4.

<b>Méthode de caractérisation</b>	<b>Dimension latérale (nm)</b>
Observation directe (MEB)	$54 \pm 11$
Spectroscopie UV-Visible	60 à 100
Analyse statistique des feuilletés submicroniques	$67 \pm 11$

Tableau 4 : Dimensions latérales des nanofeuilletés obtenues par les différentes méthodes de caractérisation

### 2.2.3. Distribution de tailles des feuilletés submicroniques

La figure 37 révèle que la dispersion de taille des feuilletés augmente en fonction du nombre d'itérations de croissance. Pour les rangs inférieurs à 4, la dispersion de taille est faible et la taille médiane augmente avec le nombre d'itérations. A partir du rang 4 et au delà, la taille médiane est stationnaire mais la dispersion de taille augmente. Le nombre de feuilletés de petite taille augmente jusqu'à atteindre un pallier (rang 5). Ceci met en évidence la génération de nouveaux feuilletés – de petite taille – à chaque itération de croissance. Durant chaque itération, leur croissance est assurément linéaire comme celle décrite pour les feuilletés de grande taille. L'origine des feuilletés de petite taille est liée au phénomène de nucléation spontanée de germes sphériques maclés puis de leur croissance en présence de TSC. La taille moyenne est peu impactée par la présence des feuilletés de petite taille. Deux raisons peuvent en être la cause. Premièrement, les feuilletés de très grande taille sont peu nombreux mais leur très grande taille peut rehausser la taille moyenne. Deuxièmement, la dispersion indique que les feuilletés de petite taille sont plus proches de la taille moyenne que les feuilletés de grande taille. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une fois générés, les feuilletés de petite taille ( $\sim 0,4 \mu\text{m}$ ) n'ont à subir qu'une ou deux étapes de croissance pour atteindre la taille moyenne pour les rangs élevés.

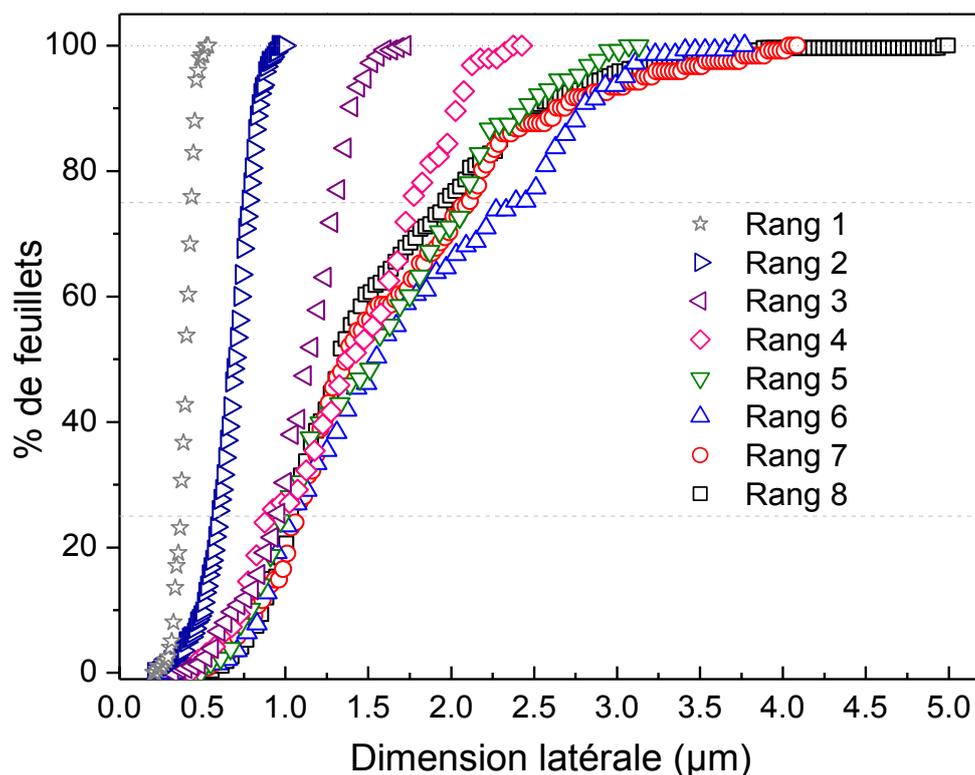


Figure 37 : Dispersion du nombre de feuillets en fonction de la dimension latérale.

L'étude de la population des feuillets montre qu'il est préférable d'effectuer un maximum de 3 itérations de croissance pour conserver une faible dispersion de taille (figure 37). A ce rang, la concentration en TSC atteint un palier (cf Annexe 2). Ce paramètre sera important pour la suite, lors de l'étude des propriétés électriques des composites.

Le phénomène de nucléation spontanée se manifeste par la production de sous produits sphériques. Zhang *et al.* [41] ont noté que la production de sous produits sphériques est plus importante à mesure que le nombre de rangs augmente mais qu'elle reste acceptable sans nécessiter de purifier les produits obtenus à l'issue de 7 rangs. La diminution de la vitesse d'injection des ions  $Ag^+$  est une alternative pour réduire la quantité de sous produits générés mais augmente sensiblement le temps d'élaboration. D'un point de vue expérimental, la vitesse retenue est celle qui permet le meilleur compromis entre le temps d'injection par rapport à la quantité de sous produits générés.

### 3. Etude de la conductivité électrique de nanocomposites PVDF / AgNpts

Les feuilletés AgNpts sont destinés à l'élaboration d'un ensimage conducteur. Leur aptitude à rendre conductrice une matrice polymère a été testée avec un polymère modèle, le PVDF. Le premier paramètre à évaluer est l'aptitude à la dispersion des feuilletés ; la conductivité électrique sera ensuite analysée en fonction du taux de feuilletés.

#### 3.1. Dispersion des feuilletés dans une matrice polymère modèle PVDF

Le polymère modèle choisi est linéaire : c'est le Poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) d'unité constitutive  $\{CH_2 - CF_2\}_n$ . Il possède une température de transition vitreuse d'environ  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  et une température de fusion de  $178\text{ }^\circ\text{C}$ . Son choix s'explique par des conditions de mise en œuvre bien plus conviviales que les polymères thermostables. Sa solubilité dans l'acétone en fait un polymère privilégié pour élaborer des composites par voie solvant.

Les feuilletés sont dispersés dans l'acétone, puis la solution est introduite dans le mélange acétone / PVDF. La suspension est alors dispersée par ultrasons. L'eau, contre-solvant du PVDF, est ajoutée en grande quantité dans le bécher, pour précipiter le polymère sans modifier l'état de dispersion des feuilletés. Le nanocomposite obtenu est ensuite séché puis pressé entre deux plaques métalliques à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  sous une pression de 15 MPa.

L'état de dispersion des composites est observé par microscopie électronique à balayage. Les échantillons sont préalablement cryo-fracturés dans de l'azote liquide avant d'observer le profil de rupture reporté sur la figure 38A. Les composites présentent une dispersion homogène. Quelques agglomérats de taille limitée sont visibles mais, en majorité, les feuilletés sont individualisés. La majorité des feuilletés sont observés par la tranche ce qui traduit une orientation préférentielle, inhérente à la mise en œuvre des échantillons à la presse à chaud.

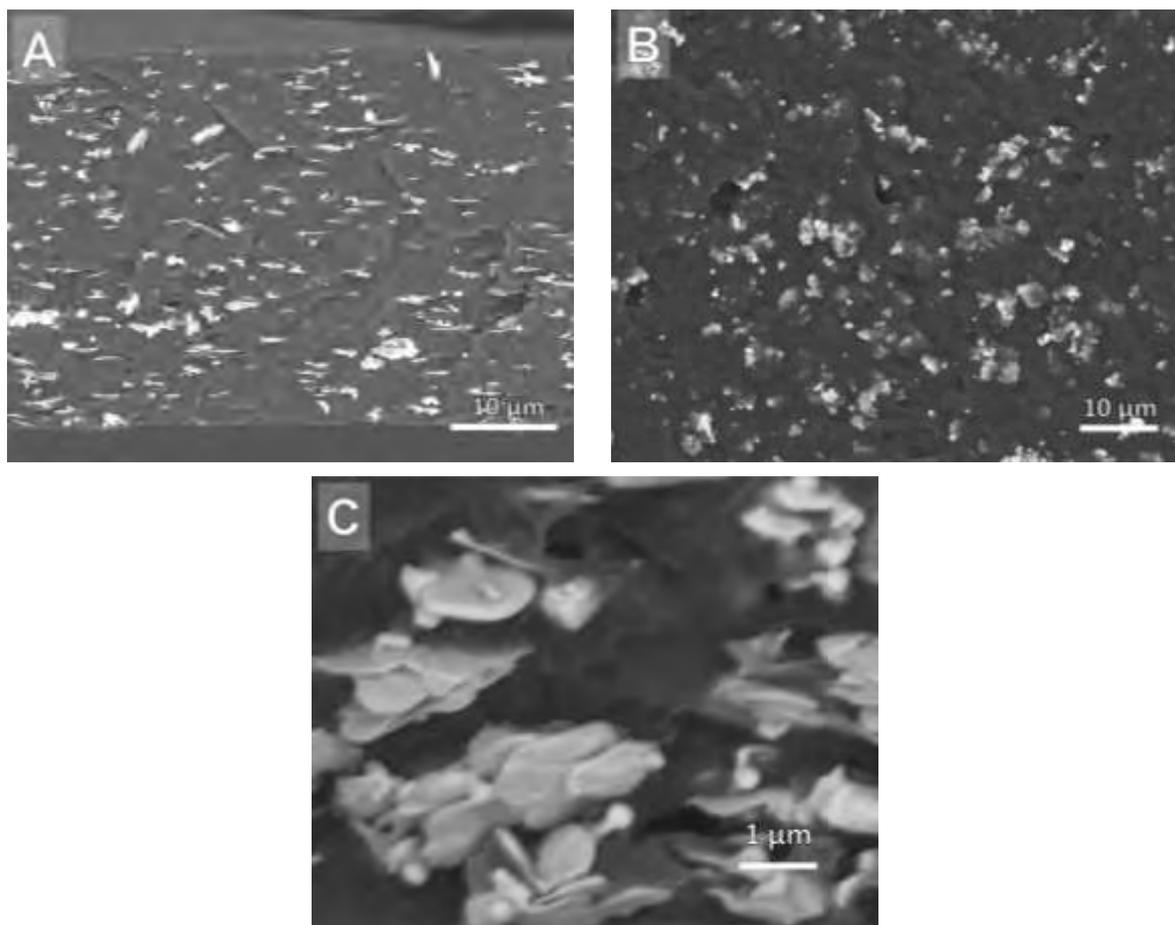


Figure 38 : Images MEB de dispersions des composites PVDF / AgNpts. Observation A) sur la tranche (4 %vol) ; B) sur la surface (6 %vol) et C) Interface entre le polymère et les charges métalliques (PVDF /AgNpts 4 %vol).

La surface des composites est présentée sur la figure 38B. L'état de dispersion des feuillets métalliques est homogène. Ils sont majoritairement orientés dans le sens du plan d'observation. Ceci confirme une orientation préférentielle, imposée par les conditions de mise en œuvre. A des grossissements plus importants (figure 38C), aucun phénomène suggérant des interactions chimiques entre la matrice et les charges n'est observé. Ce comportement est cohérent avec les observations de Lonjon lors de la dispersion de fils submicroniques métalliques dispersés dans une matrice PVDF-TrFE [5].

## 3.2. Comportement électrique de nanocomposites PVDF / AgNpts

### 3.2.1. Conductivité de volume

La conductivité électrique des échantillons a été mesurée dans l'épaisseur des composites à température ambiante. Les échantillons faiblement conducteurs ont été caractérisés par SDD, les échantillons fortement conducteurs ont été analysés à l'aide d'un générateur de courant. La conductivité électrique en volume est reportée en fonction du taux de charge sur la figure 39.

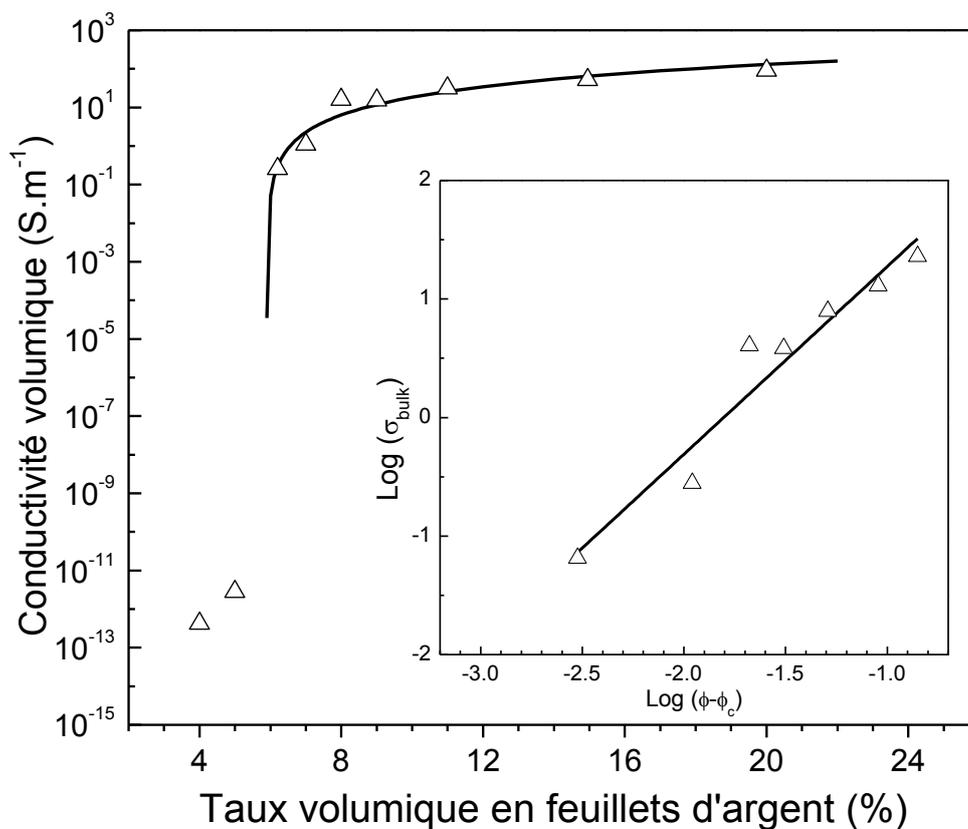


Figure 39 : Conductivité électrique de volume  $\sigma$  des composites en fonction du taux de charge volumique  $\phi$  de AgNpts. En insert,  $\log \sigma$  est tracé en fonction de  $\log(\phi - \phi_c)$ .

La conductivité du PVDF est de  $10^{-13}$  S.m<sup>-1</sup>. Les composites à faible taux de charge (< 5 % vol) ont une conductivité du même ordre de grandeur que celle du polymère seul. La transition isolant–conducteur se traduit par l'augmentation de la conductivité de plus de 14 décades. Elle intervient pour un taux de charge de 5,9 % en volume. Pour la détermination des paramètres de la loi de percolation  $\sigma_0 (\phi - \phi_c)^t$ , le formalisme logarithmique est utilisé :

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \log(\phi - \phi_c) \quad (28)$$

Comme le montre l'insert de la figure 39, Les points expérimentaux décrivent une droite caractéristique de la percolation. La position du seuil de percolation des feuillets submicroniques correspond à un facteur de forme modéré. Les fils d'argent ( $\xi > 200$ ) présentent un seuil de percolation de 0,5 à 0,6 % en volume alors que les sphères ( $\xi > 1$ ) ont un seuil de percolation plus élevé, de l'ordre de 10 à 12 % [5,77,119]. Les feuillets submicroniques présentent un seuil de percolation intermédiaire, cohérent avec leur facteur de forme.

L'exposant dimensionnel  $t$ , reflète l'état de dispersion des particules. La valeur expérimentale est  $t = 1,6 \pm 0,2$ . Elle convient à la description d'une dispersion d'un système 3D ( $1,6 < 2,0$ ) [48]. Nous attribuons la valeur proche de la borne basse de l'intervalle à la mise en forme par pressage. En effet, celle-ci comprend plusieurs cycles de pressage, ce qui a pour effet d'orienter les particules perpendiculairement à la force appliquée. En utilisant un procédé similaire, Lonjon obtient un exposant dimensionnel identique [59].

La constante  $\sigma_0$  correspond à la conductivité d'un composite constitué à 100 % de particules. Dans notre cas sa valeur est d'environ  $3 \cdot 10^3 \text{ S.m}^{-1}$ . Cette valeur est plus faible que celles que l'on peut trouver dans la littérature [7,15]. Le niveau de conductivité des composites après le seuil de percolation est compris entre  $10^{-1}$  et  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$ . Il est cohérent avec les valeurs reportées dans la littérature pour des composites à charges métalliques [3,5,77].

Les paramètres de la loi de percolation des feuillets submicroniques d'argent sont cohérents avec un facteur de forme modéré des particules. Rappelons que la morphologie des feuillets est imposée par leur utilisation en tant que charge conductrice dans une formulation d'ensimage.

### 3.2.2. Conductivité de surface

La conductivité de surface est mesurée à l'aide d'électrodes déposées à la surface des composites (Eq 12, Chapitre 2). De manière analogue à la conductivité volumique, la conductivité de surface est reportée sur la figure 40 pour les différents taux de charge.

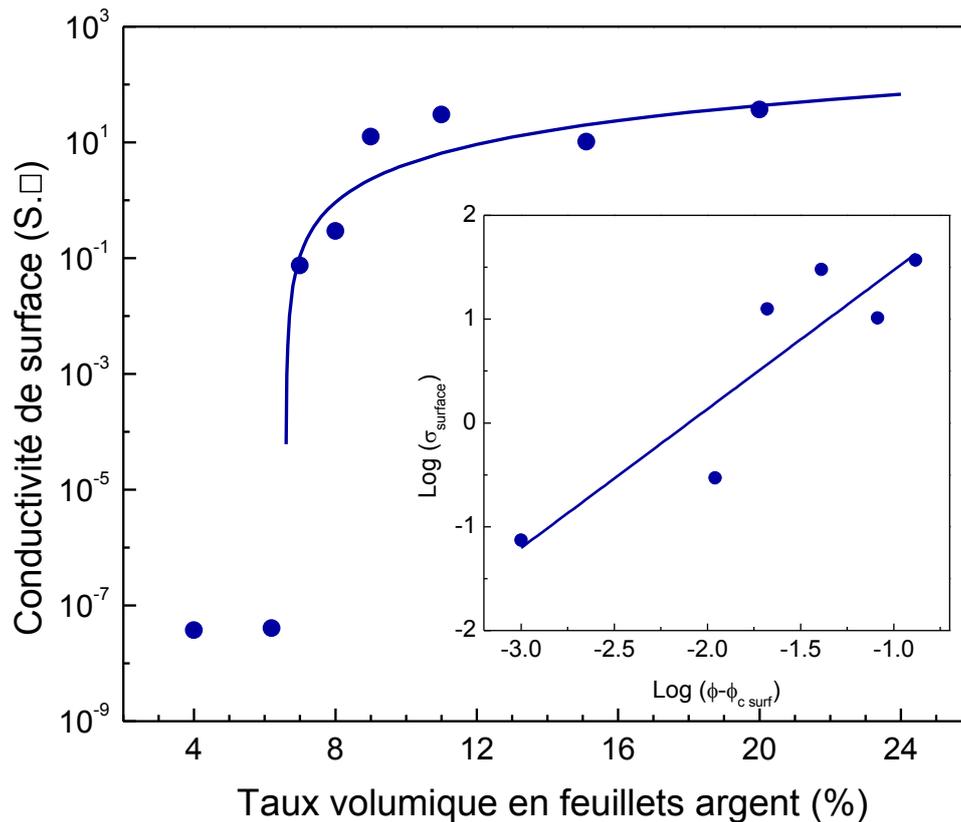


Figure 40 : Conductivité de surface  $\sigma$  en fonction du taux de charge volumique  $\phi$  en AgNpts. En insert,  $\log \sigma$  est reporté en fonction de  $\log(\phi - \phi_{c_{surf}})$ .

Les paramètres expérimentaux liés à la surface ont été déterminés de la même manière que précédemment. Une transition franche d'un comportement isolant à un comportement conducteur est observée vers 6,9 % en volume de AgNpts. Les paramètres de la loi de percolation sont  $t = 1,3 \pm 0,3$  et  $\sigma_0 = 6.10^2 \text{ S.}\square$ .

D'après Stauffer [48], les valeurs de l'exposant dimensionnel correspondant à une dimensionnalité 2D sont situées dans l'intervalle 1,1 – 1,3. La valeur mesurée ici se trouve sur la borne haute de l'intervalle. Ceci peut s'expliquer par le fait que seule la conductivité de surface est considérée alors que la contribution du volume doit intervenir. Nous attribuons cet exposant 2D élevé à l'existence simultanée de réseaux 2D et 3D dans les échantillons et par conséquent, à une proportion importante de "*branches mortes*" [81] (dead arms) dans le réseau 2D. les "*branches mortes*" sont des branches qui n'appartiennent pas à l'amas infini (ici 2D) et ne participent pas au phénomène de conduction entre les électrodes. Certains auteurs attribuent un fort exposant dimensionnel à l'agrégation des charges [60]. La valeur de  $\sigma_0$  correspond à une conductivité de surface importante, proche de celle des métaux ( $\sim 10^3 \text{ S.}\square$ ).

Le niveau de conductivité de surface de la littérature atteint  $10^{-2} \text{ S.}\square$  lorsque des nanotubes de carbone sont utilisés comme charges [84]. Ils peuvent atteindre de  $10^{-2}$  à  $1,5 \text{ S.}\square$  quand ils sont remplacés par des fils submicroniques d'argent [6,89]. Les valeurs atteintes par les composites PVDF / AgNpts est comprise entre  $10^{-2}$  et  $40 \text{ S.}\square$ . A notre connaissance ces valeurs n'ont pas été atteintes par d'autres particules dispersées dans une matrice polymère. Il est important de préciser que les taux de charge auxquels les feuillets offrent une excellente conductivité de surface ne permettent pas de conserver la transparence des matériaux. Les paramètres associés à la percolation des feuillets submicroniques sont rassemblés dans le tableau 5.

	$\phi_c$	t	$\sigma_0$
Volume	5,9 %	1,6	$3 \cdot 10^3 \text{ (S.m}^{-1}\text{)}$
Surface	6,9 %	1,3	$6 \cdot 10^2 \text{ (S.}\square\text{)}$

Tableau 5 : Paramètres de la loi de percolation pour AgNpts à la surface et dans le volume des nanocomposites.

La conductivité électrique des feuillets submicroniques est convenable pour être utilisés comme particules à facteur de forme intermédiaire aussi bien en volume qu'à la surface des composites. Leur forte conductivité surfacique en fait un choix privilégié pour une utilisation dans une formulation d'ensimage, qui sera déposée à la surface d'une mèche de fibre de carbone.

### 3.3. Modélisation analytique

La valeur expérimentale du seuil de percolation volumique est comparée à la valeur déduite du modèle des disques de Mathew et Frenkel [57,58]. Un facteur de forme compris entre 12 et 25 a été déterminé par microscopie électronique à balayage (2.2). Le seuil de percolation respectif est de 12,7 et 7,2. Ces valeurs prédites sont supérieures à la valeur expérimentale du seuil de percolation ( $\xi = 5,9$ ).

Le raisonnement inverse permet d'estimer la valeur du facteur de forme utile des feuillets. Il est défini comme étant le facteur de forme qui participe réellement à la formation du réseau percolant. Il est obtenu en combinant les équations 10 et 11 :

$$\xi \approx \frac{-\alpha}{\ln(1-\phi_c)} \quad (29)$$

Dans le cas général,  $\alpha = 1,7$  [58], les feuilletts présentent un facteur de forme utile d'environ  $\xi_{utile} = 28$ . La valeur de  $\xi_{utile}$  se situe sur le haut de l'intervalle du facteur de forme mesuré par MEB. Le facteur de forme utile est dans la plupart des cas plus petit que le facteur de forme théorique [5,8]. Les feuilletts présentent un comportement original puisque le seuil de percolation expérimental est inférieur à celui prévu par le modèle. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer les écarts observés :

- La microscopie électronique à balayage rend difficile la mesure de la dimension latérale et de l'épaisseur d'un même feuillet. Les données disponibles sur l'épaisseur restent limitées en comparaison de la dimension latérale. Le facteur de forme réel a été sous estimé par la technique de microscopie électronique.
- Le modèle théorique considère que tous les objets sont identiques. Les particules réelles présentent leur propre dispersion de taille, ce qui tend à augmenter la fraction volumique de charges à introduire pour provoquer le phénomène de percolation. Le facteur de forme apparent est donc plus faible que la valeur théorique.

Les méthodes analytiques et expérimentales conduisent à une approximation correcte de la valeur du seuil de percolation des feuilletts dans une matrice polymère. Nous vérifions ainsi que ce modèle est particulièrement adapté pour décrire les particules à facteur de forme modéré ( $10 < \xi < 30$ ) [120].

Les feuilletts d'argent submicroniques de morphologie contrôlée ont été élaborés. Leur comportement électrique dans un polymère modèle valide leur utilisation potentielle dans un ensimage conducteur. Nous retiendrons deux résultats essentiels : la valeur du seuil de percolation volumique (5,9 % en volume), et le niveau de conductivité après le seuil de percolation ( $\sigma \sim 10^2 \text{ S.m}^{-1}$ ).

---

# Chapitre 4. : Matrices et composites thermoplastiques thermostables : vers une application structurale multifonctionnelle

Ce chapitre est constitué de trois parties. La première traite de l'analyse de la matrice PAEK LM ainsi que la comparaison de ses propriétés physiques à celle d'un PEEK classique. Les deux suivantes sont consacrées à l'élaboration et à l'analyse de composites PAEK LM / fibres de carbone. Afin d'optimiser la conductivité électrique des composites structuraux pour application aéronautique, deux types de charges conductrices seront utilisés. Les fils d'argent submicroniques seront dispersés dans la matrice PAEK LM. Les feuillets d'argent submicroniques seront introduits dans la matrice d'ensimage (PEI). Le comportement électrique et mécanique des différents composites seront comparés.

## 1. Propriétés physiques des matrices thermoplastiques PEEK et PAEK LM

L'histoire thermique modifie la structure physique des polymères, particulièrement leur taux de cristallinité. Des échantillons de PEEK et de PAEK LM possédant trois histoires thermiques différentes ont été mis en œuvre afin de comparer, dans un premier temps, les réponses thermiques des deux polymères. Pour le PAEK LM, l'influence de l'histoire thermique sur ses propriétés physiques sera mise en évidence. Chaque type d'histoire thermique sera étudiée plus précisément dans le cas du PAEK LM. Par soucis de clarté, nous les désignerons comme indiqué ci-dessous :

- **Amorphe** : cette désignation qualifiera des échantillons très peu cristallins obtenus par trempe à l'eau froide depuis leur état fondu. Leur transparence témoigne d'une faible cristallinité.
- **Semi cristallin** : ces échantillons ont été mis en œuvre puis refroidis à l'air. La vitesse de refroidissement est assez lente pour permettre l'établissement d'un taux de cristallinité élevé.

- **Recuit** : cette désignation concerne des échantillons semi cristallins, ayant subi un recuit à une température  $T > T_g$ . Sauf indication contraire, la température de recuit est de 200 °C.

## 1.1. Structure physique

### 1.1.1. Echantillons amorphes

Des films de PAEK LM et de PEEK **amorphes** ont été analysés par analyse calorimétrique diatherme à une rampe de 10 °C.min<sup>-1</sup>.

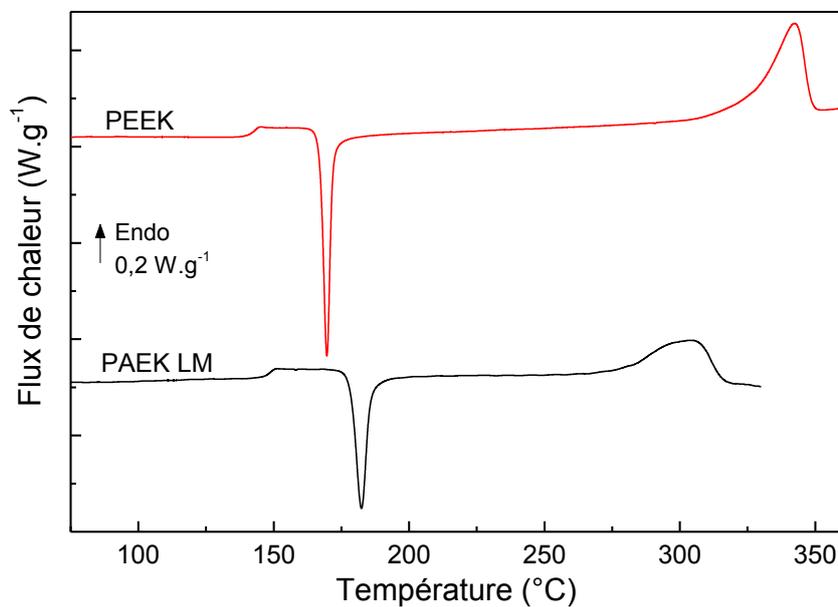


Figure 41 : Thermogrammes du PEEK et du PAEK LM trempés depuis l'état fondu

Les deux polymères présentent trois phénomènes identifiables : transition vitreuse, cristallisation froide et fusion. Leurs caractéristiques moyennes sont regroupées dans le tableau suivant.

	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)
PEEK	143 ± 1	169 ± 1	-32 ± 2	341 ± 1	44 ± 2	10 ± 2
PAEK LM	148 ± 1	183 ± 1	-24 ± 2	305 ± 1	32 ± 2	6 ± 2

Tableau 6 : Caractéristiques thermiques du PEEK et du PAEK LM trempés depuis l'état fondu.

La principale différence entre ces deux polymères est leur température de fusion. Celle du PEEK est classiquement de 342 °C ; celle du PAEK LM se situe à 304 °C, soit 40 °C environ en dessous de celle du PEEK. Cette température de fusion permet une mise en œuvre à une température minimale de 350 °C, alors que pour un PEEK classique, une température minimale de 380 °C est conseillée<sup>12</sup>. En deçà de cette température, même si le polymère reste au delà de sa température de fusion, il peut présenter un effet "mémoire" des cristallites [97] pouvant engendrer une cinétique de cristallisation du PEEK plus élevée.

La transition vitreuse de chaque matrice se présente dans la même zone de température. Les échantillons trempés ont une  $T_g$  de l'ordre de 143 °C et de 148 °C, respectivement pour le PEEK et le PAEK LM. Un mécanisme de vieillissement physique disparaissant au second balayage (voir 1.1.2), est visible (plus intense pour le PEEK) : il est suffisamment discret pour ne pas perturber la mesure de la  $T_g$  du polymère.

Le saut de la capacité calorifique d'échantillons trempés est de  $0,30 \pm 0,03$  et  $0,29 \pm 0,02$  J/g<sup>-1</sup> respectivement pour le PAEK LM et le PEEK. Les modifications introduites dans le PAEK LM ne perturbent pas la phase amorphe.

La cristallisation froide des polymères se manifeste par un pic exothermique, situé entre la transition vitreuse et la température de fusion. Le PEEK présente une vitesse de cristallisation importante : une vitesse de trempe supérieure à 600 °C.min<sup>-1</sup> est nécessaire pour contrôler sa cristallinité [97].

La température de cristallisation froide est relevée à 169 °C et 183 °C respectivement pour le PEEK et le PAEK LM. Le PAEK LM a donc besoin d'une agitation thermique plus importante que le PEEK pour cristalliser. Cette augmentation suggère un désordre plus important des séquences macromoléculaires du PAEK LM. Le même comportement est observé

<sup>12</sup> Les matrices ainsi que les composites seront mis en œuvre à une température de 10 °C au-dessus de la température minimale conseillée.

dans les différents grades de PEKK où ce phénomène est identifié. La température de cristallisation froide augmente avec la diminution du rapport T / I [8] ( $T_{cc} \sim 205$  et  $250$  °C respectivement pour du PEKK 70/30 et du PEKK 60/40). En d'autres termes, plus la quantité de défauts conformationnels augmente, plus l'énergie à apporter au polymère pour provoquer sa cristallisation est importante.

Le taux de cristallinité des polymères a été déterminé à partir de l'enthalpie de fusion théorique  $\Delta H_{\infty}$  du PEEK ( $130 \text{ J.g}^{-1}$ ). Les échantillons trempés présentent une cristallinité inférieure à 10%. Bien que le protocole de trempage soit reproductible, une variabilité du taux de cristallinité des différents échantillons est possible. Elle est attribuée à une cinétique de cristallisation très rapide pouvant entraîner un gradient de cristallinité dans un même échantillon.

### 1.1.2. *Echantillons semi cristallins*

Des échantillons de PEEK et de PAEK LM ont été mis en œuvre<sup>13</sup> selon le protocole d'élaboration des composites (décrit dans la partie 2.1.2). Dans ces conditions, la vitesse de refroidissement est comprise entre  $40$  et  $70 \text{ °C.min}^{-1}$ , *i.e.* suffisamment lente pour que le PEEK puisse cristalliser en totalité. A ce stade de notre étude, il n'était pas exclu que le PAEK LM présente un comportement différent. Une étude comparative des deux matrices a été menée par ACD, afin d'identifier les évolutions potentielles de la structure physique du PAEK LM. Plusieurs balayages en température ont été effectués à une vitesse de  $10 \text{ °C.min}^{-1}$  en montée comme en descente. L'analyse ACD permet de vérifier que pour une même histoire thermique, les matrices présentent une réponse thermique similaire.

---

<sup>13</sup> L'aspect visuel du PAEK LM (marron clair) et sa texture sont très semblables à celles du PEEK

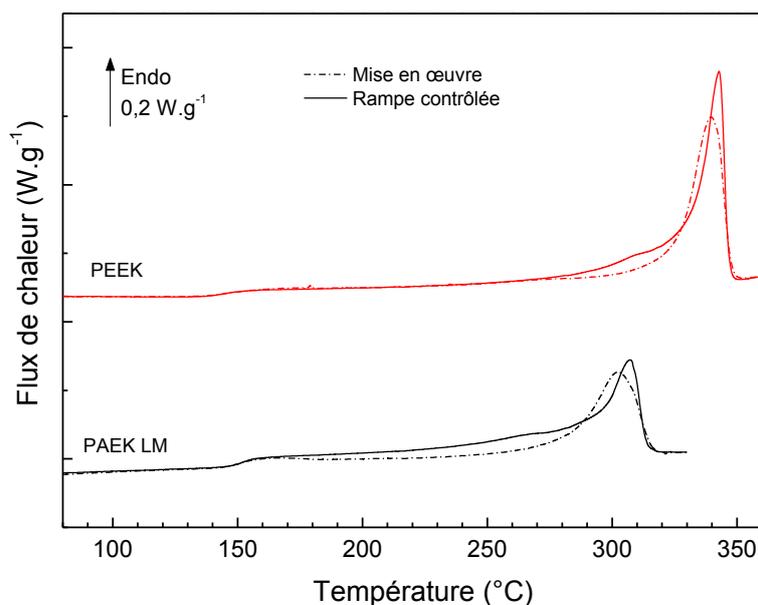


Figure 42 : Thermogramme ACD du PEEK et du PAEK LM. Les rampes sont fixées à 10 °C.min<sup>-1</sup>. Le premier balayage correspond à l'état du polymère après mise en œuvre (pointillés), le second (trait plein) est obtenu à partir d'une rampe contrôlée.

Les différents balayages de la figure 42 indiquent que la structure physique du PEEK et du PAEK LM présentent une réponse reproductible après la première descente en température. L'analyse des échantillons mis en œuvre indique une température de transition vitreuse respective de 148 et 151 °C pour le PEEK et le PAEK LM. Elle reste constante pour les balayages suivants. Une augmentation d'environ 5 °C est remarquée par rapport aux échantillons amorphes (figure 41). Une limitation de la mobilité moléculaire de la phase amorphe due à la présence des interfaces avec les cristallites peut être évoquée. Au second balayage, les deux PAEK nécessitent plus d'énergie pour effectuer la transition vers l'état caoutchoutique. Les  $T_g$  des deux matrices étudiées sont comparables. La littérature du PEKK reporte le même type de comportement : pour des ratios T / I croissants, la  $T_g$  est constante [8].

Les thermogrammes de chaque polymère montrent que la température de fusion au second balayage est légèrement supérieure à celle du premier (+2,5 pour le PEEK et +5 °C pour le PAEK LM). L'élargissement du pic de fusion se rétrécit au second balayage. Ces phénomènes traduisent une augmentation de la taille des cristallites et une homogénéisation de la taille des domaines cristallins. La rampe à 10 °C.min<sup>-1</sup>, assez lente, permet une organisation des cristallites. Un léger épaulement est visible avant le phénomène de fusion lors du second balayage. Cette observation est décrite comme une réorganisation des cristallites pendant la chauffe [121,122]. Le PAEK LM présente le même comportement que le PEEK. L'état physique des polymères après mise en œuvre est similaire à l'état physique obtenu in situ en ACD.

Le taux de cristallinité est de 27 % et 39 % respectivement pour le PAEK LM et le PEEK. Les différents balayages confirment que le PEEK et le PAEK LM présentent un taux de cristallinité proche du maximum pour chaque matrice (tableau 7). La variation du taux de cristallinité du PEEK et du PAEK LM décroît comme celui du PEKK lorsque le rapport T / I diminue. A titre indicatif, le taux de cristallinité du PEKK diminue de 33 à 3 % avec la diminution du rapport T/I de 80/20 à 60/40. Dans le PEKK, l'origine de cette variation de cristallinité est liée à la présence des entités isophtaliques qui introduisent un désordre conformationnel dans la chaîne macromoléculaire [8]. L'hypothèse proposée est l'existence de défauts conformationnels augmentant l'asymétrie de la chaîne de PAEK LM.

Les caractéristiques thermiques des polymères obtenues au second balayage sont regroupées dans le tableau 7. Ces données sont des moyennes effectuées sur plusieurs échantillons pour chaque polymère.

	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)	$T_{\text{crist}}$ (°C)	$\Delta C_p$ (J.g <sup>-1</sup> )
PEEK	148 ± 2	342 ± 2	51 ± 2	39 ± 2	308 ± 2	0,12 ± 0,02
PAEK LM	151 ± 1	307 ± 1	36 ± 3	27 ± 2	265 ± 1	0,15 ± 0,05

Tableau 7 : Températures caractéristiques, enthalpies, et cristallinités obtenues au second balayage pour PEEK et PAEK LM.

Les  $T_g$  du PEEK et du PAEK LM sont du même ordre de grandeur, alors que leurs températures de fusion présentent un écart important. La loi empirique de Van Krevelen [123] associe la notion de symétrie de la chaîne macromoléculaire au rapport des températures  $T_g/T_m$ . Il prévoit un rapport  $T_g/T_m = 0,5$  pour des chaînes symétriques et un rapport de  $T_g/T_m = 2/3$  pour des chaînes anti-symétriques. Cette loi empirique concerne les polymères linéaires à chaîne souple. Les PAEK sont des polymères à chaîne rigides en raison des cycles aromatiques (benzéniques) compris dans leurs motifs constitutifs. La loi empirique sert de base pour l'interprétation des résultats présentant les rapports  $T_g/T_m$  de différents PAEKs.

Polymère	PEEK	PAEK LM	PEKK 60/40	PEKK 70/30	PEKK 80/20	PEK
$T_g/T_m$	0,68	0,73	0,75	0,71	0,69	0,67

Tableau 8 : Rapport  $T_g/T_m$  pour différents PAEK

Le PEEK possède un rapport de  $T_g/T_m$  de 0,68 qui est comparable à celui du PEKK 80/20. La valeur de ce rapport est cohérente avec un grand nombre de polymères semi-cristallins. Ce rapport est de 0,73 pour le PAEK LM ; cette valeur est comparable à celle enregistrée pour le PEKK 60/40. Ces deux polymères tendraient à avoir une symétrie analogue selon Van Krevelen. L'augmentation du rapport  $T_g/T_m$  indique que leur anti-symétrie augmente. L'évolution de ce rapport tend à appuyer l'hypothèse de la présence de défauts conformationnels dans la chaîne macromoléculaire du PAEK LM.

### 1.1.3. Echantillons recuits

Les réponses calorimétriques du PEEK et du PAEK LM à la suite d'un recuit de 2h à 200 °C ont été enregistrées (figure 43). La position du pic de recuit est identique (215 °C) pour les deux polymères. Les recuits ne modifient pas les températures de fusion quel que soit le polymère considéré : le PEEK conserve sa température de fusion à 342 °C et le PAEK LM à 307 °C.

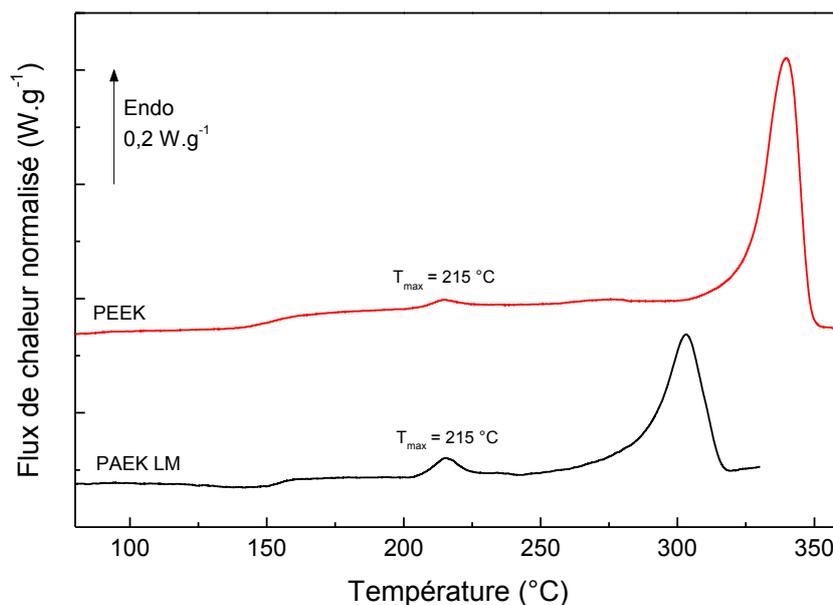


Figure 43 : Thermogrammes de PEEK et PAEK LM après un recuit de 2h à 200°C.

L'aire du pic de recuit vaut  $0,8$  et  $2,5 \text{ J.g}^{-1}$  respectivement pour le PEEK et le PAEK LM. Cette différence significative peut s'expliquer par une quantité de phase amorphe "cristallisable" plus importante dans le PAEK LM. La somme des enthalpies de fusion des deux pics endothermiques ( $32 \text{ J.g}^{-1}$ ) est analogue à l'enthalpie de fusion respective pour chaque PAEK avant recuit. Le pic de recuit traduit principalement une réorganisation des séquences de chaînes métastables en petits cristallites. Cette hypothèse est compatible avec le déficit de cristallisation froide observée dans PAEK LM par rapport au PEEK.

Nous avons également analysé le comportement du PAEK LM après des recuits isochrones de 2h, à différentes températures (figure 44).

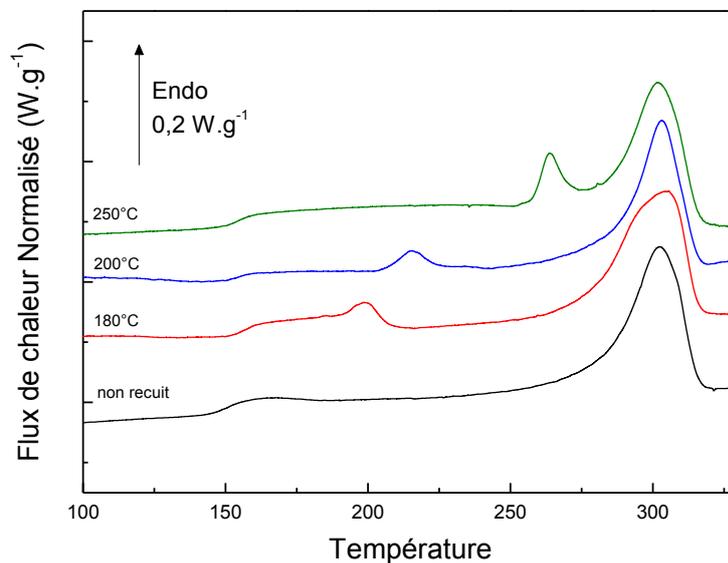


Figure 44 : Thermogrammes de PAEK LM après recuits isochrones (2h) à différentes températures (180, 200 et 250 °C).

Un recuit à  $180 \text{ °C}$  ;  $200 \text{ °C}$  et  $250 \text{ °C}$ , fait apparaître un pic de recuit endothermique dont le maximum se situe respectivement à  $199 \text{ °C}$  ;  $215 \text{ °C}$  et  $264 \text{ °C}$ . La température au maximum du pic de recuit augmente avec la température de recuit. Ce comportement est cohérent avec la littérature, notamment pour le PEEK [124] et le PEKK [8]. L'aire du pic de recuit reste constante et égale à  $2,5 \text{ J.g}^{-1}$  pour les recuits à  $182$  et  $200 \text{ °C}$ . L'aire augmente à  $3,3 \text{ J.g}^{-1}$  lors du recuit à  $250 \text{ °C}$ . Dasriaux [124] a étudié l'effet des recuits sur le comportement thermique du PEEK. L'aire du pic de recuit reste plus ou moins constante si la température de recuit est inférieure à  $250 \text{ °C}$ . Celle-ci augmente sensiblement pour des recuits à plus haute température ( $> 250 \text{ °C}$ ). Le comportement du PAEK LM tend à confirmer cette observation. Pour les recuits basse température, la réorganisation des séquences métastables

est à l'origine du phénomène endothermique lors d'un recuit plus haute température ( $\geq 250$  °C), c'est la formation d'un autre type de cristallites qui est à l'origine de l'endotherme observé [121].

Après recuit, la température de transition vitreuse est de 154 °C. La présence d'interfaces avec les petits cristallites explique la légère augmentation de  $T_g$ .

## 1.2. Comportement mécanique

Les deux matrices PAEK ont été étudiées par analyse mécanique dynamique. Une éprouvette mécanique de chaque polymère a été mise en forme à une température de  $T_m + 50$  °C. Les modules conservatifs et dissipatifs de la figure 45 sont enregistrés au second balayage.

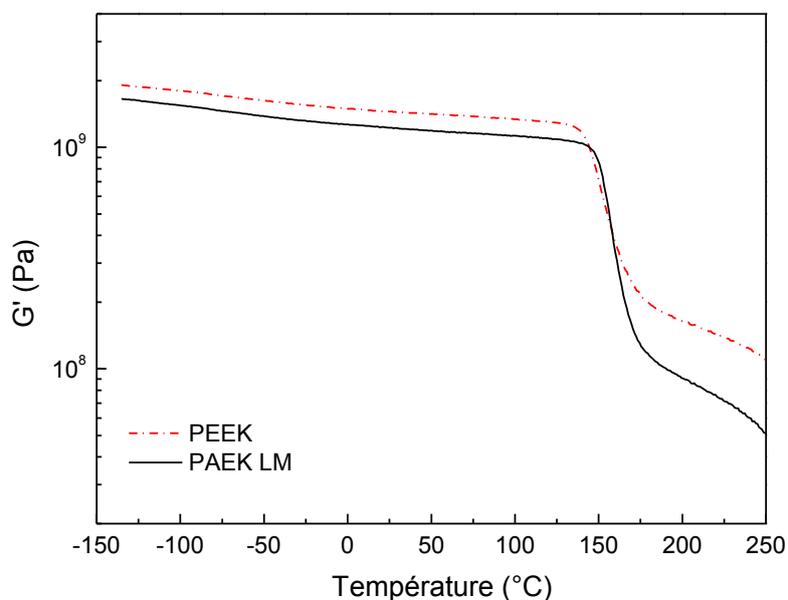


Figure 45 : Module conservatif  $G'$  du PEEK (pointillés) et du PAEK LM (trait plein).

Les valeurs du module conservatif  $G'$  au plateau vitreux sont semblables pour les deux polymères. On notera une valeur légèrement plus importante du module du PEEK dont la valeur moyenne est de 1,6 GPa alors qu'elle est de 1,4 GPa pour le PAEK LM. Cette différence peut s'expliquer par une rigidité de la chaîne du PEEK plus importante que celle du PAEK LM et/ou par un taux de cristallinité plus élevé pour le PEEK. La décroissance de la proportion de phase cristalline du PAEK LM se manifeste par une chute du pseudo-plateau caoutchoutique après la transition viscoélastique, visible entre 150 et 180 °C : le PAEK LM présente un saut du module de 1,5 à 2 fois plus important que le PEEK.

Le module dissipatif  $G''$  des matrices PAEK présente deux modes de relaxation (figure 46). Le mode  $\alpha$  est associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse  $T_{\alpha}$ . Elle se situe à une température de 148 et 153 °C respectivement pour le PEEK et le PAEK LM. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par analyse calorimétrique diatherme : la transition viscoélastique du PAEK LM intervient à une température supérieure à celle du PEEK.

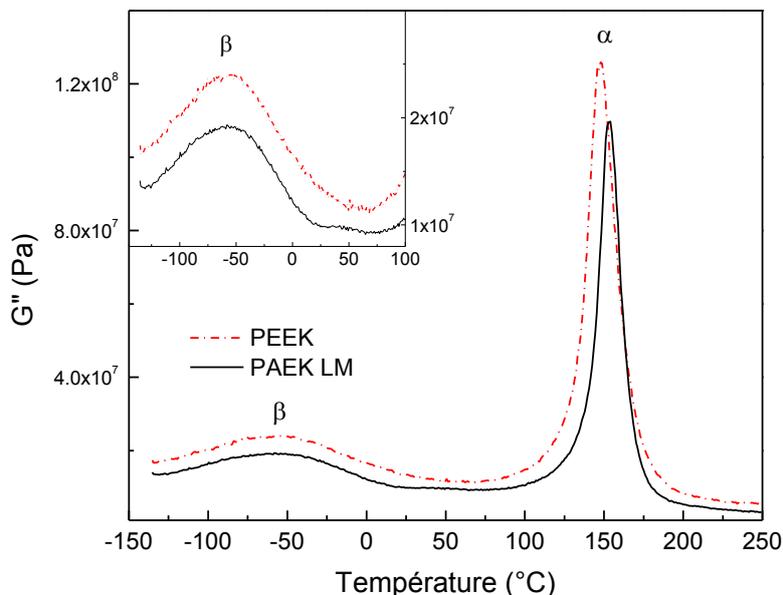


Figure 46 : Module dissipatif  $G''$  du PEEK (pointillés) et du PAEK LM (trait plein). En insert, agrandissement du mode de relaxation  $\beta$ .

Le mode  $\beta$  se manifeste à -58 °C pour les deux polymères. Ce mode de relaxation nettement en dessous de  $T_{\alpha}$  est associé à une mobilité locale de la chaîne. Dans le PEEK, ce mode correspond à l'oscillation des cycles benzéniques situés entre deux fonctions éther [95,125], plus souples que les liaisons carbonyles. A l'échelle locale, les deux PAEK étant semblables, le mode  $\beta$  du PAEK LM peut lui aussi être associé à l'oscillation des cycles aromatiques de la chaîne macromoléculaire. Des résultats similaires ont été observés pour différents grades de PEKK [8] : le mode équivalent dans le PEKK est présent à une température supérieure à celle du PEEK ( $T_{\beta \text{ PEKK}} \sim -25$  °C). La position du mode  $\beta$  est donnée par la rigidité de la chaîne. Le PEEK possède une chaîne plus souple que le PEKK car il comprend deux fois moins de groupements cétone. Le PEEK et le PAEK LM nécessitent un apport d'énergie moins important que le PEKK ce qui est cohérent avec la rigidité respective de leurs chaînes.

## 1.3. Comportement diélectrique

### 1.3.1. Modes de relaxation

Les différents modes de relaxation du PEEK et du PAEK LM ont été étudiés par spectroscopie diélectrique dynamique. Deux relaxations ( $\alpha$  et  $\beta$ ) analogues à celles décrites précédemment par analyse mécanique, sont identifiables. Le mode  $\beta$  observé en spectroscopie n'est visible que lors du premier balayage : il est donc associé au mode  $\beta_1$ , également mis en évidence par analyse mécanique (cf. 1.4.1).

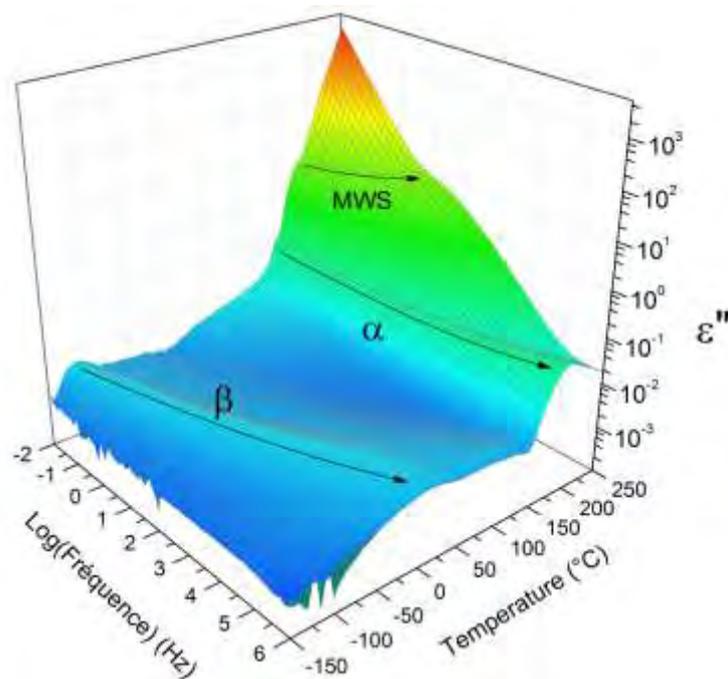


Figure 47 : Cartographie de la partie dissipative de la permittivité du PAEK LM.

Le mode  $\alpha$  est associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Il est observable sur la gamme de température de 155 à 195 °C. Une relaxation supplémentaire d'intensité 10 fois supérieure à la précédente, est observée au-delà de  $T_\alpha$ , de 185 à 250 °C. Cette relaxation reproductible est enregistrée sur tous les échantillons analysés. Compte tenu de son intensité, elle a été attribuée à une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars [126]. L'étude de cette relaxation a nécessité la détermination de  $\epsilon''$  à partir de la transformée de Kramers Kronig (cf chap2). La surface diélectrique de la figure 47 représente la réponse du PAEK LM obtenu par mise en œuvre avec refroidissement suffisamment lent. La réponse du PEEK étant très similaire, n'a pas été représentée.

### 1.3.2. Temps de relaxation

Les diagrammes suivants (figure 48) représentent les différents modes de relaxation observés dans le PEEK et le PAEK LM.

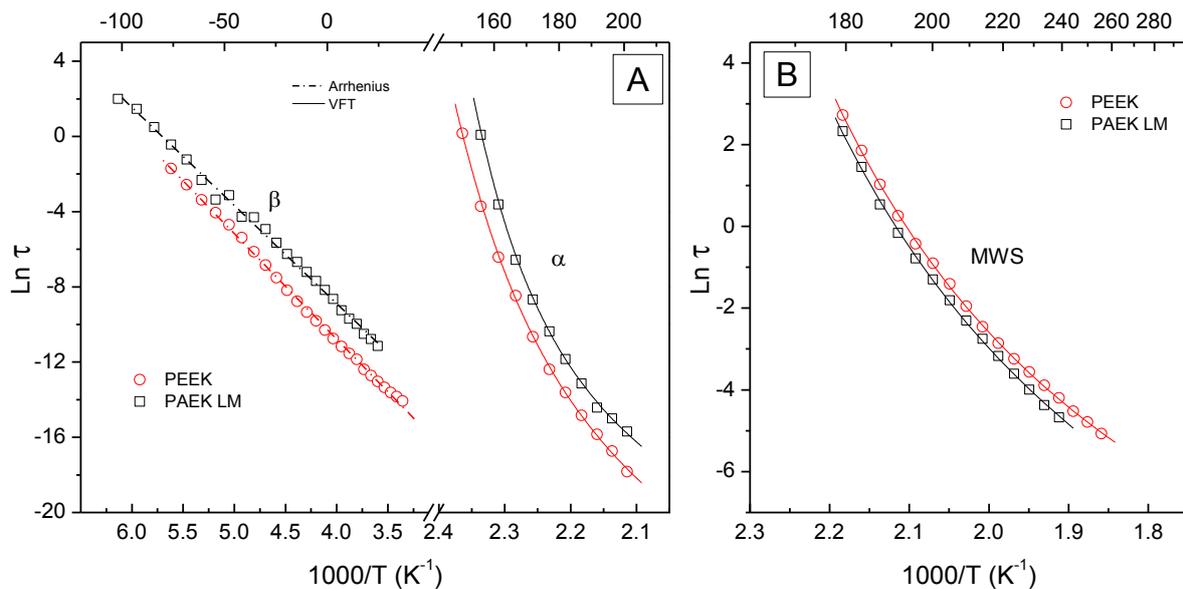


Figure 48 : Modes de relaxations dipolaires du PEEK et du PAEK LM.  
A) Modes α et β, et B) mode MWS. (L'axe supérieur est gradué en °C)

Le mode β ( $T < T_{\alpha}$ ) est de type Arrhénius (cf équation 8, chapitre 2) ; les deux autres modes, α et MWS, sont de type VFT (cf équation 8, chapitre 2). Les paramètres associés aux relaxations sont donnés dans le tableau suivant.

Polymère	Mode β		Mode α			Mode MWS		
	$\tau_0$ (s)	Ea (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\alpha_f$ (° <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_{\infty}$ (°C)	$\alpha_f$ (° <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_{\infty}$ (°C)
PEEK	$3,8 \cdot 10^{-15}$	46,6	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-14}$	110	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	102
PAEK LM	$1,2 \cdot 10^{-13}$	44,6	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-14}$	117	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	97

Tableau 9 : Paramètres des modes de relaxation du PEEK et du PAEK LM.

L'énergie d'activation du mode  $\beta$  du PAEK LM ( $44,6 \text{ J.g}^{-1}$ ) est comparable à celle du PEEK ( $46,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Les valeurs obtenues pour le PEEK sont cohérentes avec la littérature [127,128]. Ce mode est associé au mode  $\beta_1$  en analyse mécanique (cf 1.4.1). Une fois l'eau éliminée, le mode de relaxation associé disparaît. La relaxation  $\beta_2$  n'a pas pu être résolue analytiquement par spectroscopie diélectrique.

Le mode  $\alpha$  du PAEK LM se manifeste à une température plus élevée que celle du PEEK, ce qui est cohérent avec les analyses calorimétriques et mécaniques. Le paramètre  $T_\infty$  du mode  $\alpha$  varie également de façon cohérente : il correspond environ à  $T_\alpha - 50$ . Les autres paramètres associés au mode  $\alpha$  sont du même ordre de grandeur pour les deux PAEK. Une étude menée sur du PEKK [8] montre qu'il existe une faible variabilité des modes  $\alpha$  selon les grades. A l'échelle de la mobilité délocalisée, les phases amorphes des deux PAEK ont le même comportement. Le mode MWS présente également des caractéristiques similaires pour les deux polymères. Le coefficient de dilatation du volume libre  $\alpha_f$  est du même ordre de grandeur que celui du mode  $\alpha$ .

## 1.4. Influence de l'histoire thermique

Pour cette étude, les échantillons étudiés ont été obtenus par une mise en œuvre de type **semi cristallin**.

### 1.4.1. Evolution de la phase amorphe

Le premier balayage sert à effacer l'histoire thermique du matériau. Il met ici en évidence une différence de comportement entre les deux PAEK. L'analyse mécanique révèle que le module conservatif  $G'$  du PEEK est systématiquement peu sensible à l'histoire thermique : tous les balayages consécutifs sont quasi-superposables au premier balayage sur toute la gamme de température (figure 49). Le PAEK LM, lui, est sensible à l'histoire thermique : le second balayage souligne une augmentation systématique du module  $G'$  sur toute la gamme de mesure. Le module vitreux augmente de 9 %. Après la transition viscoélastique, la chute du module conservatif est plus importante lors du premier balayage que lors des suivants : l'augmentation du module caoutchoutique est de 70 %. Une analyse ACD a été réalisée sur des éprouvettes de PAEK LM avant et après leur analyse mécanique. Les échantillons présentent respectivement un taux de cristallinité de  $24 \pm 1$  et  $26 \pm 1$  %. La faible augmentation du taux de cristallinité après la première analyse n'explique pas l'augmentation du module caoutchoutique (+70 %). Plusieurs hypothèses sont possibles : pour un taux de cristallinité constant, la morphologie des cristallites peut évoluer vers une structure plus stable ce qui est

improbable. Une rigidification de la phase amorphe est donc envisagée ; elle permet d'expliquer l'augmentation du module caoutchoutique. Ces résultats confirment que le PEEK et le PAEK LM présentent des différences dans l'organisation de la phase amorphe.

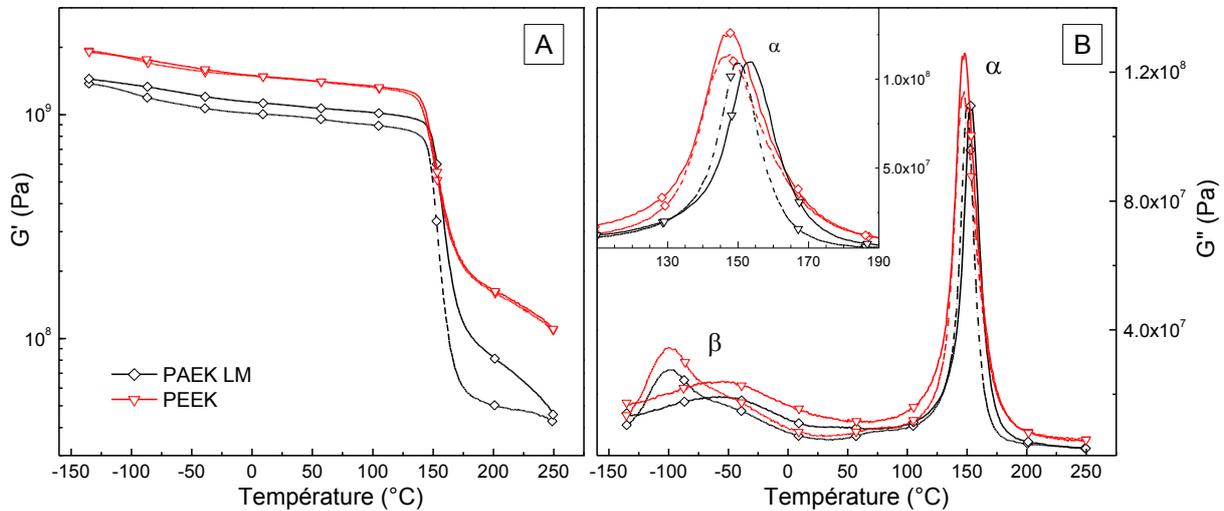


Figure 49 : Evolution des modules A) conservatifs et B) dissipatifs du PEEK et du PAEK LM. Le premier balayage est représenté en pointillés.  
En insert de la figure B, un agrandissement de la zone de transition viscoélastique.

La température de transition  $T_{\alpha}$  du PEEK (148  $^{\circ}\text{C}$ ) est indépendante de l'histoire thermique ; celle du PAEK LM augmente de 150 à 154  $^{\circ}\text{C}$ . Le décalage du maximum du mode  $\alpha$  vers les hautes températures ainsi que l'augmentation du module  $G'$  sur toute la gamme de mesure, confirment une évolution de la structure physique de la phase amorphe du PAEK LM.

Le mode de relaxation basse température est sensible à l'histoire thermique de l'échantillon. Les balayages successifs d'un échantillon de PAEK LM sont représentés sur la figure 50.

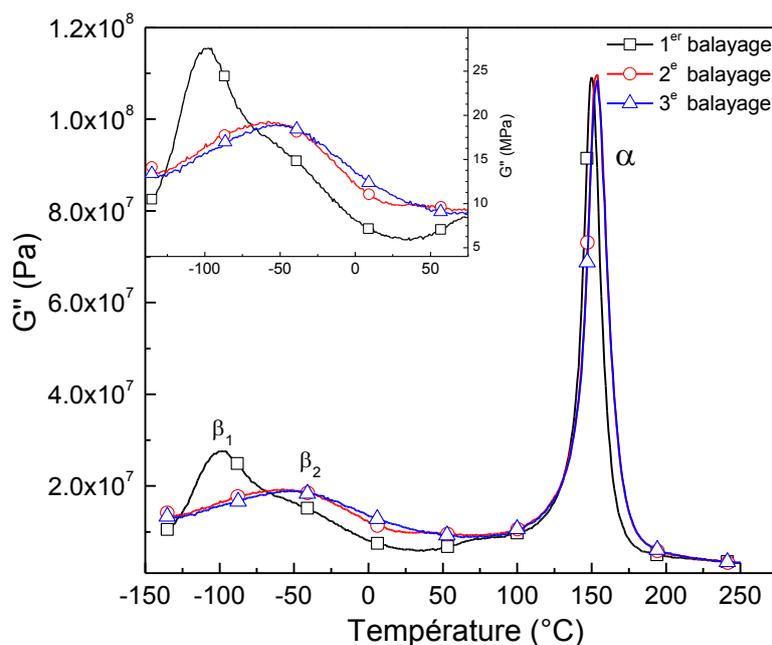


Figure 50 : Module  $G''$  selon l'histoire thermique de l'échantillon.

Le mode  $\beta$  du PAEK LM est composé de deux sous-modes de relaxation :  $\beta_1$  et  $\beta_2$  situés respectivement à  $-100\text{ °C}$  et  $-60\text{ °C}$ . Après le premier balayage, le mode  $\beta_1$  disparaît et seul le mode  $\beta_2$  reste visible. Les balayages suivants sont superposables. Nous avons vu que le mode  $\beta$  est associé à l'oscillation des cycles aromatiques autour des liaisons *ether*. L'origine de ces deux sous modes varie selon les auteurs. Les sous modes  $\beta_1$  et  $\beta_2$  ont été respectivement associés à l'oscillation des cycles de la phase amorphe cristallisable et de la phase cristalline [95]. D'autres études associent le mode  $\beta_1$  à une mobilité locale libérée du fait de l'eau adsorbée [129]. L'eau ne pénétrant que dans la phase amorphe [125], ces interprétations sont cohérentes et compatibles avec nos observations.

Un échantillon de PAEK LM a subi plusieurs balayages en AMD. Après la première analyse, l'éprouvette est retirée de l'analyseur et laissée 24 h à température ambiante, avant de subir deux balayages consécutifs. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 51. Le module du plateau vitreux présente une légère augmentation comme indiqué précédemment (figure 49). Le module du pseudo-plateau caoutchoutique augmente entre le premier et le second balayage. Les balayages suivants indiquent que les modules conservatifs sont superposables. A l'issue du premier balayage, la structure de la phase amorphe est stable.

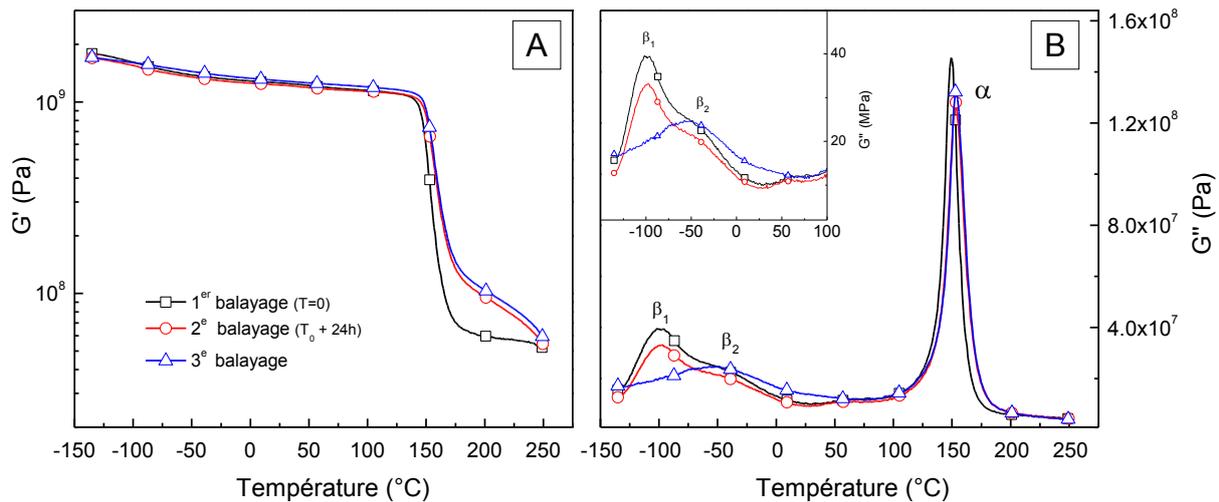


Figure 51 : Evolution du module A) conservatif et B) dissipatif en fonction de l'histoire thermique. 24h séparent le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>e</sup> balayage. En insert, agrandissement des modes basse température.

L'évolution du module dissipatif met en évidence l'effet des conditions de stockage. Le premier balayage indique l'existence du mode  $\beta_1$ . Lors de balayages successifs, ce mode disparaît, mettant en évidence le mode  $\beta_2$  (figure 50). Dans le cas présent, les deux balayages consécutifs sont séparés de 24 h. Le mode  $\beta_1$ , est de nouveau visible sur le thermogramme de la figure 51. Ce mode disparaît au 3<sup>e</sup> balayage. Ces observations confirment que la relaxation  $\beta_1$  du PAEK LM est inhérente à l'hydratation du polymère. L'oscillation des groupements aromatiques dans la phase amorphe, est libérée en présence d'eau [8,129]. Le mode  $\beta_2$ , est associé à une mobilité locale du polymère à l'état "déshydraté". En insert de la figure 51, les deux premiers balayages montrent que le mode  $\beta_2$  est visible sous forme d'épaule du mode  $\beta_1$ , mais il n'est identifiable que dans le matériau déshydraté. Aucune modification de la position et de l'intensité de ce mode n'a été remarquée.

Un mode supplémentaire est mentionné dans la littérature du PEEK. Ce mode, parfois noté  $\beta'$  est situé aux alentours de +60 °C [130]. Il est attribué à des réarrangements locaux qui surviennent lors du premier balayage en température, et ne se manifeste pas lors des balayages suivants. Ce mode  $\beta'$  est visible sur les thermogrammes AMD du PAEK LM (figure 50 et figure 51). Cependant, il n'a pas pu être résolu en raison de sa faible intensité et de son recouvrement partiel avec le mode délocalisé.

### 1.4.2. Evolution de la phase cristalline

Les échantillons de PAEK LM avec différentes conditions de mise en œuvre ont été comparés : ils sont de type **amorphe**, **semi-cristallin** et **recuit**. Leur réponse en relaxation mécanique est présentée sur la figure 52.

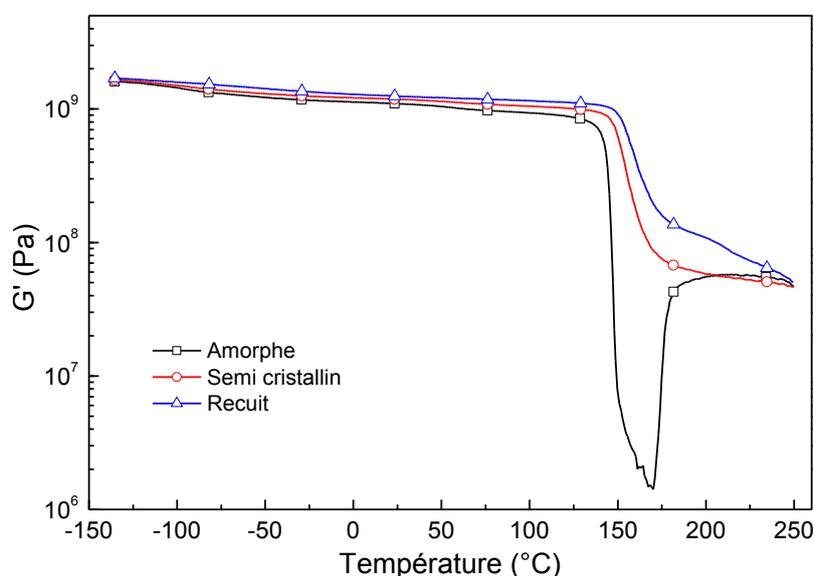


Figure 52 : Module conservatif du PAEK LM en fonction de trois histoires thermiques.

L'échantillon **amorphe** présente une importante chute du module conservatif  $G'$  de près de trois décades<sup>14</sup> juste après la transition viscoélastique à partir de 140 °C. Puis, la valeur du module conservatif  $G'$  augmente brutalement entre 170 et 200 °C, lorsque la température de cristallisation froide est atteinte. C'est la manifestation anélastique de la cristallisation froide. Le second balayage (non représenté) montre que la  $T_\alpha$  du polymère augmente de 144 à 154 °C : la structure physique du polymère n'évolue plus par la suite. Cette augmentation est cohérente avec celle observée en ACD où  $T_g$  évolue de 148 °C à 151 °C.

L'échantillon **semi cristallin** possède un plateau vitreux supérieur à l'échantillon **amorphe**. Un taux de cristallinité plus élevé explique cette augmentation. L'échantillon recuit, présente un module vitreux encore plus important. Etant donné que le taux de cristallinité reste constant entre l'échantillon **semi-cristallin** et **recuit**, cette augmentation est attribuée à l'établissement de la phase amorphe rigide.

<sup>14</sup> A titre de comparaison, les échantillons cristallins présentent une chute du module  $G'$  de l'ordre d'une décade.

Les films de PAEK LM ont été analysés en relaxation diélectrique. La manifestation diélectrique de la transition vitreuse, visible sur plusieurs isothermes, est représentée sur la figure 53 pour des échantillons de type **amorphe**, **semi-cristallin** et **recuit**.

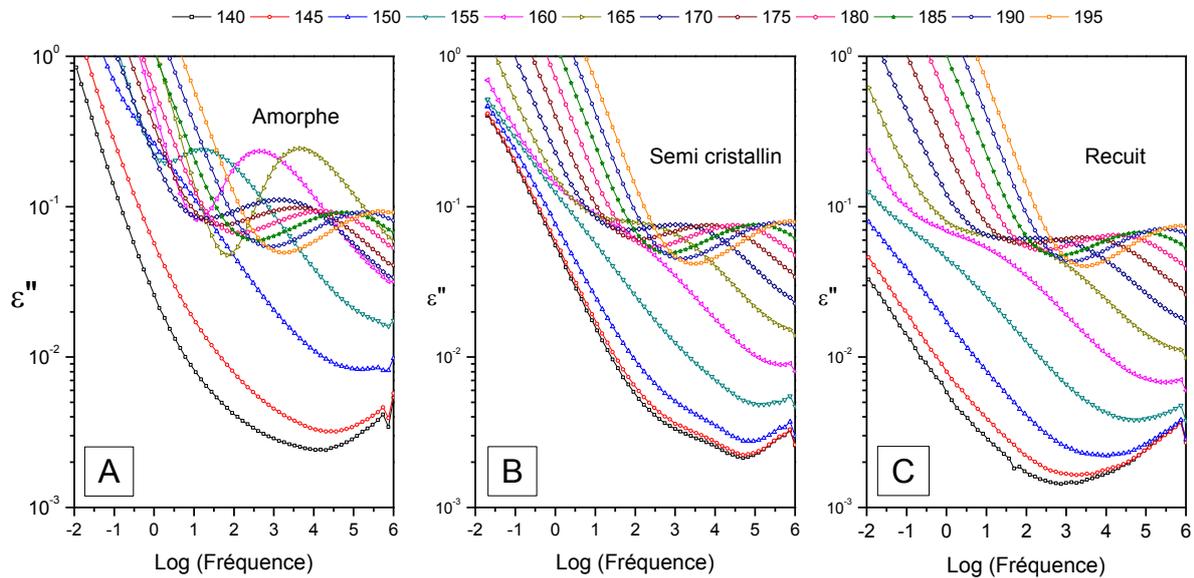


Figure 53 : Influence de la structure physique du PAEK LM sur les valeurs de la partie dissipative de la permittivité  $\epsilon''$  aux alentours de  $T_\alpha$  (140 à 195 °C par pas de 5 °C)  
Les histoires thermiques sont A) amorphe, B) semi cristallin, C) recuit.

L'échantillon **amorphe** présente une relaxation intense sur les isothermes de 155 à 170 °C. Elle est associée à la manifestation diélectrique de la cristallisation froide du PAEK LM. Une fois la cristallisation froide terminée, le mode  $\alpha$  est observé sur les isothermes (170 à 195 °C). Pour les échantillons **semi cristallins** et **semi cristallins recuits**, le mode  $\alpha$  est visible sur un nombre d'isothermes plus important (de 155 à 195 °C). Les cinétiques de ces modes de relaxation sont présentées sur la figure 54 pour chaque structure physique.

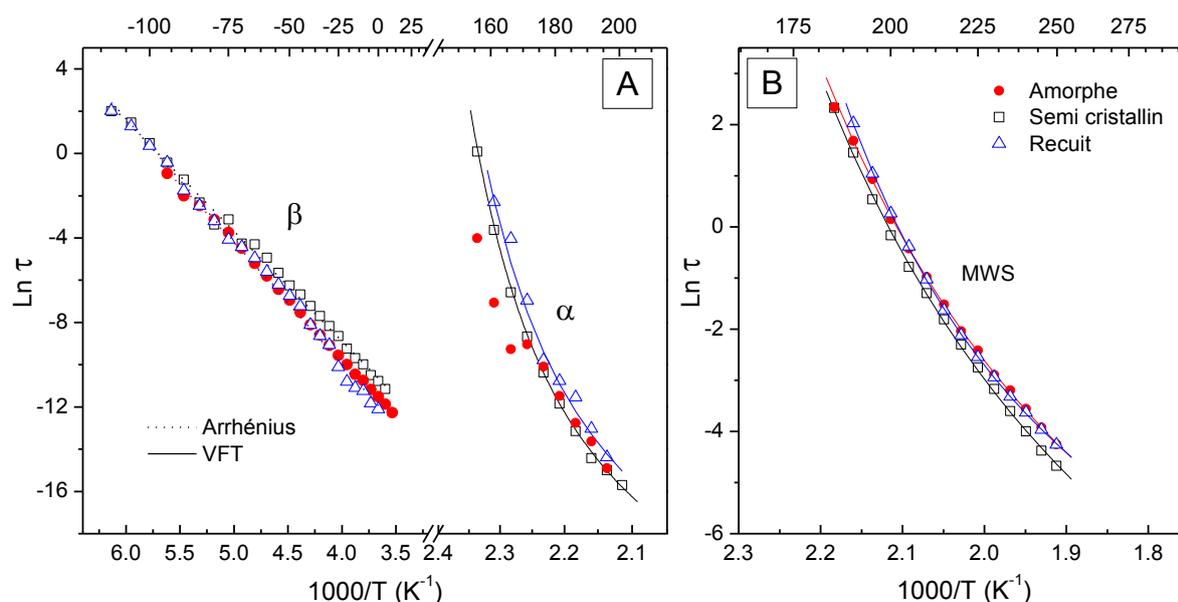


Figure 54 : Influence de la structure physique sur les cinétiques des différents modes de relaxation du PAEK LM. A) mode  $\beta$  et  $\alpha$  ; B) mode MWS

L'état cristallin initial ne semble pas avoir d'influence sur le mode diélectrique  $\beta$ . Le mode  $\alpha$  de l'échantillon **amorphe** n'a pas pu être ajusté analytiquement en raison de la perturbation générée par la cristallisation froide. La perturbation provoquée par la cristallisation froide sur le mode  $\alpha$  du PAEK LM, disparaît lorsque la cristallisation est terminée. Les temps de relaxation coïncident avec ceux de l'échantillon **semi cristallin** à partir de 165 °C. La manifestation diélectrique de la transition vitreuse des échantillons préalablement **recuits** tend à être décalée vers des valeurs températures plus importantes traduisant un énergie nécessaire plus importante. La valeur de  $T_{\infty\text{recuit}}$  augmente par rapport celle des autres échantillons.

Etat	Mode $\beta$		Mode $\alpha$			Mode MWS		
	$\tau_0$ (s)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\alpha_f$ (° <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_{\infty}$ (°C)	$\alpha_f$ (° <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_{\infty}$ (°C)
Amorphe	$2,0 \cdot 10^{-15}$	46,9	—	—	—	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	99
Semi cristallin	$1,2 \cdot 10^{-13}$	44,6	$8,8 \cdot 10^{-4}$	$8,1 \cdot 10^{-14}$	117	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	97
Recuit	$3,7 \cdot 10^{-15}$	51,5	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-12}$	124	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	124

Tableau 10 : Paramètres des modes de relaxation du PAEK LM en fonction de la structure physique.

Le mode de relaxation MWS n'est pas influencé par la structure physique de l'échantillon. Un léger déplacement du mode est observé vers les hautes températures dans le cas de l'échantillon **recuit**. La faible variabilité peut s'expliquer par le fait que tous les échantillons sont dans un état comparable pour les températures au-delà de 180 °C.

L'influence de la structure physique sur le comportement diélectrique du PEEK a été également étudiée. Pour chaque traitement thermique, les paramètres des modes  $\alpha$ ,  $\beta$  et MWS du PEEK sont donnés à l'annexe 5. Les résultats indiquent que pour une structure physique donnée, les caractéristiques de chaque mode de relaxation varient peu entre les matrices PEEK et PAEK LM.

## 1.5. Discussion

Le PEEK et le PAEK LM ont une chimie proche ainsi que des propriétés physiques similaires exceptées leur température de fusion dont l'écart est de 40 °C. La fusion est respectivement observée à 307 et 342 °C pour le PAEK LM et le PEEK. L'origine de cette modification s'explique par l'introduction de défauts configurationnels et/ou conformationnels dans les séquences de chaînes cristallisables. Le comportement du PAEK LM à l'égard du PEEK est analogue à celui des différents grades de PEKK, où la présence défauts conformationnels sont clairement identifiés [8]. Dans le PEKK, les différents grades peuvent présenter un écart dans leur température de fusion de plus de 70 °C.

Les températures de transition vitreuse du PEEK et du PAEK LM sont du même ordre de grandeur ( $\sim 150$  °C), ce qui suggère que les défauts conformationnels influencent majoritairement les séquences de chaînes cristallisables. En effet, le taux de cristallinité maximum du PAEK LM après recuit ( $\chi_{max}^{PEEK LM} \approx 29\%$ ) est inférieur à celui du PEEK ( $\chi_{max}^{PEEK} \approx 39\%$ ). Le désordre induit par les défauts conformationnels du PAEK LM limite la formation des cristallites. Le PAEK LM présente une sensibilité des séquences cristallisables plus importante que le PEEK. Elle est mise en évidence à la suite de recuits au-delà de  $T_g$ . Les aires des pics de recuits sont plus élevées pour le PAEK LM ( $2,5 \text{ J.g}^{-1}$ ) par rapport au PEEK ( $< 1 \text{ J.g}^{-1}$ ). La littérature indique que les températures de recuits supérieures à 250 °C sont favorables à une germination de nouveaux cristaux [124] où une nouvelle structure cristalline du PEEK apparaît [121].

La manifestation mécanique de la transition vitreuse est caractérisée par une transition viscoélastique où le module conservatif diminue. La manifestation diélectrique  $T_\alpha$  est associée à un comportement de type Vogel, caractéristique d'un comportement de type liquide "fixé". Le paramètre  $T_\infty$ , température en dessous de laquelle la mobilité moléculaire est figée, corres-

pond environ à  $T_g - 50$  °C. La température relative de  $T_\infty$  par rapport à  $T_g$  est cohérente avec les observations menées sur une majorité de polymères. Le coefficient de dilatation thermique du volume libre  $\alpha_f$  est homogène à ceux observés dans le cas de chaînes rigides.

Les échantillons trempés présentent une cristallisation froide, classiquement observable par calorimétrie. La température de cristallisation froide est respectivement de 162 et 182 °C pour le PAEK LM et le PEEK. La manifestation mécanique de  $T_{cc}$  est observée ( $\sim 170$  °C) sur le comportement mécanique, où une augmentation brutale du module conservatif se produit après la transition viscoélastique. La manifestation diélectrique de  $T_{cc}$  est également observée comme une relaxation intense lorsque la température est voisine de 160 °C.

La formation de zones cristallines implique une création d'interfaces entre phase amorphe et phase cristalline. La manifestation de ces interfaces est visible au-delà de  $T_\alpha$  au travers du mode de relaxation de type MWS. Le mode MWS du PAEK LM est analogue à celui du PEEK suggérant que les interfaces cristallites–phase amorphe se comportent de manière similaire dans les deux polymères.

Les relaxations basses températures sont observables par analyse mécanique. Le PEEK et le PAEK LM présentent un mode de relaxation  $\beta$ , en dessous de  $T_\alpha$  à la même température. Le mode  $\beta$ , associé à des mobilités locales, est constitué de deux sous modes. La mobilité locale du sous mode  $\beta_1$  (-100 °C) dépend de l'hydratation du matériau. Les interactions des groupements polaires avec l'eau sont confirmées par spectroscopie diélectrique, où les énergies d'activation correspondent à une phase amorphe rigide. Le sous mode  $\beta_2$ , est indépendant de l'état d'hydratation du polymère. Il est associé à la phase cristalline. Sa manifestation à une température plus élevée (-60 °C), suggère une énergie d'activation plus importante pour permettre cette mobilité locale dans les zones cristallines.

## 2. Propriétés physiques de composites PAEK LM / FC avec ensimage non conducteur

### 2.1. Mise en œuvre des composites

#### 2.1.1. Masse volumique de la matrice

La détermination de la masse volumique du PAEK LM est indispensable pour réaliser des composites (fibres et/ou fils d'argent) avec des taux de charge reproductibles. La densité du PAEK LM a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre. Cette technique habituellement utilisée pour déterminer la masse volumique des liquides permet aussi de déterminer celle des solides homogènes. Des pastilles de diamètre 6 mm ont été découpées dans une éprouvette de 0,5 mm d'épaisseur. La détermination de la masse volumique de l'échantillon se fait, à partir de l'équation (30) [131], par la mesure de quatre masses notés de  $m_1$  à  $m_4$  correspondant respectivement à la masse du pycnomètre vide, la masse du pycnomètre avec l'échantillon de PAEK LM, la masse du pycnomètre avec l'échantillon et rempli d'eau, et la masse du pycnomètre rempli d'eau seulement ;

$$\rho_{ech} = \rho_{eau} \times \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \quad (30)$$

La masse volumique du polymère est déterminée par l'intermédiaire de la masse d'un volume d'eau déplacé équivalent à celui de l'échantillon. Les résultats indiquent que le PAEK LM a une densité de  $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ , équivalente à celle d'un PEEK classique.

#### 2.1.2. Mise en œuvre des composites

Les composites PAEK LM / FC ont été réalisés à partir de fibres continues unidirectionnelles et de polymère sous forme de poudre dispersée dans l'éthanol. Le rapport  $\text{masse}_{\text{PAEK LM}}/\text{masse}_{\text{EtOH}}$  est fixé à 1/16. La suspension est ensuite pulvérisée sur la fibre de carbone. Après avoir été séché, le composite obtenu est placé dans la presse à  $360 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 10 min puis une faible pression ( $< 200 \text{ MPa}$ ) est appliquée pendant une courte durée ( $< 1 \text{ min}$ ).

L'ensimage non conducteur base PEI a été déposée sur la fibre selon le protocole indiqué au chapitre 2 (1.3.4.a). Lors de l'imprégnation, le comportement des fibres ensimées est

différent de celui des fibres non ensimées, comparativement, l'épanouissement de la fibre est plus contrôlé pour les fibres ensimées.

Pour les composites PAEK LM-AgNWs / FC, les fils submicroniques ont été dispersés dans l'éthanol avec la poudre de PAEK LM. Le rapport de masse polymère / éthanol est le même que précédemment. La suite du protocole se déroule comme dans le cas de composites PAEK LM / FC. Lors de l'imprégnation, les fils exacerbent l'épanouissement de la mèche de fibres : une quantité de matière plus importante pénètre dans la mèche. De ce fait, les composites chargés de fils submicroniques et renforcés par les fibres de carbone présentent un taux de fibre inférieur aux composites réalisés précédemment. Le taux de fibre est ici d'environ 30 % en masse (24 à 26 % en volume selon la quantité de fils).

### 2.1.3. Observation des composites PAEK LM / FC non ensimées

L'observation des composites PAEK LM / fibres de carbone non ensimées et ensimées a été effectuée par microscopie électronique à balayage après cryo-fracture des échantillons. Les composites PAEK LM / FC, dont les cryofractures sont présentés sur la figure 55, constituent la référence des observations par microscopie.

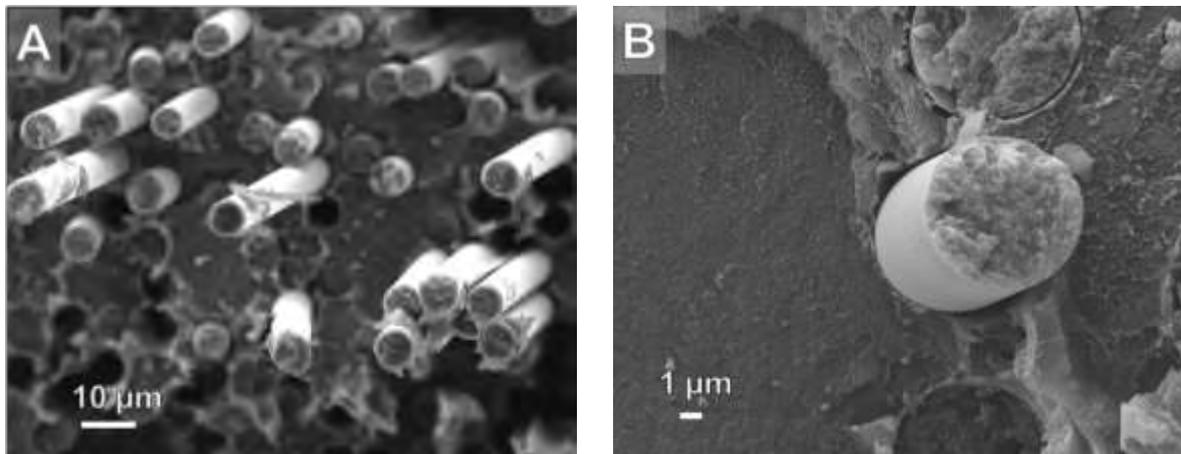


Figure 55 : Cryo-fractures à plusieurs grossissements de composites PAEK LM / FC non ensimées.

La matrice pénètre correctement le faisceau de fibres. Les fibres de carbone visibles sont lisses et un grand nombre d'entre elles sont déchaussées. Aucun ancrage fibre-matrice n'est suggéré par les clichés de microscopie. A des grossissements plus importants (figure 55B) les stries de la fibre de carbone sont visibles ainsi que la présence de vide à l'interface fibre-matrice : il y a délamination.

#### 2.1.4. Observation des composites PAEK LM / FC ensimées

Les composites avec fibres ensimées ont un faciès de rupture différent comme le montre la figure 16. La topologie du profil de rupture présente une rugosité moins importante. Les fibres déchaussées sont moins nombreuses et il n'y a pratiquement pas de vide à l'interface fibre-matrice.

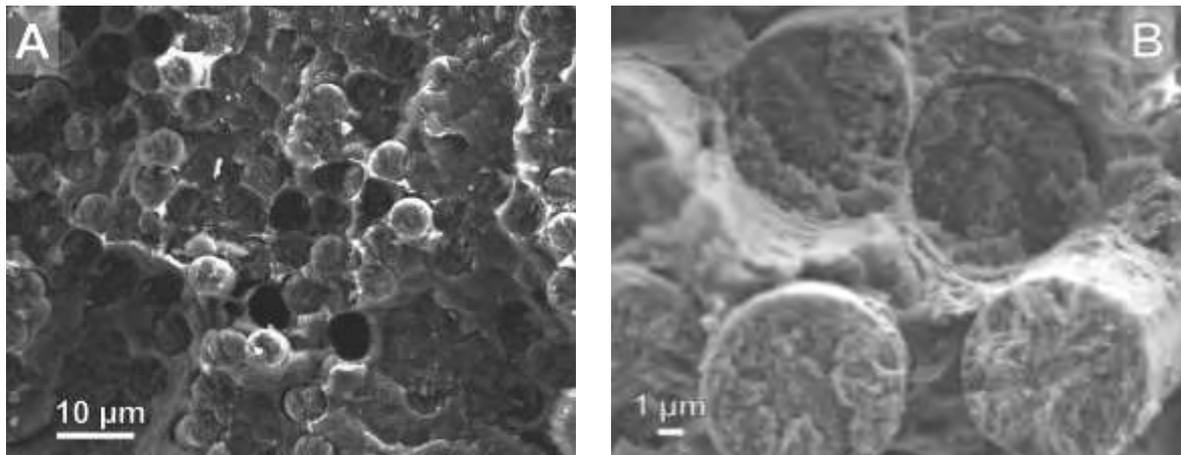


Figure 56 : Cryo-fractures de composites PAEK LM / FC ensimées PEI à différents grossissements.

A fort grossissement (figure 56B), une meilleure continuité fibre-matrice est mise en évidence. Contrairement aux composites PAEK LM / fibres non ensimées, une rugosité est visible à la surface des fibres déchaussées : l'ensimage PEI a entraîné une quantité significative de matrice PAEK LM à la surface de la fibre. L'ensimage a favorisé l'ancrage fibre-matrice créant ainsi une continuité de matière à l'interface.

#### 2.1.5. Observation des composites PAEK LM-AgNWs / FC ensimées

L'état de dispersion des fils submicroniques a été contrôlée par microscopie électronique après mise en œuvre des composites (Figure 18).

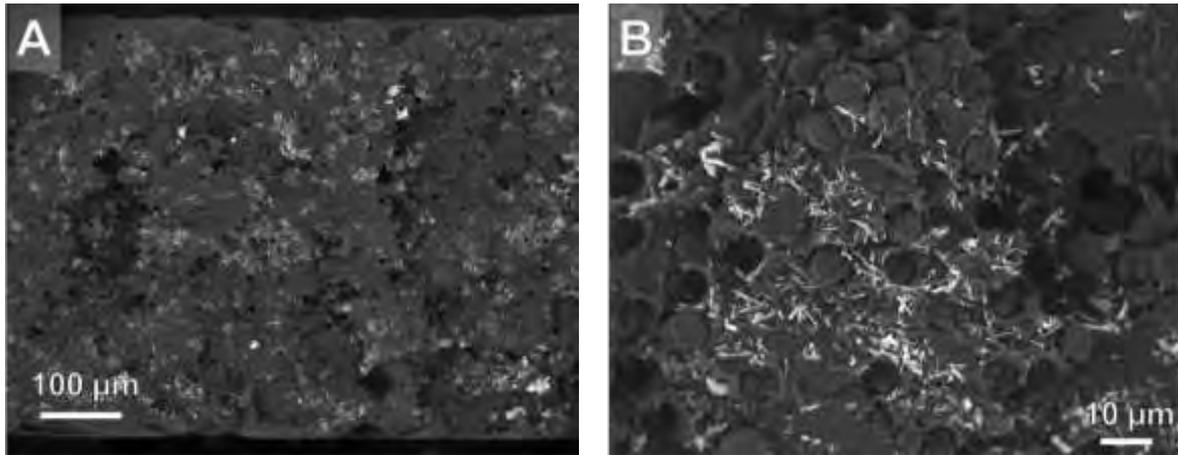


Figure 57 : Cryo-fractures de composites PAEK LM-AgNWs / FC (taux de AgNWs : 3,7 %vol).

Les composites ont été observés pour différents taux de charge. Ils présentent tous une dispersion homogène des fils au travers de l'épaisseur du composite. Quelques agrégats sont visibles notamment au niveau des fibres, mais restent limités. Ces observations valident le procédé d'élaboration des composites PAEK LM-AgNWs / FC.

## 2.2. Comportement mécanique des composites PAEK LM / FC avec ensimage PEI

### 2.2.1. Influence de l'ensimage

Le comportement mécanique des composites avec fibres non ensimées et ensimées a été étudié par analyse mécanique dynamique. Les taux de fibre dans les composites sont de 40 % en masse (soit 33 % en volume). Les modules conservatifs  $G'$  des composites renforcés par les fibres de carbone sont évidemment supérieurs à celui du PAEK LM : l'introduction des fibres de carbone a permis une augmentation du module vitreux depuis 1,6 (PAEK LM) à 4,1 GPa pour les composites avec fibres non ensimées et 5,3 GPa pour ceux avec fibres ensimées. Le module caoutchoutique, est d'environ 1,9 GPa pour les deux types de composites.

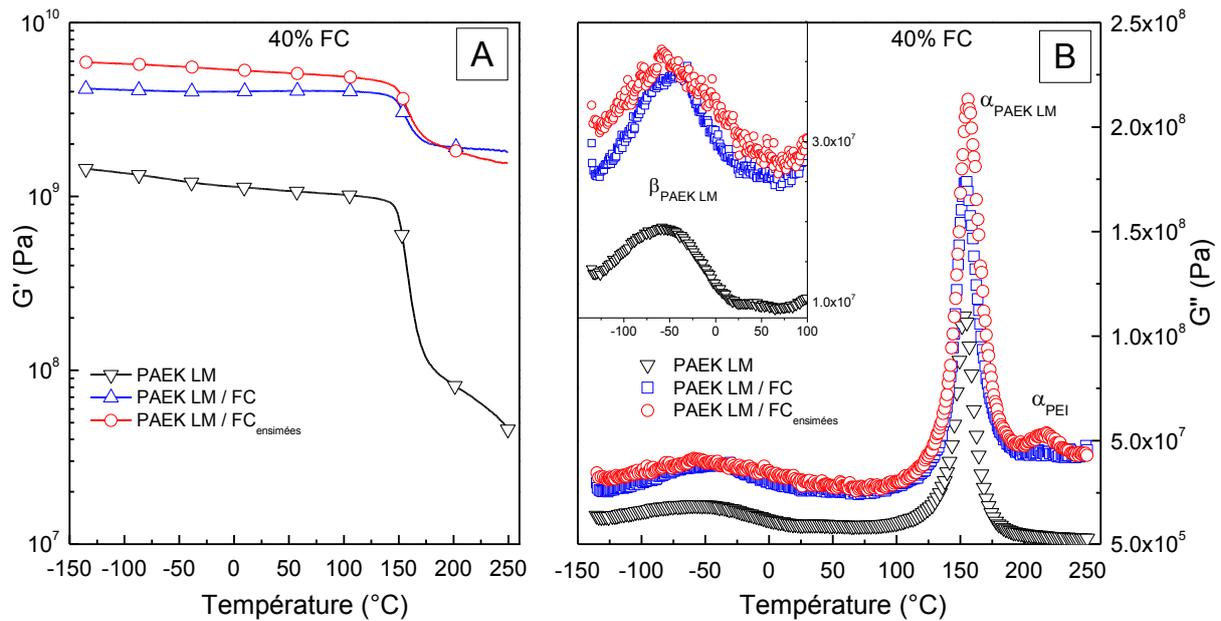


Figure 58 : Module A) conservatif et B) dissipatif du PAEK LM et de composites avec fibres non ensimées et ensimées.

En insert, grossissement du mode  $\beta$ . Le taux de fibre est fixé à 40 % en masse.

La partie dissipative du module de cisaillement des composites est représentée sur la figure 58. La position du mode  $\alpha$  varie peu, quel que soit le composite considéré :  $T_\alpha$  augmente de 154 °C pour le PAEK LM à 156 °C pour les composites renforcés de fibres.

Pour tous les composites, le mode  $\beta$  du PAEK LM est observé à une température  $T_\beta \approx -60$  °C. La présence des fibres ainsi que celle de l'ensimage, ne perturbent pas, à l'échelle locale, la mobilité moléculaire du polymère à l'origine du mode de relaxation basse température du polymère.

Les composites dont les fibres sont ensimées présentent un mode de relaxation supplémentaire en plus du mode  $\beta$  et du mode  $\alpha$ . Ce mode supplémentaire situé à 215 °C, est plus ou moins intense selon les échantillons. Il pourrait correspondre au mode  $\alpha$  du PEI. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé des éprouvettes de PEI et étudié ses relaxations mécaniques. Pour le PEI, la transition viscoélastique associée au mode  $\alpha$  intervient à une température comprise entre 210 et 220 °C. La présence du mode  $\alpha$  du PEI dans les composites confirme cette hypothèse. Le PEI et le PEEK sont miscibles. La  $T_\alpha$  du PEI, visible sur le thermogramme du composite, indique qu'une fraction de PEI "pur" répond au cisaillement. La présence d'ensimage à la surface des fibres de carbone tend à limiter la pénétration de la matrice PAEK LM lors de l'imprégnation : le polymère d'ensimage pourrait donc rester ségrégué dans les zones peu imprégnées *i.e.* au cœur de la mèche.

Les différents modes de relaxation du PEI ont fait l'objet de travaux antérieurs [132]. Le mode de relaxation  $\alpha$  délocalisé à 210 °C a été associé à la manifestation anélastique de la transition vitreuse. Deux modes localisés notés  $\gamma$  ( $T_\gamma \sim -110$  °C) et  $\beta$  ( $T_\beta \sim 50-70$  °C) ont été respectivement attribués à l'oscillation de complexes eau / groupements benzimide, et aux oscillations des groupements benzimide et des cycles aromatiques constitutifs du PEI [132].

Giraud [95] a étudié des composites PEEK / FC avec ensimage PEI : le mode  $\gamma$  du PEI a été observé à basse température ( $-130 < T < -110$  °C). Nous n'avons pas observé le mode  $\gamma$  du PEI dans les composites PEKK LM / FC ensimées car il se manifeste dans la même zone de température que le mode  $\beta$  du PAEK LM.

### 2.2.2. Influence des fils submicroniques

Les fils submicroniques d'argent AgNWs ont été introduits dans la matrice des composites PAEK LM / FC ensimées. Pour cette série de composites, le taux de fibre est de 30% en masse (cf 2.1.2). Dans la gamme d'utilisation des composites, la valeur du module au plateau vitreux pour PAEK LM-AgNws /FC ensimées est de 3,9 GPa : cette valeur est supérieure à celle du composite PAEK LM / FC ensimée, de même taux de fibre (2,4 GPa). Il est intéressant de noter qu'un comportement comparable a été rapporté par Quiroga [8] pour l'étude comparative de composites PEKK-AgNWs / FC et PEKK / FC. Dans tous ces composites, la phase amorphe du PAEK, déjà contrainte par la présence des fibres de carbone, est rigidifiée par les fils submicroniques.

Le module caoutchoutique du PAEK LM-AgNWs / FC ensimées est de 1,8 GPa *i.e.* le triple du module caoutchoutique du PAEK LM / FC ensimées (0,6 GPa). Ce comportement est cohérent avec les résultats rapportés pour les nanocomposites PEKK / AgNWs et PEKK-AgNWs / FC [8]. Une telle augmentation du module caoutchoutique des composites avec fils submicroniques suggère que les fils jouent le rôle de nœuds topologiques dans la matrice au-dessus de sa transition vitreuse.

La partie dissipative du module de cisaillement des composites PAEK LM-AgNWs / FC présente 3 modes relaxations analogues à ceux observés dans les composites PAEK LM / FC ensimées. Dans l'ordre des températures croissantes, les modes  $\beta$  et  $\alpha$  sont attribués à la mobilité, respectivement localisée et délocalisée du PAEK LM, et le mode  $\alpha$  du PEI correspond à la mobilité délocalisée de l'ensimage.

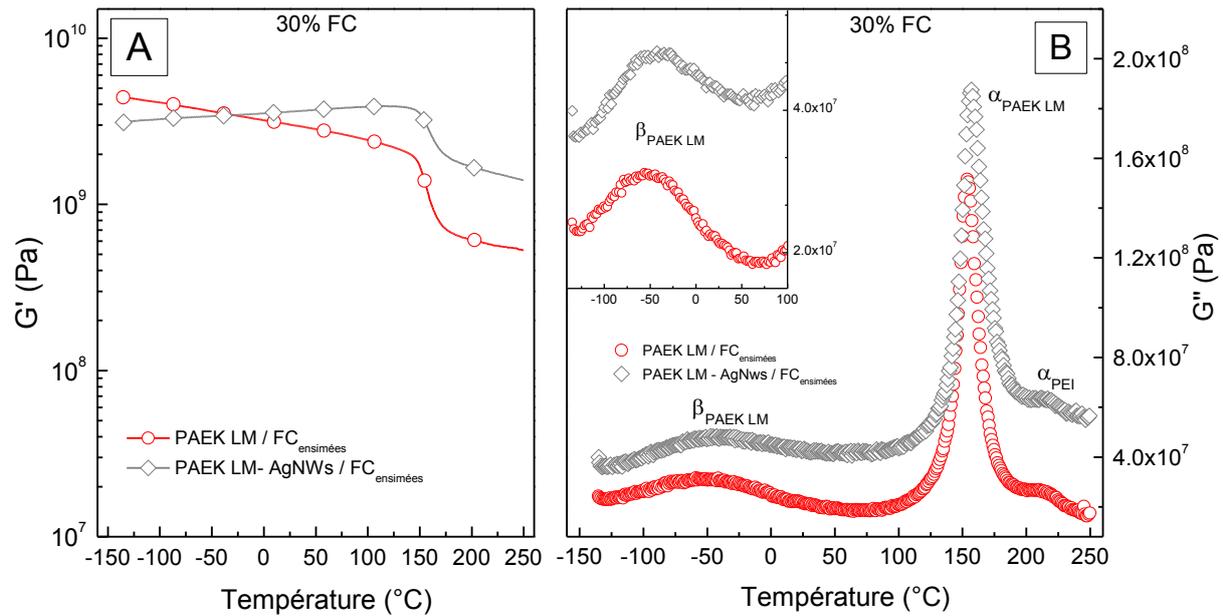


Figure 59 : Influence de la présence des fils submicroniques sur le module A) conservatif et B) dissipatif de composites PAEK LM / FC ensimés. (taux de fils ~ 4 % en volume).

L'introduction des fils d'argent en plus des fibres de carbone, provoque un décalage du mode  $\beta$  du PAEK LM vers les hautes températures. Selon les échantillons la position du mode  $\beta$  varie de -60 à -45  $^{\circ}\text{C}$ . Nous avons remarqué que l'augmentation s'accroît avec le taux de fils. A l'échelle locale, les fils submicroniques provoquent un décalage vers les hautes températures de la mobilité anélastique sans toutefois en réduire l'intensité. Ce résultat permet de prédire une stabilité de la résilience des composites.

Le mode  $\alpha$  des composites PAEK LM-AgNWs/FC et PAEK LM/FC est situé respectivement à 157 et 153  $^{\circ}\text{C}$ . Cette augmentation n'affecte pas l'amplitude de la relaxation : le comportement anélastique du composite est donc préservé.

La position du mode de relaxation  $\alpha$  du PEI n'est pas modifiée par la présence des fils ( $T_{\alpha_{\text{PEI}}} = 216^{\circ}\text{C}$ ) montrant ainsi une persistance de la ségrégation de l'ensimage. Le comportement mécanique des composites PAEK LM-AgNWs/FC montre que la présence simultanée de renforts et de charges conductrices ne perturbe pas le comportement anélastique de la matrice PAEK LM.

## 2.3. Conductivité électrique de composites PAEK LM / FC avec ensimage PEI

### 2.3.1. Influence de l'ensimage

Les composites PAEK LM / FC avec fibres non ensimées présentent une conductivité électrique de  $0,03 \pm 0,02 \text{ S.m}^{-1}$ . Cette valeur de référence est cohérente avec la littérature des composites renforcés de fibres de carbone [133]. Les composites constitués de fibres ensimées par l'ensimage PEI présentent une conductivité du même ordre de grandeur ( $0,07 \pm 0,05 \text{ S.m}^{-1}$ ). La présence d'ensimage ne modifie pas significativement le comportement électrique du polymère renforcé.

### 2.3.2. Influence des fils submicroniques

L'introduction de fils submicroniques à hauteur de 1,5 à 4 % en volume, dans les composites renforcés fibres de carbone, augmente de 2 à 3 décades la conductivité électrique des composites dont la valeur atteint  $10^1$  à  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$  suivant le taux de fils. Les composites chargés en fils à 2,5 % en volume, présentent une conductivité supérieure à  $200 \text{ S.m}^{-1}$ .

Les composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage non conducteur permettent d'atteindre une gamme de conductivité intéressante. Un ensimage conducteur devrait permettre d'optimiser la formulation des composites.

### **3. Propriétés physiques de composites PAEK LM / FC avec ensimage conducteur.**

#### **3.1. Observation des composites.**

Nous présentons d'abord les observations comparatives de microscopie électronique à balayage, en électrons rétrodiffusés, sur des composites PAEK LM /FC ensimées AgNpts et des composites PAEK LM- AgNWs /FC ensimées AgNpts. Cette étude est focalisée sur la localisation des particules d'argent. La mise en œuvre des composites est la même que décrite précédemment (2.1.2). Dans cette section, les composites ont été réalisés à partir de fibres ensimées par l'ensimage conducteur PEI / AgNpts dont le procédé d'élaboration est décrit au chapitre 2, section (1.3.4.b). Le taux de feuillets dans les composites est estimé à 0,15 % en volume ( $\leq 1$  % en masse).

##### *3.1.1. Composites PAEK LM /FC ensimées AgNpts*

Les observations de composites PAEK LM /FC ensimées PEI / AgNpts, reportées figure 60, montrent que les feuillets sont le plus souvent situés au voisinage des fibres de carbone. Ils peuvent également migrer vers zones moins riches en fibres. Nous avons constaté qu'une imprégnation de qualité limite la migration des feuillets. Ce résultat montre le potentiel de l'ensimage conducteur : les feuillets restant au voisinage de l'interface fibre–matrice sont susceptibles de participer à la formation d'un réseau percolant de particules métalliques jusqu'à la fibre carbone.

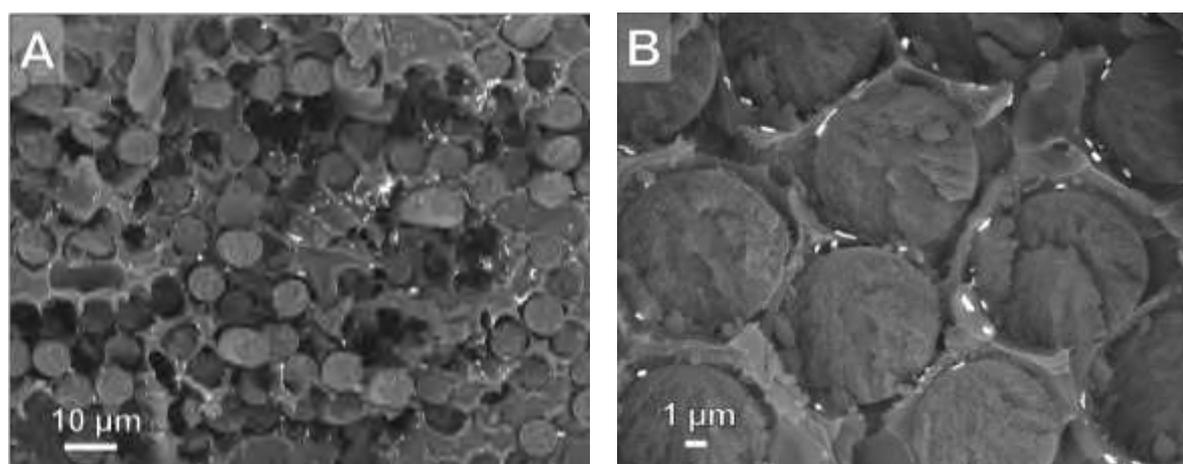


Figure 60 : Cryo-fractures de composites PAEK LM / FC ensimées PEI / AgNpts à différents grossissements. Le taux de charge en argent est estimé à 0,15 % en volume ( $\leq 1$  % en masse).

### 3.1.2. Composites PAEK LM-AgNWs / FC ensimées PEI / AgNpts

Les composites PAEK LM-AgNWs / FC avec ensimage conducteur PEI / AgNpts ont été observés en microscopie électronique avec le même protocole que précédemment (figure 61).

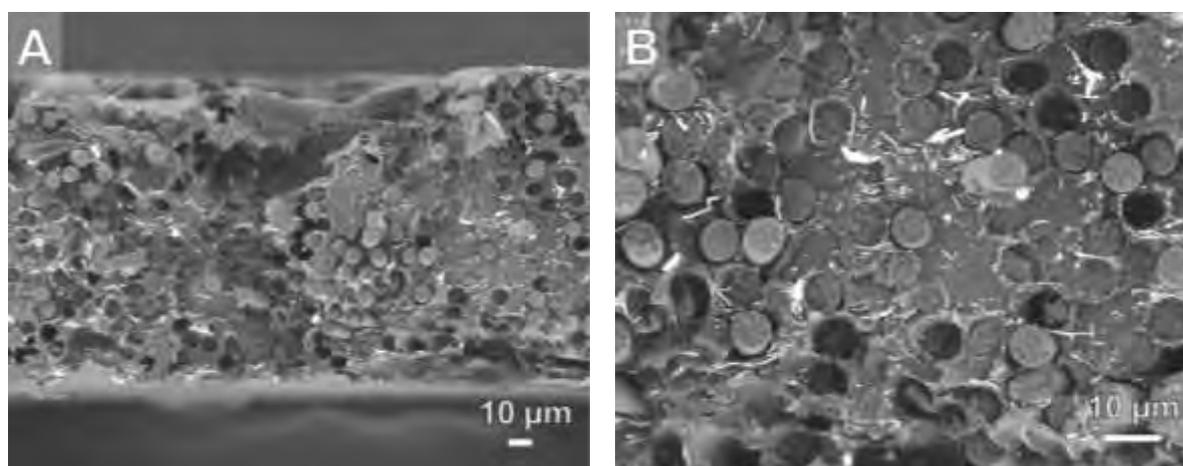


Figure 61 : Cryo-fractures à différents grossissements de composites PAEK LM-AgNWs / FC avec fibres ensimées AgNpts.

Les taux de fils et de feuillets sont respectivement de 1,4 %vol et 0,15 % vol.

Les observations microscopiques des composites PAEK LM-AgNWs / FC ensimées AgNpts sont semblables aux composites PAEK LM-AgNWs / FC ensimées précédemment observés sur la figure 57. En effet, la majorité des charges métalliques proviennent des fils submicroniques. Bien qu'il soit difficile de distinguer les deux types de charges métalliques,

des feuillets sont identifiés au niveau de l'interface fibre–matrice (figure 61b). Quelques agrégats sont visibles mais leur nombre reste limité : l'état de dispersion des composites est globalement satisfaisant.

### 3.2. Comportement mécanique de composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées AgNpts

Les composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées AgNpts ont été analysés par analyse mécanique dynamique. Ces composites présentent un module conservatif supérieur aux composites PAEK LM / FC ensimées (figure 62). Nous avons attribué l'augmentation du module  $G'$  à la présence des fils dans les composites. Il est également important de comparer le module des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage AgNpts avec les composites de même matrice / fibres avec ensimage non conducteur (cf 2.2.2). Les modules sont équivalents quel que soit l'ensimage : les feuillets ne perturbent pas le comportement mécanique à l'état vitreux comme à l'état caoutchoutique.

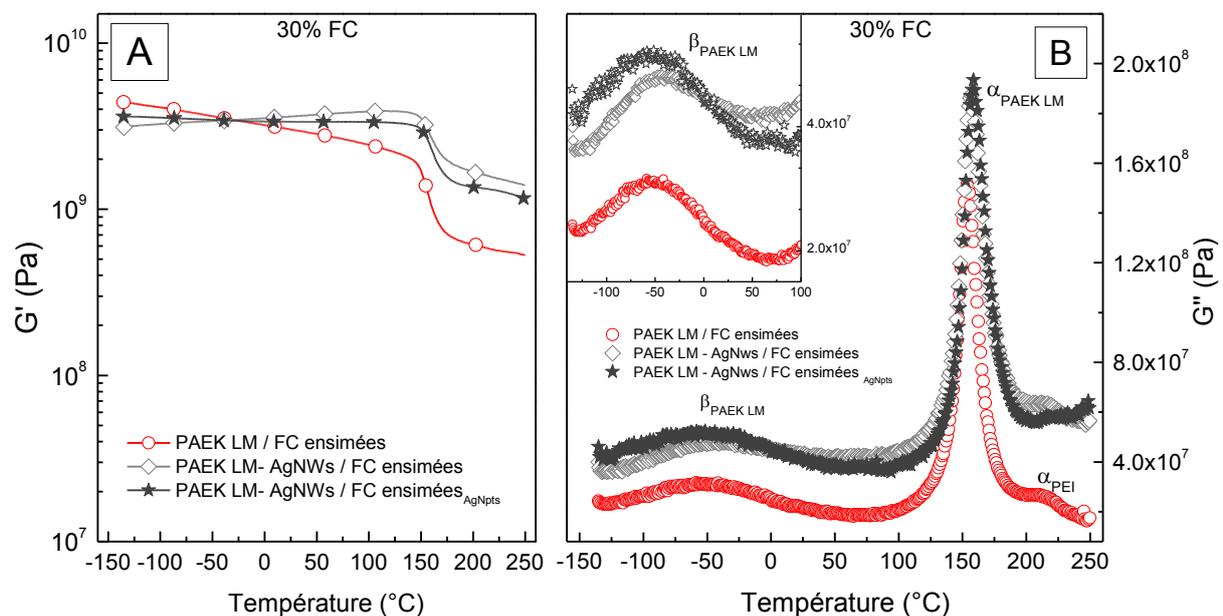


Figure 62 : Modules de cisaillement A) conservatif et B) dissipatif de composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage conducteur. En insert, agrandissement de la relaxation  $\beta$ .

Le maximum du pic associé à la transition viscoélastique  $\alpha$  des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage AgNpts est situé à une température de 157 °C. Les composites de même matrice et fibres avec ensimage non conducteur ont le même mode de relaxation  $\alpha$

(figure 59). Les observations sur la relaxation anélastique  $\alpha$  sont cohérentes avec la chute de module observée.

Les résultats présentés à la figure 62 montrent que l'ensimage conducteur ne perturbe pas les propriétés mécaniques des composites, en présence ou non des fils d'argent. Ces résultats valident le concept de l'ensimage conducteur d'un point de vue mécanique.

### 3.3. Conductivité électrique de composites PAEK LM–AgNWs / FC ensimées AgNpts

La conductivité transverse a été déterminée pour chaque type de composite PAEK LM / FC. L'introduction des fibres de carbone dans la matrice fait passer la conductivité électrique de la matrice PAEK LM de  $10^{-14}$  S.m<sup>-1</sup> à une valeur moyenne de  $0,03 \pm 0,03$  S.m<sup>-1</sup>. Pour les composites PAEK LM / FC avec ensimage non conducteur, la conductivité électrique conserve la même valeur (cf 2.3.1). La conductivité des composites avec fibres ensimées par l'ensimage fonctionnalisé PEI / AgNpts, atteint une valeur de  $0,2 \pm 0,1$  S.m<sup>-1</sup>. L'augmentation est inhérente à la présence d'ensimage conducteur. L'ensimage fonctionnalisé permet de gagner une décade sur le niveau de conductivité des composites.

L'introduction des fils submicroniques ( $\xi = 250$ ) dans la matrice implique une étude du mécanisme de percolation dans le composite. Leur seuil de percolation dans une matrice de la famille des PAEK est de 0,6 % en volume [8,134]. Pour les composites PAEK LM / FC avec ensimage non conducteur, la valeur du seuil de percolation des fils submicroniques [135] augmente à une valeur comprise entre 0,6 et 0,75 % en volume.

Une étude comparative des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage non conducteur et conducteur a été effectuée en se plaçant au seuil de percolation des fils submicroniques. Les composites avec ensimage non conducteur présentent une conductivité moyenne de  $0,3 \pm 0,2$  S.m<sup>-1</sup>. Il est intéressant de noter que la présence des fils submicroniques permet de gagner une décade sur la valeur de la conductivité. Les composites de même nature avec ensimage conducteur ont une conductivité électrique supérieure, mesurée à  $7 \pm 3$  S.m<sup>-1</sup>. L'ensimage conducteur augmente la conductivité des composites d'un facteur 20. Ces observations mettent en évidence la contribution des feuillettes de l'ensimage au mécanisme de percolation. L'association des deux types de particules permet la création d'un réseau percolant pour un taux d'argent inférieur au résultat obtenu avec uniquement des fils submicroniques. La quantité totale d'argent dans les composites reste inférieure à 0,9 % en volume.

Au-delà de 2 % en volume de fils submicroniques, un plateau de conductivité, indépendant du taux d'argent, est observé à  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$ . Malheureusement, à de tel taux de charge, la mise en œuvre devient particulièrement difficile. Ce régime de conduction est donc peu intéressant pour des applications structurales.

Les résultats soulignent que les feuillets de l'ensimage fonctionnalisé restent au voisinage de la fibre de carbone après la mise en œuvre des composites. Ce résultat montre la faisabilité d'un ensimage conducteur. Les procédés d'ensimage et d'imprégnation sont validés, notamment leur adaptabilité et leur robustesse. L'intérêt du concept d'ensimage conducteur est de permettre un gain d'un facteur supérieur à 20 en conductivité électrique sans perturber la mise en œuvre et les propriétés mécaniques du composite.

## **4. Discussion : composites PAEK LM / FC**

### **4.1. Observation des composites**

Les composites PAEK LM / FC avec fibres ensimées présentent une meilleure interface fibre-matrice. L'observation des cryofractures montre que la présence d'ensimage diminue les "vides" aux interfaces fibre-matrice (figure 56). L'ensimage base PEI (non conducteur) permet de compatibiliser les fibres de carbone avec la matrice thermoplastique PAEK LM. Des résultats similaires ont été observés par Giraud [101].

Les composites PAEK LM / FC avec ensimage conducteur ont été mis en œuvre. Il est important de noter que la morphologie des feuillets de l'ensimage n'est pas modifiée. De plus ces feuillets restent majoritairement au niveau de l'interface fibre-matrice (figure 60).

Les observations des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage non conducteur indiquent que les fils sont dispersés de façon homogène dans les composites ; de plus, ils pénètrent le faisceau de fibres (figure 57). Ce point est particulièrement important pour la formation d'un réseau percolant de fils submicroniques dans l'intégralité du volume de l'échantillon. Les composites PAEK LM–AgNws / FC avec ensimage conducteur présentent des profils de rupture similaires : dans ces composites, les fils et les feuillets restent répartis de façon homogène (figure 61).

Les échantillons observés par microscopie présentent peu de vides : l'importance d'une mise en œuvre adaptée aux fibres ensimées d'une part, mais aussi lorsque la matrice est chargée de fils submicroniques d'autre part, est ici mise en évidence.

## 4.2. Comportement mécanique des composites

L'étude du module conservatif des composites met en évidence le rôle de renfort mécanique des fibres de carbone même en cisaillement (figure 58).

Le module vitreux des composites PAEK LM / FC est 4 fois supérieur à celui de la matrice seule. Le module caoutchoutique des composites est plus de 20 fois supérieur à celui de la matrice. Les composites avec fibres ensimées présentent un module conservatif analogue. La transition viscoélastique  $\alpha$  est observée à 156 °C, quelque soit le composite. La présence de l'ensimage ne modifie pas le comportement mécanique des composites.

L'introduction de fils submicroniques d'argent dans les composites PAEK LM / FC provoque une augmentation du module conservatif. Cet effet a été attribué à une rigidification de la phase amorphe du PAEK LM par la présence simultanée des fibres et des fils submicroniques. Ce type de comportement est cohérent avec les résultats de la littérature [8,136]. Il est important de noter que l'intensité de la transition viscoélastique  $\alpha$  n'est pas affectée par la présence des charges et renforts. Les composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage conducteur présentent un comportement analogue aux composites de même nature non ensimés (figure 62). Les différentes charges (fils et feuillets) submicroniques ainsi que les fibres de carbone, ne modifient pas le comportement mécanique de la matrice PAEK LM. Ce point est important pour la réalisation de composites structuraux. Un mode de relaxation supplémentaire est observé à 215 °C pour les composites avec ensimage non conducteur. Il est attribué au mode de relaxation  $\alpha$  du PEI de l'ensimage. Il indique qu'une fraction d'ensimage ségrège.

La position du mode de relaxation localisé  $\beta$  du PAEK LM, n'est pas modifiée par la présence de l'ensimage (figure 58). Celle-ci est légèrement décalée vers une température plus élevée pour les composites avec fils submicroniques (figure 59). Cette augmentation est associée à une diminution de la mobilité moléculaire locale.

### 4.3. Conductivité électrique

Les composites renforcés de fibres de carbone type polyépoxy / fibres de carbone ont une conductivité électrique transverse de l'ordre de  $10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup>. Ils constituent la référence de conductivité électrique des matériaux structuraux en aéronautique.

La présence d'un ensimage conducteur dans les composites de type PAEK LM / FC ensimées AgNpts, augmente le niveau de conductivité jusqu'à une valeur de 0,2 S.m<sup>-1</sup>. Cette valeur correspond à une optimisation de la connectivité entre les fibres de carbone [133] par la création de nouvelles connectivités de type feuillet–fibre ou feuillet–feuillet.

La dispersion de fils submicroniques d'argent augmente la conductivité des composites PEKK / FC jusqu'à 4 décades, soit  $10^2$  S.m<sup>-1</sup> [8]. Les composites PAEK LM–AgNWs / FC de notre étude présentent des conductivités similaires lorsque le taux de fils submicroniques est supérieur à 2 % en volume. Ces niveaux de conductivité confirment la formation d'un réseau percolant de charges métalliques : une connectivité efficace entre les charges conductrices est alors suggérée. La conductivité des composites de notre étude est comparée aux valeurs de la littérature sur la figure 63.

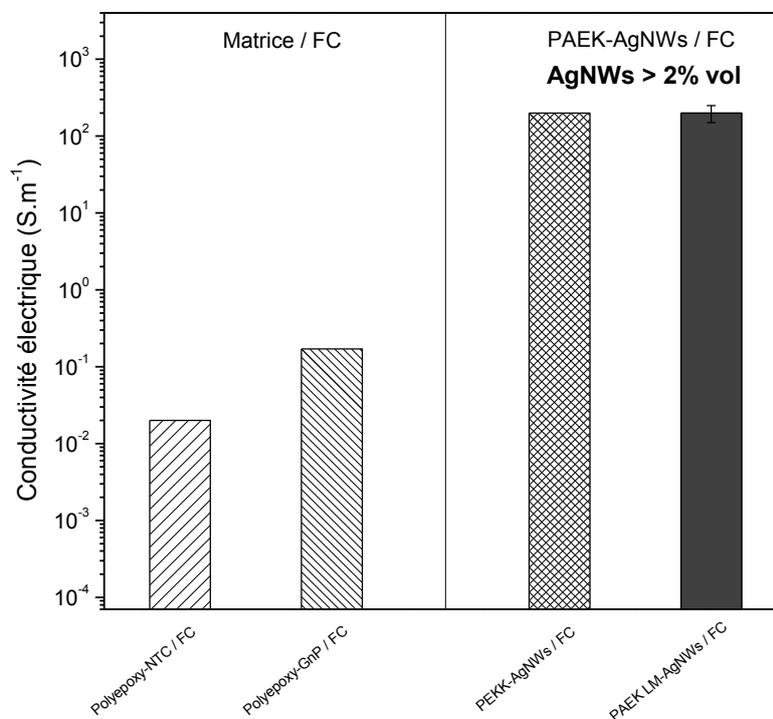


Figure 63 : Conductivité des composites PAEK LM–AgNWs / FC. Le taux de fibre est de 30 % en volume. Polyépoxy–NTC / FC [133], Polyépoxy–Graphène / FC [137], PEKK–AgNWs / FC [8].

Les composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage non conducteur, dont la proportion de fils submicroniques est supérieure à 2 % en volume, sont difficiles à élaborer en raison d'une augmentation de la viscosité du mélange PEEK–AgNWs qui doit imprégner la mèche de fibres de carbone. Il est donc préférable de se placer dans un système plus convivial, où les taux de fils sont inférieurs à 2 % en volume.

Pour la dernière partie de cette étude, le taux volumique d'argent dans les composite est limité à 0,75 % en volume. Dans ces systèmes, la conductivité est de l'ordre de  $0,3 \text{ S.m}^{-1}$ . Les composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage conducteur ont mis en évidence l'efficacité de l'ensimage fonctionnalisé pour l'établissement d'un réseau percolant. Pour une quantité constante de fils, la présence de l'ensimage conducteur conduit à une augmentation de la conductivité électrique de plus d'une décade ( $\sigma \sim 7 \text{ S.m}^{-1}$ ). Ce résultat s'explique par une transition plus abrupte du seuil de percolation, provoquée par la présence des feuillets au voisinage de l'interface fibre–matrice. De nouvelles configurations sont suggérées pour le transport de charges : fil–feuille–fil, fil–feuille–fibre et fil–feuille–feuille.

La quantité totale d'argent reste limitée dans le système. Bien qu'il soit difficile de connaître les proportions exactes en feuillets, il est possible de l'approximer. L'ensimage conducteur représente en moyenne 3 % de la masse de la fibre, soit un volume de 1,3 % (soit seulement 0,4 % du total, pour les feuillets) Dans le composite global, les feuillets de l'ensimage ne représentent qu'une faible fraction, estimée entre 0,05 et 0,15 % du volume des composites PAEK LM / FC.

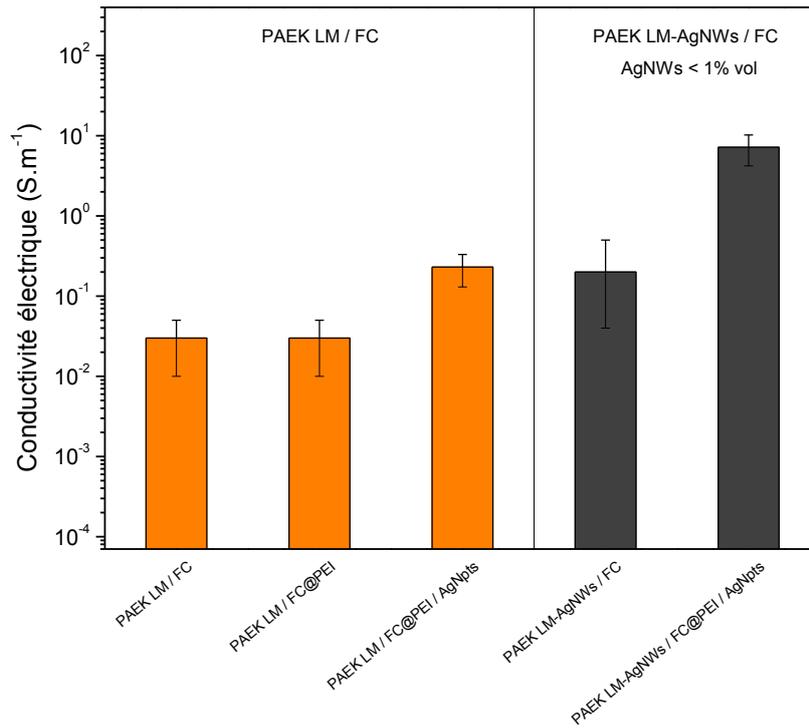


Figure 64 : Conductivité des différents composites renforcés de fibres de carbone chargés de particules conductrices.

L'ensimage conducteur seul, dans un composite PAEK LM / FC, augmente de façon significative la conductivité électrique des composites PAEK LM / FC (cf figure 64). Dans ce cas le mécanisme actif est l'optimisation de la connectivité entre fibres de carbone par l'intermédiaire des feuillets.

Enfin, la localisation des feuillets au voisinage de l'interface fibre-matrice, optimise la conductivité électrique dans l'intégralité du volume du composite. Une synergie entre les fils de la matrice et les feuillets de l'ensimage a été observée. A conductivité électrique constante, l'ensimage conducteur, permet de réduire la quantité de fils à introduire dans le composite, ce qui valide l'intérêt du concept de l'ensimage conducteur.

---

## Conclusion générale

Ce travail de thèse a pour objectif d'optimiser la conductivité électrique des composites structuraux à finalités aéronautique et spatiale. La démarche adoptée consiste à élaborer des composites multi-échelles où différentes entités métalliques favorisent le transport de charges par percolation. La proportion en éléments conducteurs est minimisée pour garder une masse volumique faible et conserver les propriétés mécaniques de la matrice polymère hautes performances. De ce fait, des fils submicroniques d'argent (AgNWs) ont été introduits dans la matrice polymère et des feuillets submicroniques d'argent (AgNpts), mieux adaptés à un environnement bi-dimensionnel, dans l'ensimage. Une nouvelle matrice VICTREX AE™ 250 (PAEK LM), récemment développée par Victrex a été utilisée avec comme renfort des nappes de fibres carbone unidirectionnelles continues (FC).

Les propriétés physiques de la matrice PAEK LM ont été étudiées par différentes techniques d'analyse. Le comportement thermique spécifique du PAEK LM, avec la diminution de la température de fusion et du taux de cristallinité, alors que la température de transition vitreuse reste constante, pourrait s'expliquer par l'existence de défauts configurationnels et/ou conformationnels. Le PAEK LM a montré une sensibilité au traitement par recuit plus importante que le PEEK. Il est intéressant de noter que le comportement thermique du PAEK LM est analogue à celui d'un PEKK, avec un ratio  $T/I$  inférieur à 70 % ce qui est en faveur de l'hypothèse précédente. Les comportements mécanique et électrique du PAEK LM ont révélé une grande analogie avec ceux du PEEK.

L'étude des propriétés mécaniques des composites PAEK LM / FC a montré que l'ensimage n'a pas d'incidence sur les propriétés mécaniques de la matrice thermoplastique. Le module conservatif des composites à l'état vitreux et caoutchoutique est stable ainsi que les modes de relaxations mécaniques des composites. On note simplement un mode de relaxation supplémentaire qui a été attribué à la transition viscoélastique  $\alpha$  du PEI : cet événement traduit la ségrégation d'une fraction de l'ensimage.

La conductivité électrique des composites PAEK LM / FC est liée à l'introduction de la fibre de carbone – électriquement conductrice – dans la matrice. Les niveaux de conductivité atteints sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ , pour un taux de fibres de 40 % en masse. Il est intéressant de noter que la présence de l'ensimage PEI ne modifie pas la valeur de la conductivité électrique des composites. L'introduction de fils submicroniques dans la matrice PAEK LM a

permis d'augmenter la conductivité des composites de 2 à 4 décades en fonction de la proportion de fils. Un plateau à  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$  a été observé pour des fractions volumiques de fils supérieures à 2 %.

L'étude du comportement mécanique des composites PAEK LM–AgNWs / FC montre une augmentation du module conservatif inhérente à la présence des fils. Cet effet est plus marqué pour le module caoutchoutique qui est sensible à une augmentation des enchevêtrements. La température de transition viscoélastique n'augmente que de quelques degrés en présence des fils submicroniques. Lorsqu'ils sont introduits dans en plus des fibres de carbone, un renforcement des propriétés de la matrice est observé sans affecter son comportement viscoélastique.

L'introduction de fils submicroniques dans les composites PAEK LM / FC s'est avérée une démarche efficace pour améliorer la conductivité des composites structuraux tout en conservant leurs performances mécaniques. Cependant, les composites avec une conductivité électrique élevée sont obtenus pour des taux de fils submicroniques qui rendent les conditions d'imprégnation difficiles. Pour pallier cet inconvénient, une optimisation des proportions de fils a été ajustée en réalisant des composites multi-échelles avec ensimage conducteur PEI / AgNpts.

La réalisation d'un ensimage conducteur a, dans un premier temps, nécessité l'élaboration de particules bi-dimensionnelles adaptées à l'environnement 2D de l'ensimage. Pour disposer de feuillets d'argent satisfaisant le cahier des charges, un procédé de cristallogenèse *par étape* a été mis en place. Ce type de cristallogenèse a permis une évolution contrôlée et continue du facteur de forme des feuillets. Chaque étape du procédé d'élaboration a été maîtrisée afin d'obtenir des feuillets de taille et dispersion contrôlées. La morphologie s'acquiert en présence d'un agent de surface, le TSC, qui favorise la croissance latérale des particules d'argent. La présence du TSC s'est avérée indispensable dans les trois étapes de la cristallogenèse. La dimension latérale des feuillets est pilotée principalement par le nombre d'itérations de croissance ainsi que par la concentration en ions argent. Les conditions de cristallogenèse ont généré des feuillets dont la dimension latérale est d'environ  $1,1 \mu\text{m}$ , pour un facteur de forme compris entre 12 et 28. En laboratoire, chaque cristallogenèse peut produire jusqu'à 0,5 g de feuillets.

Préalablement à la dispersion des feuillets dans l'ensimage conducteur, une étude de leur aptitude à la percolation dans une matrice modèle (PVDF) a été menée. Elle a permis de

déterminer les paramètres de percolation expérimentaux associés au facteur de forme et à la morphologie des feuillets. La conductivité électrique des nanocomposites, de différents taux de charge, a mis en évidence le phénomène de percolation électrique en  $z$  pour un taux critique de 5,9 % en volume. Cette valeur est intermédiaire à celles obtenues avec l'argent, pour d'autres morphologies telles que les fils ( $\phi_{c\text{ fils}} = 0,6 \%$ ) et les sphères ( $\phi_{c\text{ sph}} = 11 - 15 \%$ ). Après le seuil de percolation, les nanocomposites PVDF / AgNpts présentent un niveau de conductivité équivalent aux nanocomposites avec particules d'argent de différentes morphologies ( $\sigma \sim 10^2 \text{ S.m}^{-1}$ ). La conductivité élevée des nanocomposites PVDF / AgNpts témoigne d'une dispersion homogène des charges ainsi que d'un bon état de surface des feuillets. Une corrélation satisfaisante a été observée avec le modèle analytique des "cutted-spheres". La conductivité de surface des nanocomposites PVDF / AgNpts suit également une loi de percolation, avec un taux critique de 6,9 % en volume. La conductivité de surface après le seuil de percolation atteint rapidement la valeur de 35 S.□.

L'ensimage conducteur a été réalisé en dispersant des feuillets dans une dispersion de PEI. Le dépôt sur la fibre de carbone a été réalisé par trempage de la mèche de fibres dans le bain d'ensimage. Les modes de relaxation mécanique des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage conducteur sont analogues à ceux des composites de même nature avec ensimage non conducteur. L'insertion des feuillets d'argent dans l'ensimage n'altère pas les performances mécaniques de la matrice polymère.

La conductivité électrique des composites PAEK LM / FC avec ensimage conducteur atteint la valeur de  $0,2 \text{ S.m}^{-1}$ . L'augmentation de la conductivité par rapport aux composites avec ensimage non conducteur est d'une décade. L'ensimage conducteur s'avère une solution intéressante pour optimiser la conductivité des composites sans introduire d'autres éléments métalliques dans les composites de type matrice / fibre avec ensimage conducteur.

L'observation en MEB des composites PAEK LM–AgNWs / FC avec ensimage conducteur a montré que les feuillets se situent à l'interface fibre–matrice. L'analyse de la conductivité électrique a mis en évidence une synergie entre les fils et les feuillets submicro-niques. Cet effet augmente la probabilité de percolation de l'ensemble des particules métalliques du système, pour un taux de fils plus faible par rapport aux composites avec ensimage non conducteur. Le comportement électrique de ces composites a été attribué à l'optimisation de la connectivité globale entre les éléments conducteurs de nature métallique ou carbonée. La fraction volumique totale en argent est inférieure à 1 % en volume pour une conductivité de  $7 \text{ S.m}^{-1}$ .

L'originalité de cette recherche a été de coupler deux approches complémentaires pour optimiser la conductivité transverse des composites à matrice polymère renforcée de fibres de carbone continues, sans perturber leur comportement mécanique. La première a consisté à imprégner la fibre de carbone avec une matrice fonctionnalisée électriquement par les fils submicroniques d'argent. La deuxième solution a favorisé la connectivité entre les fibres de carbone en fonctionnalisant l'ensimage. La présence combinée des fils et des feuillets submicroniques d'argent a mis en évidence une synergie entre les particules conductrices. L'ensimage conducteur abaisse la quantité de fils submicroniques nécessaire pour provoquer la percolation électrique du système. Cette étape d'optimisation des proportions de chaque type de particules conductrices a permis également d'optimiser la masse volumique des composites matrice / fibres de carbone.

A l'avenir, l'utilisation de feuillets submicroniques pour créer une conductivité de surface de revêtements polymères offre des perspectives très prometteuses. Les valeurs de conductivité de surface élevées des feuillets submicroniques d'argent, permettent d'envisager des applications type adhésifs conducteurs. Parallèlement, l'ensimage conducteur peut trouver des applications comme apprêt de fibres organiques pour éviter l'accumulation de charges électrostatiques.

---

## Bibliographie

- [1] S. Peng, J.M. McMahon, G.C. Schatz, S.K. Gray, Y. Sun ; *Reversing the size-dependence of surface plasmon resonances*, **Proceedings of the National Academy of Sciences** Vol.107 (Iss 33), 14530–14534, 2010.
- [2] H. Scher, R. Zallen ; *Critical Density in Percolation Processes*, **The Journal of Chemical Physics** Vol.53 (Iss 9), 3759, 1970.
- [3] D. Untereker, S. Lyu, J. Schley, G. Martinez, L. Lohstreter ; *Maximum conductivity of packed nanoparticles and their polymer composites*, **ACS Applied Materials and Interfaces** Vol.1 (Iss 1), 97–101, 2009.
- [4] Y.P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, E. V. Lebedev ; *Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders*, **European Polymer Journal** Vol.38 (Iss 9), 1887–1897, 2002.
- [5] A. Lonjon ; *Nanocomposite Conducteur polymère/nanofils métalliques : Elaboration et analyse des propriétés physiques*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2010.
- [6] A.B.V.K. Kumar, J. Jiang, C.W. Bae, D.M. Seo, L. Piao, S.H. Kim ; *Silver nanowire/polyaniline composite transparent electrode with improved surface properties*, **Materials Research Bulletin** Vol.57, 52–57, 2014.
- [7] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne ; *Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites: Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires*, **Journal of Non-Crystalline Solids** Vol.358 (Iss 23), 3074–3078, 2012.
- [8] L.Q. Cortes ; *Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK / Fibres de carbone / Fils submicroniques d'argent : de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2016.
- [9] D. Lu, Q.K. Tong, C.P. Wong ; *A study of lubricants on silver flakes for microelectronics conductive adhesives*, **IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies** Vol.22 (Iss 3), 365–371, 1999.
- [10] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S.E. Skrabalak ; *Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics ?*, **Angewandte Chemie (International ed. in English)** Vol.48 (Iss 1), 60–103, 2009.
- [11] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, C.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia ; *Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications*, **Chemical reviews** Vol.111 (Iss 6), 3669–3712, 2011.
- [12] R. Jin, Y. Cao, C.A. Mirkin, K.L. Kelly, G.C. Schatz, J.G. Zheng ; *Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms*, **Science (New York, N.Y.)** Vol.294 (Iss 5548), 1901–1903, 2001.
- [13] Y. Sun ; *Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering*, **Chemical Society reviews** Vol.42 (Iss 7), 2497–2511, 2013.
- [14] X. Xia, J. Zeng, Q. Zhang, C.H. Moran, Y. Xia ; *Recent Developments in Shape-Controlled Synthesis of Silver Nanocrystals*, **The journal of physical chemistry. C, Nanomaterials and interfaces** Vol.116 (Iss 41), 21647–21656, 2012.

- [15] L.Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne ; *High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties*, **Journal of Non-Crystalline Solids** Vol.391, 106–111, 2014.
- [16] A. Le Beulze, E. Duguet, S. Mornet, J. Majimel, M. Tréguer-Delapierre, S. Ravaine, I. Florea, O. Ersen ; *New insights into the side-face structure, growth aspects, and reactivity of Ag nanoprisms*, **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids** Vol.30 (Iss 5), 1424–1434, 2014.
- [17] Q. Zhang, N. Li, J. Goebel, Z. Lu, Y. Yin ; *A systematic study of the synthesis of silver nanoplates: is citrate a 'magic' reagent?*, **Journal of the American Chemical Society** Vol.133 (Iss 46), 18931–18939, 2011.
- [18] B.-H. Kim, J.-H. Oh, S.H. Han, Y.-J. Yun, J.-S. Lee ; *Combinatorial Polymer Library Approach for the Synthesis of Silver Nanoplates*, **Chemistry of Materials** Vol.24 (Iss 22), 4424–4433, 2012.
- [19] J. Zeng, S. Roberts, Y. Xia ; *Nanocrystal-based time-temperature indicators*, **Chemistry - A European Journal** Vol.16 (Iss 42), 12559–12563, 2010.
- [20] J. Zeng, X. Xia, M. Rycenga, P. Henneghan, Q. Li, Y. Xia ; *Successive deposition of silver on silver nanoplates: lateral versus vertical growth*, **Angewandte Chemie (International ed. in English)** Vol.50 (Iss 1), 244–249, 2011.
- [21] M. Tsuji, S. Gomi, Y. Maeda, M. Matsunaga, S. Hikino, K. Uto, T. Tsuji, H. Kawazumi ; *Rapid transformation from spherical nanoparticles, nanorods, cubes, or bipyramids to triangular prisms of silver with PVP, citrate, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*, **Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids** Vol.28 (Iss 24), 8845–8861, 2012.
- [22] N. Li, Q. Zhang, S. Quinlivan, J. Goebel, Y. Gan, Y. Yin ; *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-aided seed-mediated synthesis of silver nanoplates with improved yield and efficiency*, **Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry** Vol.13 (Iss 10), 2526–2530, 2012.
- [23] S. Nootchanat, C. Thammacharoen, B. Lohwongwatana, S. Ekgasit ; *Formation of large H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-reduced gold nanosheets via starch-induced two-dimensional oriented attachment*, **RSC Advances** Vol.3 (Iss 11), 3707–3716, 2013.
- [24] T. Parnklang, B. Lamlua, H. Gatemala, C. Thammacharoen, S. Kuimalee, B. Lohwongwatana, S. Ekgasit ; *Shape transformation of silver nanospheres to silver nanoplates induced by redox reaction of hydrogen peroxide*, **Materials Chemistry and Physics** Vol.153, 127–134, 2015.
- [25] D.M. Ledwith, A.M. Whelan, J.M. Kelly ; *A rapid, straight-forward method for controlling the morphology of stable silver nanoparticles*, **Journal of Materials Chemistry** Vol.17 (Iss 23), 2459–2464, 2007.
- [26] T. Parnklang, C. Lertvachirapaiboon, P. Pienpinijtham, K. Wongravee, C. Thammacharoen, S. Ekgasit ; *H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-triggered shape transformation of silver nanospheres to nanoprisms with controllable longitudinal LSPR wavelengths*, **RSC Advances** Vol.3 (Iss 31), 12886–12894, 2013.
- [27] Y. Xiong, I. Washio, J. Chen, H. Cai, Z.-Y. Li, Y. Xia ; *Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions*, **Langmuir** Vol.22 (Iss 20), 8563–8570, 2006.

- [28] M.H. Kim, S.K. Kwak, S.H. Im, J.-B. Lee, K.-Y. Choi, D.-J. Byun ; *Maneuvering the growth of silver nanoplates: use of halide ions to promote vertical growth*, **Journal of Materials Chemistry C** Vol.2 (Iss 30), 6165–6170, 2014.
- [29] G.S. Métraux, C.A. Mirkin ; *Rapid Thermal Synthesis of Silver Nanoprisms with Chemically Tailorable Thickness*, **Advanced Materials** Vol.17 (Iss 4), 412–415, 2005.
- [30] G.-H. Lim, I. Han, T. Yu, B. Lim ; *Aqueous-phase synthesis of silver nanoplates: Enhancing lateral growth via a heat-up process*, **Chemical Physics Letters** Vol.568–569, 135–139, 2013.
- [31] H. Chen, F. Simon, A. Eychmüller ; *Large-Scale Synthesis of Micrometer-Sized Silver Nanosheets*, **The Journal of Physical Chemistry C** Vol.114 (Iss 10), 4495–4501, 2010.
- [32] J. Song, Y. Chu, Y. Liu, L. Li, W. Sun ; *Room-temperature controllable fabrication of silver nanoplates reduced by aniline*, **Chemical communications** (Iss 10), 1223–1225, 2008.
- [33] X. Zou, E. Ying, H. Chen, S. Dong ; *An approach for synthesizing nanometer- to micrometer-sized silver nanoplates*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** Vol.303 (Iss 3), 226–234, 2007.
- [34] X. Liu, L. Li, Y. Yang, Y. Yin, C. Gao ; *One-step growth of triangular silver nanoplates with predictable sizes on a large scale*, **Nanoscale** Vol.6 (Iss 9), 4513–4516, 2014.
- [35] R. Jin, Y.C. Cao, E. Hao, G.S. Métraux, G.C. Schatz, C.A. Mirkin ; *Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation*, **Nature** Vol.425 (Iss 6957), 487–490, 2003.
- [36] C. Xue, C. a Mirkin ; *pH-switchable silver nanoprism growth pathways*, **Angewandte Chemie (International ed. in English)** Vol.46 (Iss 12), 2036–2038, 2007.
- [37] B. Tang, S. Xu, X. Hou, J. Li, L. Sun, W. Xu, X. Wang ; *Shape evolution of silver nanoplates through heating and photoinduction.*, **ACS applied materials & interfaces** Vol.5 (Iss 3), 646–53, 2013.
- [38] E.A. Vishnyakova, S. V. Saikova, R.B. Nikolaeva, Y.L. Mikhlin ; *Synthesis of anisotropic silver nanoparticles and investigation of their sensory properties*, **Russian Journal of Inorganic Chemistry** Vol.57 (Iss 2), 152–159, 2012.
- [39] M. Tsuji, Y. Nishizawa, K. Matsumoto, N. Miyamae, T. Tsuji, X. Zhang ; *Rapid synthesis of silver nanostructures by using microwave-polyol method with the assistance of Pt seeds and polyvinylpyrrolidone*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** Vol.293 (Iss 1–3), 185–194, 2007.
- [40] J. Zeng, J. Tao, W. Li, J. Grant, P. Wang, Y. Zhu, Y. Xia ; *A mechanistic study on the formation of silver nanoplates in the presence of silver seeds and citric acid or citrate ions*, **Chemistry, an Asian journal** Vol.6 (Iss 2), 376–379, 2011.
- [41] Q. Zhang, Y. Hu, S. Guo, J. Goebel, Y. Yin ; *Seeded Growth of Uniform Ag Nanoplates with High Aspect Ratio and Widely Tunable Surface Plasmon Bands*, **Nano Letters** Vol.10 (Iss 12), 5037–5042, 2010.
- [42] J. Zhang, J. Liu, Z. Xie, D. Qin ; *HAuCl<sub>4</sub>: A Dual Agent for Studying the Chloride-Assisted Vertical Growth of Citrate-Free Ag Nanoplates with Au Serving as a Marker*, **Langmuir** Vol.30 (Iss 111), 15520–15530, 2014.
- [43] H. Murayama, N. Hashimoto, H. Tanaka ; *Ag triangular nanoplates synthesized by photo-induced reduction: Structure analysis and stability*, **Chemical Physics Letters** Vol.482 (Iss 4–6), 291–295, 2009.

- [44] X. He, X. Zhao ; *Solvothermal synthesis and formation mechanism of chain-like triangular silver nanoplate assemblies: Application to metal-enhanced fluorescence (MEF)*, **Applied Surface Science** Vol.255 (Iss 16), 7361–7368, 2009.
- [45] D. Chen, X. Zhu, G. Zhu, X. Qiao, J. Chen ; *Facile fabrication of silver nanoplates via a solvothermal method*, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** Vol.23 (Iss 2), 625–630, 2011.
- [46] X. Luo, Y. Chen, D. Yang, Z. Li, Y. Han ; *Morphology control of silver nano-crystals through a polyol synthesis*, **Solid State Sciences** Vol.13 (Iss 9), 1719–1723, 2011.
- [47] A. Celzard ; *Contribution à l'étude du phénomène de percolation dans des matériaux composites à propriétés anisotropes*, Thèse de l'Université Henri Poincaré, 1995.
- [48] D. Stauffer ; *Introduction to Percolation Theory*, **Taylor & Francis Ltd**, 1985.
- [49] I. Balberg, C.H. Anderson, S. Alexander, N. Wagner ; *Excluded volume and its relation to the onset of percolation*, **Physical Review B** Vol.30 (Iss 7), 3933–3943, 1984.
- [50] I. Balberg, N. Binenbaum ; *Percolation Thresholds in the Three-Dimensional Sticks System*, **Physical Review Letters** Vol.52 (Iss 17), 1465–1468, 1984.
- [51] I. Balberg, N. Binenbaum, C.H. Anderson ; *Critical behavior of the two-dimensional sticks system*, **Physical Review Letters** Vol.51 (Iss 18), 1605–1608, 1983.
- [52] G.C. Psarras ; *Charge transport properties in carbon black/polymer composites*, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics** Vol.45 (Iss 18), 2535–2545, 2007.
- [53] A. Dufresne ; *Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources*, **Journal of Nanoscience and Nanotechnology** Vol.6 (Iss 6), 322–330, 2006.
- [54] V. Favier, R. Dendievel, G. Canova, J.Y. Cavaille, P. Gilormini ; *Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: Case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers*, **Acta Materialia** Vol.45 (Iss 4), 1557–1565, 1997.
- [55] S. Kale, F.A. Sabet, I. Jasiuk, M. Ostojca-Starzewski ; *Tunneling-percolation behavior of polydisperse prolate and oblate ellipsoids*, **Journal of Applied Physics** Vol.118 (Iss 15), 154306.1-154306.5, 2015.
- [56] E. Charlaix ; *Percolation threshold of a random array of discs: a numerical simulation*, **Journal of Physics A: Mathematical and General** Vol.19 (Iss 9), L533–L536, 1986.
- [57] D. Frenkel ; *Invited Lecture. Columnar ordering as an excluded-volume effect*, **Liquid Crystals** Vol.5 (Iss 3), 929–940, 1989.
- [58] M. Mathew, T. Schilling, M. Oettel ; *Connectivity percolation in suspensions of hard platelets*, **Physical Review E** Vol.85 (Iss 6), 061407.1-061407.7, 2012.
- [59] A. Lonjon, L. Laffont, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne ; *New Highly Conductive Nickel Nanowire-Filled P(VDF-TrFE) Copolymer Nanocomposites: Elaboration and Structural Study*, **The Journal of Physical Chemistry C** Vol.113 (Iss 28), 12002–12006, 2009.
- [60] D. Carponcin, E. Dantras, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues, C. Lacabanne ; *Evolution of dispersion of carbon nanotubes in Polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity*, **Composites Science and Technology** Vol.72 (Iss 4), 515–520, 2012.

- [61] C. Wu, X. Huang, G. Wang, L. Lv, G. Chen, G. Li, P. Jiang ; *Highly conductive nanocomposites with three-dimensional, compactly interconnected graphene networks via a self-assembly process*, **Advanced Functional Materials** Vol.23, 506–513, 2013.
- [62] J. Bouchard, A. Cayla, E. Devaux, C. Campagne ; *Electrical and thermal conductivities of multiwalled carbon nanotubes-reinforced high performance polymer nanocomposites*, **Composites Science and Technology** Vol.86, 177–184, 2013.
- [63] M. Connor, S. Roy, T. Ezquerra, F. Baltá Calleja ; *Broadband ac conductivity of conductor-polymer composites*, **Physical Review B** Vol.57 (Iss 4), 2286–2294, 1998.
- [64] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff ; *Graphene-based composite materials*, **Nature** Vol.442 (Iss 7100), 282–286, 2006.
- [65] J.C. Huang ; *Carbon black filled conducting polymers and polymer blends*, **Advances in Polymer Technology** Vol.21 (Iss 4), 299–313, 2002.
- [66] K.T. Chung ; *Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites*, **Journal of Applied Physics** Vol.53 (Iss 10), 6867–6879, 1982.
- [67] F. Tan, X. Qiao, J. Chen, H. Wang ; *Effects of coupling agents on the properties of epoxy-based electrically conductive adhesives*, **International Journal of Adhesion and Adhesives** Vol.26 (Iss 6), 406–413, 2006.
- [68] F. He, S. Lau, H.L. Chan, J. Fan ; *High dielectric permittivity and low percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates*, **Advanced Materials** Vol.21 (Iss 6), 710–715, 2009.
- [69] L. Yang, S. Zhang, Z. Chen, Y. Guo, J. Luan, Z. Geng, G. Wang ; *Design and preparation of graphene/poly(ether ether ketone) composites with excellent electrical conductivity*, **Journal of Materials Science** Vol.49 (Iss 5), 2372–2382, 2013.
- [70] X. Peng, F. Tan, W. Wang, X. Qiu, F. Sun, X. Qiao, J. Chen ; *Conductivity improvement of silver flakes filled electrical conductive adhesives via introducing silver-graphene nanocomposites*, **Journal of Materials Science: Materials in Electronics** Vol.25 (Iss 3), 1149–1155, 2014.
- [71] T. Araki, M. Nogi, K. Suganuma, M. Kogure, O. Kirihara ; *Printable and stretchable conductive wirings comprising silver flakes and elastomers*, **IEEE Electron Device Letters** Vol.32 (Iss 10), 1424–1426, 2011.
- [72] C. Li, X. Gong, L. Tang, K. Zhang, J. Luo, L. Ling, J. Pu, T. Li, M. Li, Y. Yao ; *Electrical property enhancement of electrically conductive adhesives through Ag-coated-Cu surface treatment by terephthalaldehyde and iodine*, **J. Mater. Chem. C** Vol.3 (Iss 24), 6178–6184, 2015.
- [73] N. Xiong, Z. Li, H. Xie, Y. Zhao, M. Li, Y. Wang, J. Li ; *Synthesis and electrical properties of silver nanoplates for electronic applications*, **Materials Science-Poland** Vol.33 (Iss 2), 1076–1081, 2015.
- [74] P. Van Durmen ; *Etude de l'influence de la dispersion de nanotubes de carbone sur les propriétés électriques de composites à matrice PEEK*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2014.

- [75] J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle ; *Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites*, **Polymer** Vol.44, 5893–5899, 2003.
- [76] J. Bouchard, A. Cayla, V. Lutz, C. Campagne, E. Devaux ; *Electrical and mechanical properties of phenoxy/multiwalled carbon nanotubes multifilament yarn processed by melt spinning*, **Textile Research Journal** Vol.82 (Iss 20), 2106–2115, 2012.
- [77] T.H.L. Nguyen, L. Quiroga Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne ; *High conductive Ag nanowire–polyimide composites: Charge transport mechanism in thermoplastic thermostable materials*, **Journal of Non-Crystalline Solids** Vol.385, 34–39, 2014.
- [78] L.T.H. Nguyen ; *Elaboration de composites polymère ferroélectrique/fils submicroniques ferromagnétiques : Analyse des propriétés magnétoélectrique*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2014.
- [79] H.P. Wu, J.F. Liu, X.J. Wu, M.Y. Ge, Y.W. Wang, G.Q. Zhang, J.Z. Jiang ; *High conductivity of isotropic conductive adhesives filled with silver nanowires*, **International Journal of Adhesion and Adhesives** Vol.26 (Iss 8), 617–621, 2006.
- [80] I. Moreno, N. Navascues, M. Arruebo, S. Irusta, J. Santamaria ; *Facile preparation of transparent and conductive polymer films based on silver nanowire/polycarbonate nanocomposites*, **Nanotechnology** Vol.24 (Iss 27), 275603.1-275603.11, 2013.
- [81] S. Barrau, P. Demont, A. Peigney, C. Laurent, C. Lacabanne ; *DC and AC conductivity of carbon nanotubes-polyepoxy composites*, **Macromolecules** Vol.36, 5187–5194, 2003.
- [82] G.C. Psarras ; *Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites*, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** Vol.37 (Iss 10), 1545–1553, 2006.
- [83] X. He, R. He, A. Liu, X. Chen, Z. Zhao, S. Feng, N. Chen, M. Zhang ; *A highly conductive, flexible, transparent composite electrode based on the lamination of silver nanowires and polyvinyl alcohol*, **Journal of Materials Chemistry C**: Vol.2 (Iss 45), 9737–9745, 2014.
- [84] S. De, P.E. Lyons, S. Sorel, E.M. Doherty, P.J. King, W.J. Blau, P.N. Nirmalraj, J.J. Boland, V. Scardaci, J. Joimel, J.N. Coleman ; *Transparent, Flexible, and Highly Conductive Thin Films Based on Polymer - Nanotube Composites*, **Acs Nano** Vol.3 (Iss 3), 714–720, 2009.
- [85] D.J. Yun, H. Ra, S.W. Rhee ; *Concentration effect of multiwalled carbon nanotube and poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) polymerized with poly(4-styrenesulfonate) conjugated film on the catalytic activity for counter electrode in dye sensitized solar cells*, **Renewable Energy** Vol.50, 692–700, 2013.
- [86] M. Wan, M. Li, J. Li, Z. Liu ; *Transparent and conducting coatings of polyaniline composites*, **Thin Solid Films** Vol.259, 188–193, 1995.
- [87] D.J. Kang, K. Pal, D.S. Bang, J.K. Kim ; *Synergistic effect on crystalline structure of polyvinylidene fluoride nanocomposites with multiwalled carbon nanotube loading by a twin screw extruder*, **Journal of Applied Polymer Science** Vol.121, 226–233, 2011.
- [88] F. Zhang, M.P. Srinivasan ; *Cross-linked polyimide–polythiophene composite films with reduced surface resistivities*, **Thin Solid Films** Vol.479 (Iss 1–2), 95–102, 2005.
- [89] Y.S. Kim, M.H. Chang, E.J. Lee, D.W. Ihm, J.Y. Kim ; *Improved electrical conductivity of PEDOT-based electrode films hybridized with silver nanowires*, **Synthetic Metals** Vol.195, 69–74, 2014.

- [90] Y. Il Song, C.-M. Yang, D.Y. Kim, H. Kanoh, K. Kaneko ; *Flexible transparent conducting single-wall carbon nanotube film with network bridging method*, **Journal of colloid and interface science** Vol.318 (Iss 2), 365–371, 2008.
- [91] J.H. Qiu, K. Uchiya, L. Lin, X.L. Wu, Y. Zhao ; *Surface Electrical Resistances Properties of CNF/PC Nano-Composite Processing by Injection Molding*, **Advanced Materials Research** Vol.339, 367–370, 2011.
- [92] S. Hirano, A. Kishimoto ; *Matrix-dependent percolation and resistivity versus temperature behaviors of conducting composite thin films*, **Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters** Vol.37 (Iss 10 A), 1190–1192, 1998.
- [93] V. Bocharova, A. Kiriy, U. Oertel, M. Stamm, F. Stoffelbach, R. Jérôme, C. Detrembleur ; *Ultrathin transparent conductive films of polymer-modified multiwalled carbon nanotubes*, **The journal of physical chemistry. B** Vol.110, 14640–14644, 2006.
- [94] T.R. Pozegic, I. Hamerton, J.V. Anguita, W. Tang, P. Ballocci, P. Jenkins, S.R.P. Silva ; *Low temperature growth of carbon nanotubes on carbon fibre to create a highly networked fuzzy fibre reinforced composite with superior electrical conductivity*, **Carbon** Vol.74, 319–328, 2014.
- [95] I. Giraud ; *Elaboration d'ensimages thermoplastiques thermostables : Influence sur le comportement mécanique des composites PEEK / Fibres de carbone*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2011.
- [96] H.-M. Ren, Y. Guo, S.-Y. Huang, K. Zhang, M.M.F. Yuen, X.-Z. Fu, S. Yu, R. Sun, C.-P. Wong ; *One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics*, **ACS Applied Materials & Interfaces** Vol.7 (Iss 24), 13685–13692, 2015.
- [97] D. Kemmish ; *Update on the Technology and Applications of Polyaryletherketones*, 2010.
- [98] J. Gerard ; *Characterization and role of an elastomeric interphase on carbon fibers reinforcing an epoxy matrix*, **Polymer Engineering and Science** Vol.28 (Iss 9), 568–577, 1988.
- [99] P. Perret, J.. Gerard, B. Chabert ; *A new method to study the fiber-matrix interface in unidirectional composite materials: Application for carbon fiber-epoxy composites*, **Polymer Testing** Vol.7 (Iss 6), 405–418, 1987.
- [100] H.-L. Chen, J.-W. You, R. Porter ; *Intermolecular interaction and conformation in poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends — An infrared spectroscopic investigation*, **Journal of Polymer Research** Vol.3 (Iss 3), 151–158, 1996.
- [101] I. Giraud, S. Franceschi, E. Perez, C. Lacabanne, E. Dantras ; *Influence of new thermoplastic sizing agents on the mechanical behavior of poly(ether ketone ketone)/carbon fiber composites*, **Journal of Applied Polymer Science** Vol.132 (Iss 38), 42550.1-42550.5, 2015.
- [102] A. Malho Rodrigues, A.M. Rodrigues ; *Préparation de dispersions aqueuses d'ensimage thermoplastique à usage aéronautique et spatial*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, (Iss Université de Toulouse), 2015.
- [103] V.K.N. Gupta, A. Mehra, R. Thakkar ; *Worm-like micelles as templates: Formation of anisotropic silver halide nanoparticles*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** Vol.393, 73–80, 2012.

- [104] R. Usman, Y. Yokogawa, A. Mihata, J. Kurawaki ; *Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Using a Novel Benzenethiol Derivative: Addition Effect of Cationic Surfactants*, **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology** Vol.13 (Iss 0), 440–444, 2015.
- [105] G. da C. Vasconcelos, R.L. Mazur, B. Ribeiro, E.C. Botelho, M.L. Costa ; *Evaluation of decomposition kinetics of poly (ether-ether-ketone) by thermogravimetric analysis*, **Materials Research** Vol.17 (Iss 1), 227–235, 2014.
- [106] Y. Lee, R.S. Porter ; *Double-melting behavior of poly(ether ether ketone)*, **Macromolecules** Vol.20 (Iss 6), 1336–1341, 1987.
- [107] P.A.M. Steeman, J. van Turnhout ; *A numerical Kramers-Kronig transform for the calculation of dielectric relaxation losses free from Ohmic conduction losses*, **Colloid and Polymer Science** Vol.275 (Iss 2), 106–115, 1997.
- [108] A.K. Jonscher ; *The universal dielectric response*, **Nature** Vol.267 (Iss 5613), 673–679, 1977.
- [109] W.A. Maryniak, T. Uehara, M.A. Noras ; *Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique*, **Trek Inc** (Iss 1005), 798–801, 2003.
- [110] ASTM International ; *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*, 1–18, 2014.
- [111] M.A. Mahmoud ; *Simultaneous Reduction of Metal Ions by Multiple Reducing Agents Initiates the Asymmetric Growth of Metallic Nanocrystals*, **Crystal Growth and Design** Vol.15 (Iss 9), 4279–4286, 2015.
- [112] J. Audoit, L. Laffont, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne ; *Percolative silver nanoplates/PVDF nanocomposites: Bulk and surface electrical conduction*, **Polymer** Vol.78, 104–110, 2015.
- [113] L. Huang, Y. Zhai, S. Dong, J. Wang ; *Efficient preparation of silver nanoplates assisted by non-polar solvents*, **Journal of colloid and interface science** Vol.331 (Iss 2), 384–388, 2009.
- [114] A. Le Beulze ; *Synthèse et caractérisation de nano-résonateurs pour une application métamatériaux dans le domaine du Visible*, Thèse de l'Université de Bordeaux I, 2013.
- [115] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz ; *The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, **The Journal of Physical Chemistry B** Vol.107 (Iss 3), 668–677, 2003.
- [116] J.J. Mock, M. Barbic, D.R. Smith, D.A. Schultz, S. Schultz ; *Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles*, **The Journal of Chemical Physics** Vol.116 (Iss 15), 6755–6759, 2002.
- [117] J. Roh, H.N. Umh, H.K. Sung, B. Lee, Y. Kim ; *Repression of photomediated morphological changes of silver nanoplates*, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** Vol.415, 449–453, 2012.
- [118] I. Washio, Y. Xiong, Y. Yin, Y. Xia ; *Reduction by the End Groups of Poly(vinyl pyrrolidone): A New and Versatile Route to the Kinetically Controlled Synthesis of Ag Triangular Nanoplates*, **Advanced Materials** Vol.18 (Iss 13), 1745–1749, 2006.
- [119] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, N. Rocher Gleizes ; *Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites*, **European Polymer Journal** 2016.

- [120] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, J. Marêché ; *Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler*, **Physical Review B** Vol.53 (Iss 10), 6209–6214, 1996.
- [121] H. Marand, A. Prasad ; *On the observation of a new morphology in poly(arylene ether ether ketone). A further examination of the double endothermic behavior of poly(arylene ether ether ketone)*, **Macromolecules** Vol.25 (Iss 6), 1731–1736, 1992.
- [122] H. Chen, R.S. Porter ; *Melting behavior of poly(ether ether ketone) in its blends with poly(ether imide)*, **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics** Vol.31, 1845–1850, 1993.
- [123] D.W. Van Krevelen, K. Te Nijenhuis ; *Properties of Polymers Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 1972.
- [124] M. Dasriaux ; *Evolutions microstructurales du PEEK au-dessus de sa température de transition vitreuse lors de maintiens sous pression et température*, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique, 2012.
- [125] A. Léonardi ; *Liaison structurale par collage de composites FC / PEEK : Elaboration et analyse des propriétés physiques*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2013.
- [126] G. Perrier ; *Maxwell-Wagner-Sillars relaxations and crystallinity in PEEK*, **Composite Interfaces** Vol.4 (Iss 3), 111–117, 1996.
- [127] A. Leonardi, E. Dantras, J. Dandurand, C. Lacabanne ; *Dielectric relaxations in PEEK by combined dynamic dielectric spectroscopy and thermally stimulated current*, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** Vol.111 (Iss 1), 807–814, 2013.
- [128] A. Goodwin, R. Marsh ; *Dielectric and dynamic mechanical relaxation of poly(ether ether ketone)/poly(etherimide) blends below the glass transition*, **Macromolecular Rapid Communications** Vol.17 (Iss 7), 475–480, 1996.
- [129] F. de Candia, A. Michele, A. Renzulli ; *Molecular motions in polyetheretherketone (peek): NMR analysis of the low-temperature relaxation mechanism*, **Journal of Macromolecular Science, Part B** Vol.33 (Iss 3), 307–316, 1994.
- [130] R.K. Krishnaswamy, D.S. Kalika ; *Dynamic mechanical relaxation properties of poly(ether ether ketone)*, **Polymer** Vol.35 (Iss 6), 1157–1165, 1994.
- [131] N.A. Pratten ; *The precise measurement of the density of small samples*, **Journal of Materials Science** Vol.16 (Iss 7), 1737–1747, 1981.
- [132] J.E. Harris, L.M. Robeson ; *Miscible blends of poly(aryl ether ketone)s and Polyetherimides*, **Journal of Applied Polymer Science** Vol.35 (Iss 7), 1877–1891, 1988.
- [133] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, C. Lacabanne ; *Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes*, **Journal of Non-Crystalline Solids** Vol.358 (Iss 15), 1859–1862, 2012.
- [134] L. Rivière ; *Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent*, Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2016.
- [135] L.Q. Cortes, S. Racagel, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne ; *Electrically conductive carbon fiber / PEKK / silver nanowires multifunctional composites*, **Composites Science and Technology** Vol.137, 159–166, 2016.

- [136] A.K. Pandey, R. Kumar, V.S. Kachhava, K.K. Kar ; *Mechanical and thermal behaviours of graphite flake-reinforced acrylonitrile–butadiene–styrene composites and their correlation with entanglement density, adhesion, reinforcement and C factor*, **RSC Adv.** Vol.6 (Iss 56), 50559–50571, 2016.
- [137] E. Kandare, A.A. Khatibi, S. Yoo, R. Wang, J. Ma, P. Olivier, N. Gleizes, C.H. Wang ; *Improving the through-thickness thermal and electrical conductivity of carbon fibre/epoxy laminates by exploiting synergy between graphene and silver nano-inclusions*, **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing** Vol.69, 72–82, 2015.
- [138] Y.B. Yi, E. Tawerghi ; *Geometric percolation thresholds of interpenetrating plates in three-dimensional space*, **Physical Review E** Vol.79 (Iss 4), 41134, 2009.

## Annexe 1. Adaptation du modèle des disques

### 1.1 Simplification du modèle

La simplification du modèle de percolation imaginé par Frenkel [57] puis repris Mathew *et al.* [58] est donnée en suivant. Le seuil de percolation  $\phi$  est défini par la relation suivante :

$$\phi = 1 - e^{-\eta} \quad (31)$$

Où  $\eta$  est la densité réduite de charge :

$$\eta = 2\alpha \times \frac{V_p}{V_{over}} \quad (32)$$

$\alpha$  est un coefficient associé au nombre statistique de connections d'une particule. Dans le cas général  $\alpha = 1,7$ .  $V_{over}$  est assimilé au volume exclu d'un feuillet. Le volume d'une particule,  $V_p$  correspond au volume du disque issu d'une sphère, après avoir découpé les calottes de part et d'autre du plan équatorial (figure 7) :

$$V_p = \frac{\pi l}{4} \left( D^2 - \frac{l^2}{3} \right) \quad (33)$$

Les grandeurs  $l$  et  $D$  correspondent respectivement à l'épaisseur et au diamètre des disques. La détermination de  $V_{over}$  a fait l'objet des travaux de Frenkel [57]. Elle est donnée par la relation suivante.

$$V_{over} = \frac{\pi D^3}{3} \left\{ \cos\theta \left( 1 + \frac{\sin^2\theta}{2} \right) + 3 \left( \cos\theta + \frac{\theta \sin\theta}{2} \right) \times \left( \cos\theta + \frac{\sin^2\theta}{2} \right) \right\} \quad (34)$$

Où  $\theta = A \cos\left(\frac{l}{D}\right) = A \cos\left(\frac{1}{\xi}\right)$

Les valeurs exactes de  $V_p$  et  $V_{over}$  sont calculées pour chaque facteur de forme. Nous proposons de simplifier l'écriture de ce modèle. Dans un premier temps réécrivons  $V_{over}$

$$V_{over} = \frac{\pi D^3}{3} \times A(\theta) \quad (35)$$

$$\text{Où } A(\theta) = \cos\theta \left(1 + \frac{\sin^2\theta}{2}\right) + 3 \left(\cos\theta + \frac{\theta\sin\theta}{2}\right) \times \left(\cos\theta + \frac{\sin^2\theta}{2}\right)$$

Le rapport  $\frac{V_p}{\frac{V_{over}}{A(\theta)}}$  est équivalent au rapport  $\frac{V_p \times A(\theta)}{V_{over}}$  : il peut s'exprimer en fonction de  $\xi$

$$\frac{V_p \times A(\theta)}{V_{over}} = \frac{\frac{\pi l}{4} \left(D^2 - \frac{L^2}{2}\right)}{\frac{\pi D^3}{3}} = \frac{\frac{3LD^2 - L^3}{12}}{\frac{D^3}{12}} = \frac{3L}{4D} - \frac{L^3}{4D^3}$$

$$\frac{V_p \times A(\theta)}{V_{over}} = \frac{1}{4} \left(\frac{3}{\xi} - \frac{1}{\xi^3}\right) \quad (36)$$

Pour  $\xi \gg 1$ ,  $\frac{3}{\xi} \gg \frac{1}{\xi^3}$  ce qui autorise la simplification suivante

$$\frac{V_p \times A(\theta)}{V_{over}} = \frac{3}{4} \times \frac{1}{\xi} \quad (37)$$

Ainsi la densité réduite peut s'écrire

$$\eta = \frac{3}{2} \times \frac{1}{\xi} \times \frac{1}{A(\theta)} \quad (38)$$

La fonction  $A(\theta)$  est représenté en fonction du facteur de forme  $\xi$  à la figure suivante :

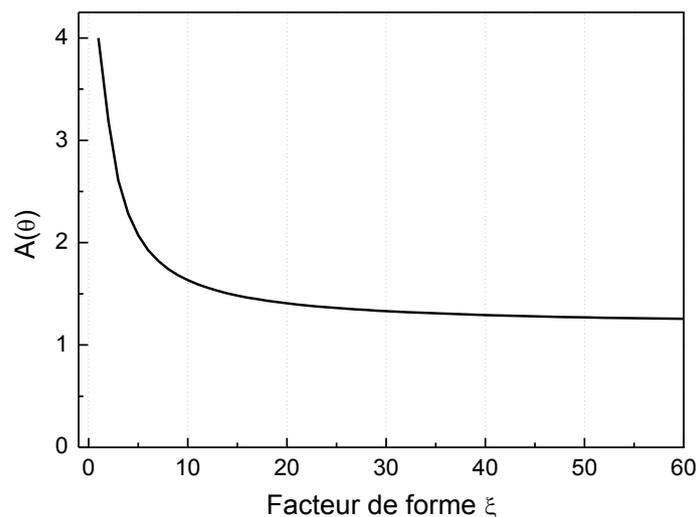


Figure 65 : Variations de la fonction  $A(\theta)$  en fonction du facteur de forme

Pour  $\xi > 10$ , la fonction  $A(\theta)$  varie peu pour des intervalles de 10 valeurs de  $\xi$ . Le tableau suivant regroupe les valeurs de  $A(\theta)$  sur quelques intervalles.

$\xi$	10 à 20	20 à 30	30 à 40	40 à 50	50 à 60	100 à 110	200	300
$A(\theta)$	1,498	1,365	1,311	1,281	1,262	1,222	1,201	1,193

Tableau 11 : Valeurs moyennes de la fonction  $A(\theta)$  sur plusieurs intervalles de  $\xi$

La simplification du modèle des disques contraint à travailler sur un intervalle restreint de valeurs. La valeur approximative de  $\eta$  pour  $\xi$  compris entre 10 et 20 est donnée par l'équation (38) et la valeur  $A(\theta) \approx 1,5$ , d'où :

$$\text{Pour } 10 < \xi < 20, \quad \eta \approx \frac{\alpha}{\xi} \quad (39)$$

$$\text{Pour } 10 < \xi < 20, \quad \eta \approx \frac{1,10 \cdot \alpha}{\xi} \quad (40)$$

Une comparaison des valeurs données par le modèle et par l'expression simplifiée est reportée sur la figure 66.

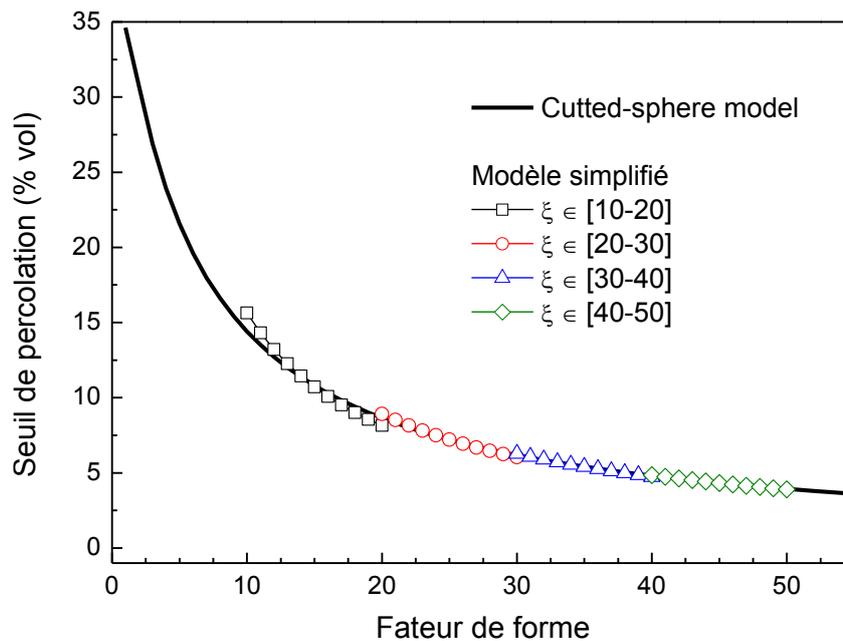


Figure 66 : Seuil de percolation en fonction du facteur de forme des feuillets. En trait plein, le modèle des disques est comparé au modèle simplifié

## 1.2 Adaptation de la morphologie du modèle aux feuillets

Le modèle des "cutted-sphere" considère des particules sous forme de disques. La morphologie réelle se présente sous forme de triangles et d'hexagones. Le volume exclu calculé est surestimé (en foncé) lorsqu'un disque est considéré au lieu d'un triangle, comme représenté sur la figure 67.

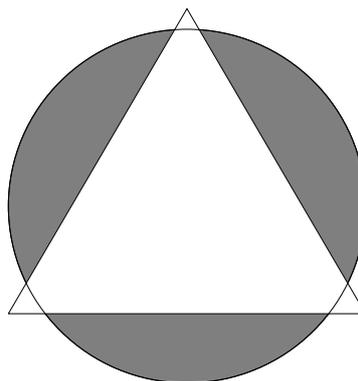


Figure 67 : Représentation d'un disque et d'un triangle de même dimension latérale.  
En foncé : surface surestimée en considérant une géométrie sphérique

Effectuer un changement de morphologie dans l'expression du volume exclu entraînerait des expressions complexes. Une des possibilités est d'introduire dans le modèle, le diamètre

d'un disque dont la surface est équivalente à celle d'un triangle ou d'un hexagone [138]. Le diamètre du disque d'aire équivalente à celle d'un triangle est donné par la relation :

$$\frac{D}{c} = 2 \times \left(\frac{\sqrt{3}}{4\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 0,7425 \quad (41)$$

Où  $D$  est le diamètre du disque dont la surface est équivalente à la surface du triangle de côté  $c$ . Le même raisonnement est effectué dans le cas des hexagones. On trouve :

$$\frac{D}{L_{hex}} = \left(\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \approx 0,9094 \quad (42)$$

Où  $L_{Hex}$  est la diagonale d'un hexagone. Le seuil de percolation est ensuite tracé et comparé pour les trois morphologies (disques, hexagones et triangles) en suivant.

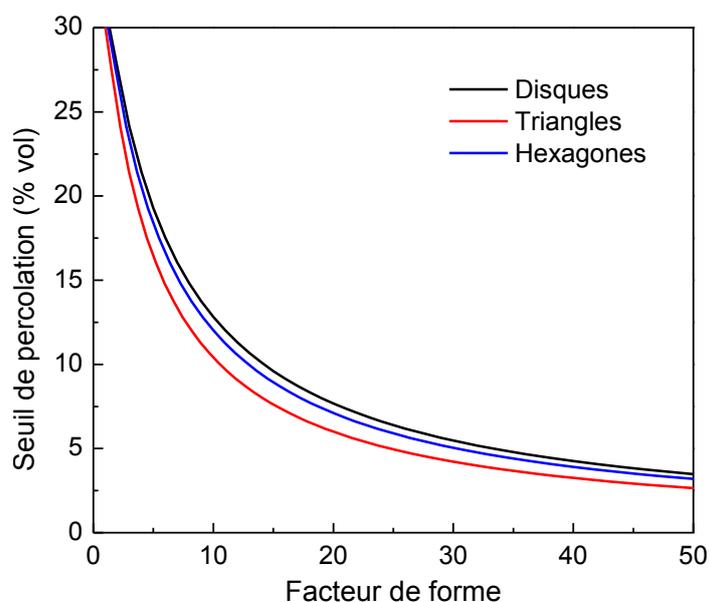


Figure 68 : Seuil de percolation en fonction du facteur de forme pour différentes morphologies

## Annexe 2. Mise en place de la cristallogenèse des feuillets submicroniques

Lors de l'étape de croissance latérale des feuillets, à la fin d'une itération de croissance, le passage du rang  $n$  au rang  $n + 1$ , se fait en prélevant un volume fixe de solution (par conséquent, une certaine quantité de feuillets). Celui-ci subira une itération de croissance supplémentaire. Nous définissons le facteur de prélèvement comme étant le rapport du volume prélevé par le volume total de la solution. Dans le présent travail, ce facteur est fixé à  $1/3$ . Au bout de chaque branche de l'arbre suivant, on trouve une solution de rang  $n$  :

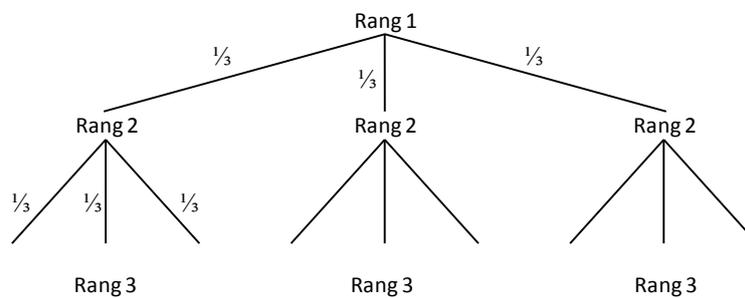


Figure 69 : Ramification des solutions lors de la croissance par itération.

L'élaboration des feuillets nécessite 3 rangs ce qui implique qu'il y ait respectivement 1,3 et 9 solutions de rangs 1 ; 2 et 3. La quantité de matière en argent ( $n_{Ag}$ ) de chaque solution dépend de son rang  $r$ . Elle est calculée suivant une suite mathématique. L'expression est valable uniquement si la quantité de matière ajoutée  $n_{aj}$  est constante quelque soit le rang  $r$ . La quantité de matière en argent, de chaque béccher du rang  $n_{Ag}$  est défini par la relation

$$n_{Ag} = \frac{3}{2} \times n_{aj} \left( 1 - \left( \frac{1}{3} \right)^r \right) \quad (44)$$

Où  $r$  est le rang de la solution. Il est possible de modifier la concentration apportée en argent pour chaque rang. L'équation perd alors son sens et la quantité d'argent doit alors être recalculée depuis le premier rang jusqu'au rang considéré. La quantité totale de matière d'argent obtenue pour un rang  $r$  est la somme de toutes les quantités de matière de chaque béccher. Ceci est donné par la relation suivante :

$$n_{Ag\ total} = n_{aj} \times \sum_{n=1}^{n=r} 3^{(n-1)} \quad (45)$$

La masse d'argent théoriquement obtenue est déterminée à partir de la relation 45. L'évolution des quantités de matière est donnée sur la figure 70 pour différents facteurs de prélèvement.

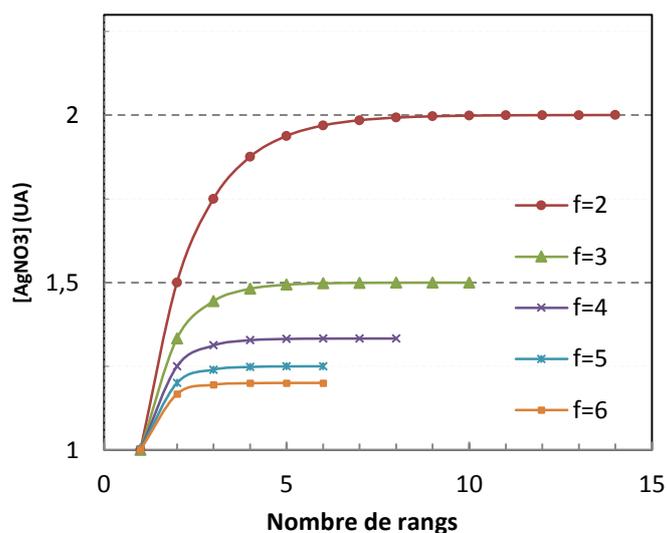


Figure 70 : Evolution de la concentration en ions argent en fonction de plusieurs facteurs de prélèvement. La concentration est donnée en unité arbitraire.

La figure 70 met en évidence la concentration maximale atteinte en fonction du facteur de prélèvement. La concentration maximale est atteinte à partir du 7<sup>e</sup> rang pour  $f=2$  et au 3<sup>e</sup> rang pour  $f=3$ . Le facteur de 3 couramment utilisé se justifie pour cette raison. Il se peut que l'élargissement de la distribution observé au chapitre 3 soit une conséquence de l'arrivée sur le plateau de concentration maximale.

Les autres espèces telles que le l'acide ascorbique ou le TSC suivent une évolution comparable à celle du nitrate d'argent. Dans les conditions d'élaboration, les concentrations en  $\text{AgNO}_3$ , TSC et acide ascorbique tendent respectivement vers  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,3 \cdot 10^{-3}$ ,  $4,0 \cdot 10^{-2}$  et  $\text{mol.L}^{-1}$ .

### Annexe 3. PAEK LM : ACD de la poudre brute

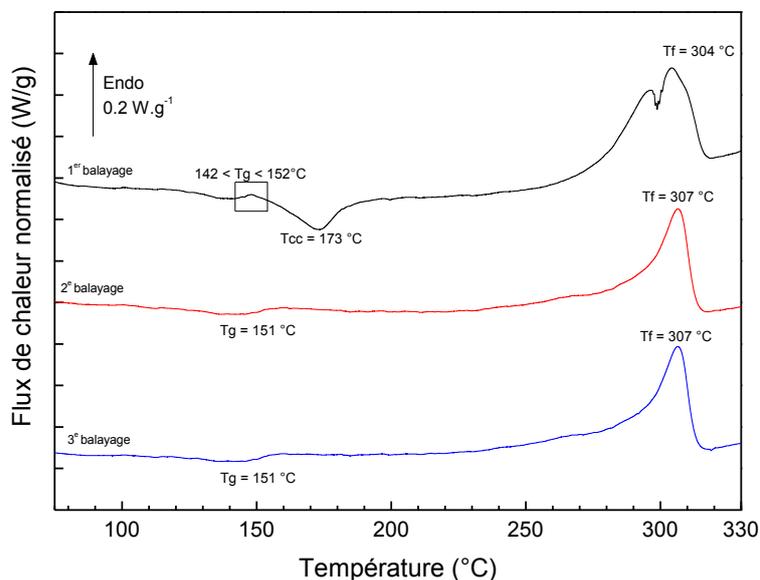


Figure 71 : Balayages successifs de la poudre brute PAEK LM. Rampe 10 °C.min<sup>-1</sup>.

Analyses successives du PAEK LM à partir de la poudre avant mise en forme. La première analyse présente une cristallisation froide de faible amplitude. Le pic de cristallisation est dédoublé en raison de la coalescence et la fusion simultanée des différentes zones cristallines.

	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J.g <sup>-1</sup> )	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J.g <sup>-1</sup> )	$\chi$ (%)	$T_{crist}$ (°C)
brut de synthèse	142– 152	173 ± 1	–	304 ± 1	31 ± 1	24 ± 2	265±1

Tableau 12 : Températures caractéristiques, enthalpies, et cristallinité de la poudre brute PAEK LM.

## Annexe 4. Evolution du mode $\beta$ selon le taux de cristallinité

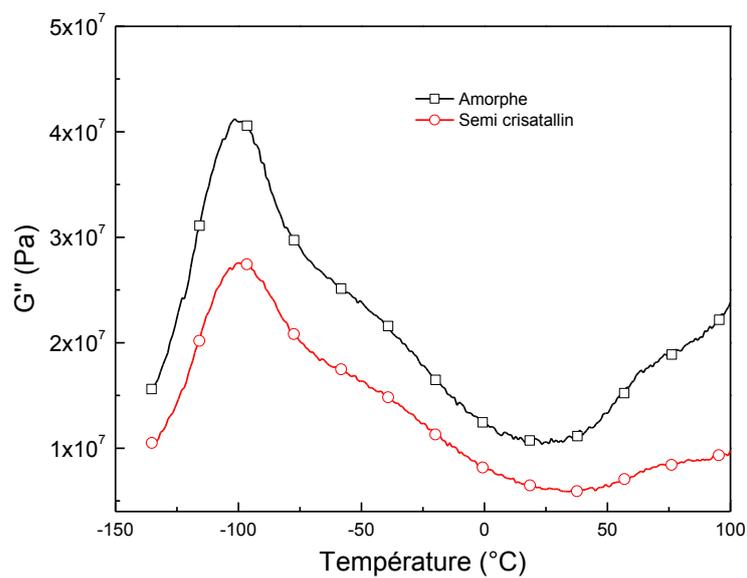


Figure 72 : Evolution de la réponse du mode  $\beta_1$  en fonction du taux de cristallinité. Son intensité augmente lorsque la cristallinité diminue.

## Annexe 5. Réponse diélectrique du mode $\alpha$ du PEEK

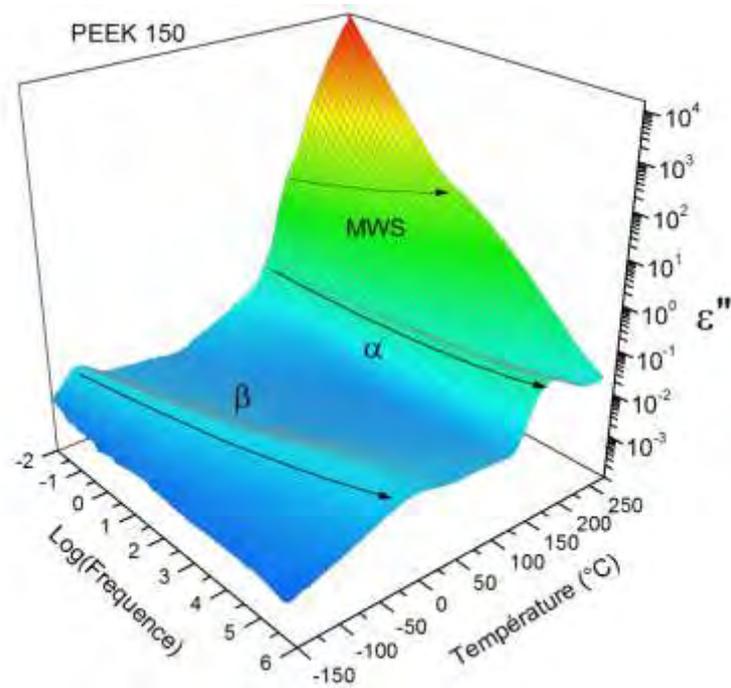


Figure 73 : Cartographie de la partie dissipative de la permittivité diélectrique du PEEK

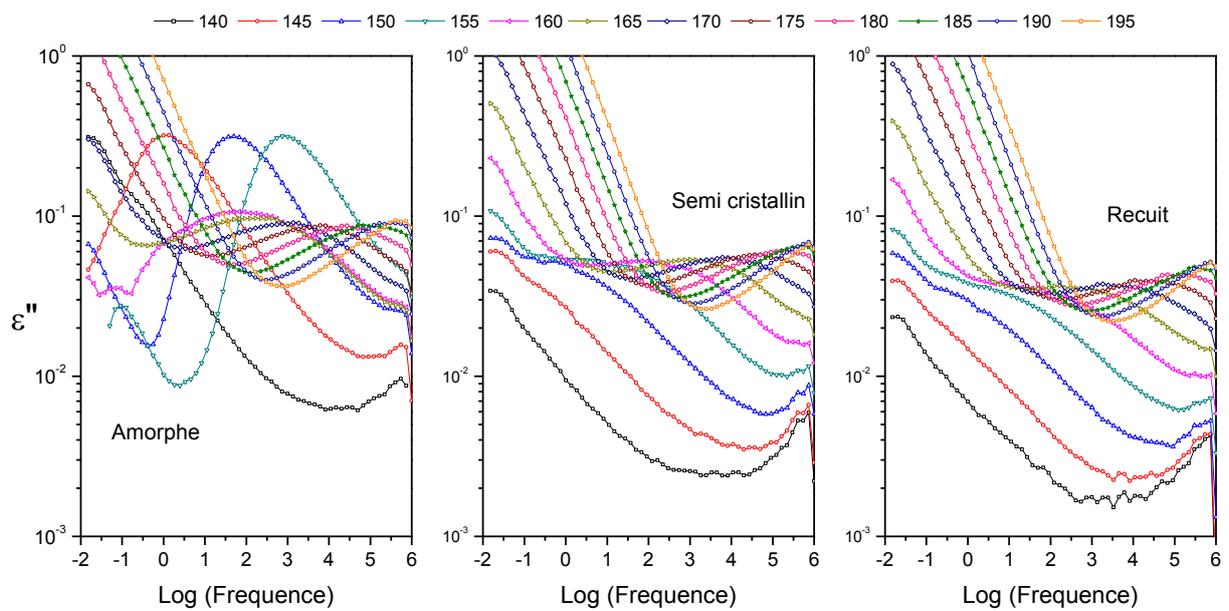


Figure 74 : Réponse diélectrique du PEEK au voisinage de la transition  $T_{\alpha}$

Les modes de relaxation du PEEK sont comparés à ceux du PAEK LM sur les diagrammes d'Arrhenius de la figure 75. Les modes de relaxation des deux polymères se superposent pour chaque histoire thermique (excepté le mode MWS du PEEK).

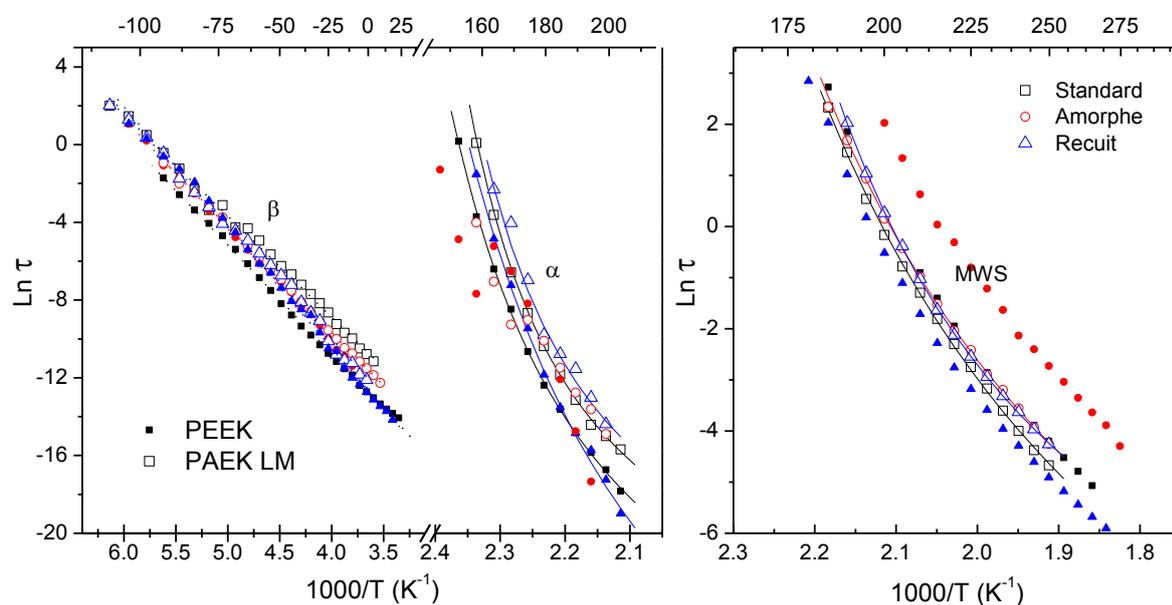


Figure 75 : Modes de relaxations diélectriques du PEEK (symboles pleins) et du PAEK LM (symboles vides).

Pour chaque histoire thermique, les paramètres associés à chaque relaxation du PEEK sont reportés dans le tableau suivant :

Etat	Mode $\beta$		Mode $\alpha$			Mode MWS		
	$\tau_0$ (s)	$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\alpha_f$ (°C <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_\infty$ (°C)	$\alpha_f$ (°C <sup>-1</sup> )	$\tau_0$ (s)	$T_\infty$ (°C)
Amorphe	$5,1 \cdot 10^{-15}$	47,5	—	—	—	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	96
Semi cristallin	$3,8 \cdot 10^{-15}$	46,6	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-14}$	110	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	102
Recuit	$4,5 \cdot 10^{-16}$	51,7	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-18}$	98	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	106

Tableau 13 : des modes de relaxation du PEEK en fonction des histoires thermiques.

## Annexe 6. Stabilité thermique de la formulation d'ensimage

La formulation d'ensimage fournie par le laboratoire des IMRCP a été lyophilisée puis analysée par analyse thermogravimétrique. Le thermogramme obtenu est comparé à celui du PEI.

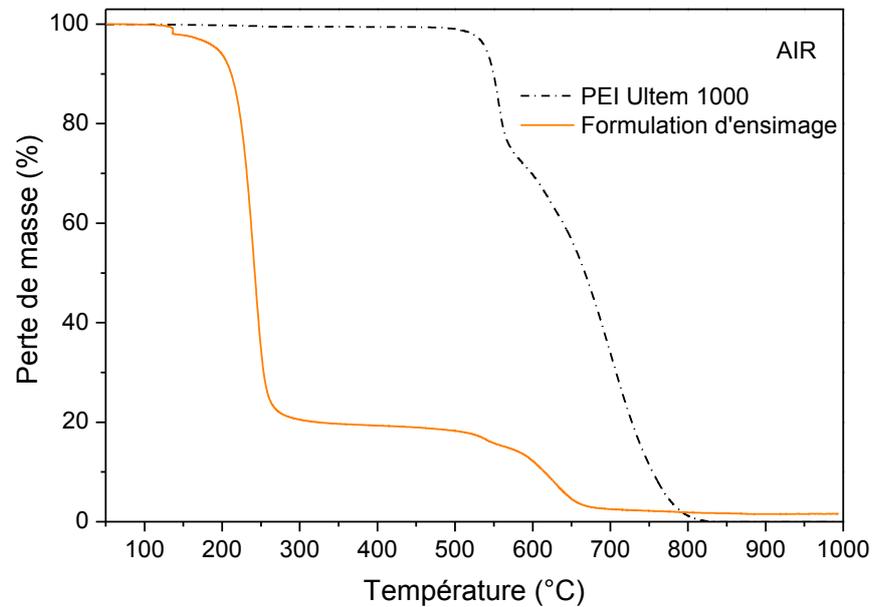


Figure 76 : Analyse thermogravimétrique de la formulation d'ensimage base PEI (trait plein), et du PEI Ultem 1000 (pointillés)

## Annexe 7. Cyclage thermique des composites PAEK LM / FC ensimée

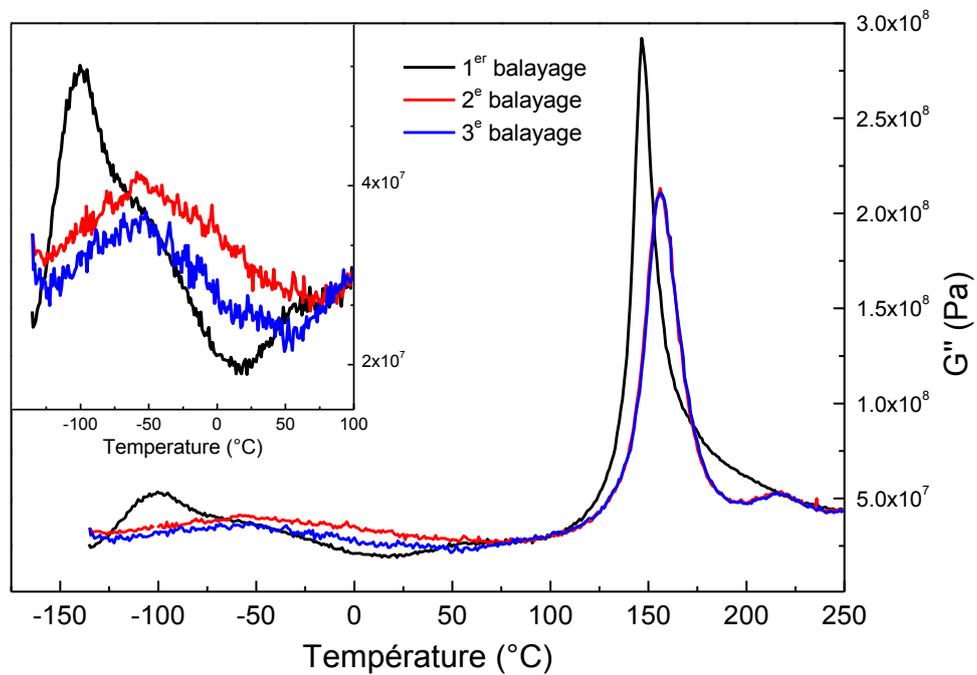


Figure 77 : Influence du cyclage thermique sur le module dissipatif  $G''$  de composites PAEK LM / FC ensimées avec ensimage non conducteur



**Auteur :** Jérémie Audoit

**Titre :** Optimisation de la conductivité électrique transverse de composites structuraux PAEK–fils submicroniques d'argent / fibres de carbone continues avec ensimage conducteur

## **RESUME**

Ce travail propose une optimisation de la conductivité électrique transverse des composites structuraux matrice / fibres de carbone. L'influence de la fonctionnalisation électrique de l'ensimage sur la conductivité des composites est particulièrement étudiée. Des feuillets submicroniques d'argent (AgNpts) ont été élaborés en présence de citrate de sodium (TSC). Leur morphologie plane est particulièrement adaptée à une dispersion dans un ensimage. Les feuillets ont été dispersés dans une matrice modèle. Le seuil de percolation électrique des feuillets est déterminé à 5,9 %. Cette valeur est cohérente avec un facteur de forme modéré, compris entre 12 et 28. L'ensimage fonctionnalisé a ensuite été déposé sur une mèche de fibres de carbone, elle-même imprégnée par une matrice PAEK hautes performances. Avant imprégnation des fibres de carbone, des fils submicroniques d'argent ont été introduits dans la matrice PAEK. Des composites matrice–fils submicroniques d'argent / fibres de carbone avec ensimage conducteur ont été mis en œuvre. Leur conductivité électrique est élevée ( $7 \text{ S.m}^{-1}$ ), alors que la fraction volumique en particules d'argent (fils et feuillets) est inférieure à 1 % en volume.

## **ABSTRACT**

This PhD thesis deals with the optimization of transverse electrical conductivity of Thermoplastic Carbon Fiber Reinforced Polymer. The influence of an electrically conductive sizing has been investigated. Silver nanoplates (AgNpts) have been successfully synthesized by a soft chemical reduction, with trisodiumcitrate (TSC) as surfactant. Silver nanoplates have been dispersed into a model matrix, percolation threshold has been determined near 5.9 % in volume fraction. This value is consistent with their moderate aspect ratio (between 12 and 28). Size and morphology of silver nanoplates are suitable for their dispersion in the sizing. Carbon fiber has been coated with conductive sizing. Carbon fiber will be further impregnated by a PAEK thermoplastic matrix. A higher conductivity level has been achieved by introducing silver nanowires in the PAEK matrix. Structural composites consisting of matrix–silver nanowires / continuous carbon fiber sized with conductive sizing have been elaborated. Their electrical conductivity reached  $7 \text{ S.m}^{-1}$  for a total silver volume fraction of 1 % vol.