



**HAL**  
open science

**Composite hybride à matrice polymère PEKK - Niobate de sodium - graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale**

Camille Bessaguet

► **To cite this version:**

Camille Bessaguet. Composite hybride à matrice polymère PEKK - Niobate de sodium - graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30369 . tel-02009770

**HAL Id: tel-02009770**

**<https://theses.hal.science/tel-02009770>**

Submitted on 6 Feb 2019

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse III – Paul Sabatier

---

**Présentée et soutenue par :**

Camille BESSAGUET

Le 4 octobre 2017

**Titre :**

Composite hybride à matrice polymère PEKK / Niobate de sodium / graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**

ED SDM : Sciences et Génie des Matériaux – CO034

**Unité de recherche :**

CIRIMAT, Physique des Polymères

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

Dr. Eric DANTRAS

Pr. Guilhem MICHON

**Jury :**

Pr. Juan MARTINEZ-VEGA, Université de Toulouse (Président du jury)

Pr. Laurent LEBRUN, INSA de Lyon (Rapporteur)

Dr. Brigitte DEFOORT, Ariane Group (Rapporteur)

Pr. Gaël CHEVALLIER, Université de Besançon (Examinateur)

Dr. Eric DANTRAS, Université de Toulouse (Directeur de thèse)

Pr. Guilhem MICHON, Université de Toulouse (Directeur de thèse)

Dr. Mathieu CHEVALIER, IRT Saint-Exupéry (Invité)



# REMERCIEMENTS

---

---

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe *Physique des Polymères* du Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), de l'équipe *Modélisation des Systèmes et Microsystèmes Mécaniques* de l'Institut Clément Ader (ICA) et de l'Institut de Recherche Technologique (IRT) saint Exupéry, dans le cadre du projet de recherche en propre « COMPINNOV TP ».

J'aimerais remercier chaleureusement et exprimer toute ma gratitude au Professeur Juan Martinez-Vega (Université de Toulouse) pour avoir présidé mon jury de thèse, au Professeur Laurent Lebrun (INSA de Lyon) et au Docteur Brigitte Defoort (Ariane Group, Bordeaux) pour avoir accepté de rapporter ce travail avec minutie et pertinence et au Professeur Gaël Chevallier (Université de Besançon) pour l'avoir examiné. Merci pour la richesse des échanges qui ont fait de cette soutenance une discussion très intéressante et pluridisciplinaire.

J'exprime toute ma reconnaissance à mes encadrants académiques, le Docteur Eric Dantras, le Professeur Colette Lacabanne et le Professeur Guilhem Michon, pour avoir dirigé cette thèse, pour leur accueil au sein de leurs équipes et leur disponibilité. Je leur témoigne mon profond respect pour leurs valeurs et pour avoir partagé avec moi leurs connaissances, durant ces trois années de thèse où ils m'ont fait confiance et m'ont soutenue, toujours avec bienveillance.

Un grand merci aux Docteurs Delphine Carponcin et Mathieu Chevalier ainsi qu'à l'équipe projet de l'IRT Saint-Exupéry pour avoir suivi les travaux tout au long de cette thèse. Ils m'ont permis de m'ouvrir vers une problématique et des perspectives plus industrielles.

Je remercie également très vivement les doctorants et amis de l'équipe Physique des Polymères du CIRIMAT : Lisa, Geoffrey, David, Jérémie, Vincent, Luis, Rong et Mike, pour leur accueil, leur bienveillance ainsi que le fort esprit d'équipe.

Merci également à Sébastien Racagel et Jean-Benoit Alibert pour leur disponibilité et leur bonne humeur.

Enfin, je voudrais remercier ma famille, mes amis, Loïc qui m'ont soutenue avec patience durant ces trois années.



# SOMMAIRE

---

---

<b>LISTE DES ABREVIATIONS .....</b>	<b>9</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>11</b>
<b>CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....</b>	<b>13</b>
<b>I. AMORTISSEMENT VIBRATOIRE DANS LES STRUCTURES .....</b>	<b>13</b>
1. Contrôle actif .....	13
2. Contrôle passif .....	14
<i>a) Amortissement extrinsèque .....</i>	<i>14</i>
<i>b) Amortissement intrinsèque .....</i>	<i>14</i>
<b>II. NANOCOMPOSITES PIEZOELECTRIQUES INTRINSEQUES (TRANSDUCTION MECANIQUE- ELECTRIQUE) .....</b>	<b>18</b>
1. Piézoélectricité .....	18
<i>a) Phénoménologie .....</i>	<i>18</i>
<i>b) Couplage mécanique-électrique .....</i>	<i>18</i>
2. Matériaux ferroélectriques .....	20
3. Polarisation .....	20
4. Céramiques piézoélectriques .....	20
<i>a) Quelques céramiques courantes .....</i>	<i>20</i>
<i>b) Niobate de sodium (NaNbO<sub>3</sub>) .....</i>	<i>21</i>
5. Nanocomposites hybrides piézoélectriques .....	22
<b>III. NANOCOMPOSITES CONDUCTEURS (DISSIPATION DE CHARGES) .....</b>	<b>23</b>
1. Percolation électrique .....	23
<i>a) Phénoménologie .....</i>	<i>23</i>
<i>b) Influence du facteur de forme .....</i>	<i>24</i>
<i>c) Influence de la nature de la particule .....</i>	<i>25</i>
2. Mécanismes de conduction .....	26
3. Particules conductrices carbonées .....	27
<i>a) Noir de carbone .....</i>	<i>27</i>
<i>b) Graphène .....</i>	<i>28</i>
<b>IV. COMPOSITES AMORTISSANTS (TRANSDUCTION-DISSIPATION LOCALE) .....</b>	<b>29</b>
1. Matrices polymères chargées de particules piézoélectriques et conductrices .....	29
2. Intégration de plis viscoélastiques dans une structure .....	31
3. Intégration d'une matrice chargée de particules piézoélectriques et conductrices dans une structure .....	33

<b>CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES.....</b>	<b>37</b>
I. MATRICE POLYMERE : POLY(ETHER CETONE CETONE) .....	37
1. Configuration de chaîne .....	37
2. Analyse de la structure physique par Analyse Calorimétrique Diatherme active .	38
3. Analyse de la stabilité thermique par Analyse Thermogravimétrique .....	39
4. Analyse du comportement mécanique par Analyse Mécanique Dynamique.....	40
a) Principe .....	40
b) Dispositif expérimental .....	41
c) Analyse à 0,1% de déformation .....	41
d) Equivalence temps/température .....	42
e) Analyse entre 0,1% et 1% de déformation .....	43
5. Analyse du comportement diélectrique par Spectroscopie Diélectrique Dynamique.....	47
a) Principe .....	47
b) Dispositif expérimental .....	48
c) Analyse des modes de relaxation diélectrique du PEKK 7003 .....	49
d) Dépendance en température des modes de relaxation dipolaire du PEKK 7003 .....	50
II. PARTICULES PIEZOELECTRIQUES : NIOBATE DE SODIUM .....	52
1. Cristallogénèse .....	52
2. Analyse de la morphologie .....	53
3. Analyse de la structure cristalline par Diffraction des Rayons X.....	54
4. Estimation de la température de Curie .....	55
III. PARTICULES CONDUCTRICES : GRAPHENE ET NOIR DE CARBONE .....	56
1. Analyse de la morphologie du graphène et du noir de carbone.....	56
2. Exfoliation/sélection.....	58
IV. MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES ET COMPOSITES .....	59
1. Nanocomposites : matrice chargée.....	59
2. Empilements composites : matrice chargée visco-contrainte entre des plis UD fibres de carbones/PEKK .....	59
3. Protocole de polarisation .....	60
V. ANALYSE DE LA REPONSE DYNAMIQUE D'UNE POUTRE ENCASTREE LIBRE PAR ESSAIS VIBRATOIRES .....	61
1. Principe et méthodologie .....	61
2. Dispositif expérimental.....	62
3. Fonction de réponse en fréquence d'un empilement composite.....	63

<b>CHAPITRE 3 : NANOCOMPOSITES ELECTROACTIFS .....</b>	<b>65</b>
I. NANOCOMPOSITES PIEZOELECTRIQUES .....	65
1. Analyse de la structure physique .....	65
a) <i>Transition vitreuse</i> .....	65
b) <i>Température de fusion et taux de cristallinité</i> .....	66
2. Analyse de la stabilité thermique par ATG .....	67
a) <i>Température de dégradation</i> .....	67
b) <i>Détermination du taux expérimental de phase inorganique</i> .....	68
3. Analyse du comportement mécanique .....	69
a) <i>Module conservatif <math>G'</math></i> .....	69
b) <i>Module dissipatif <math>G''</math></i> .....	71
c) <i>Influence de la polarisation</i> .....	73
4. Mesure du coefficient piézoélectrique .....	74
a) <i>Modèle de Furukawa</i> .....	75
b) <i>Influence des propriétés de la matrice et des particules</i> .....	75
II. NANOCOMPOSITES CONDUCTEURS ELECTRIQUES .....	78
1. Analyse du comportement diélectrique des nanocomposites PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone.....	78
a) <i>Conductivité électrique</i> .....	78
b) <i>Permittivité diélectrique</i> .....	87
c) <i>Conséquences de l'introduction des particules sur le nanocomposite         amortissant</i> .....	89
2. Analyse du comportement mécanique des nanocomposites PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone.....	90
<b>CHAPITRE 4 : COMPOSITES AMORTISSANTS AUX VIBRATIONS .....</b>	<b>95</b>
I. ANALYSE DES NANOCOMPOSITES EN CONFIGURATION FILM LIBRE .....	95
1. Dispersion des particules.....	95
2. Taux expérimental de $\text{NaNbO}_3$ .....	96
3. Influence de la polarisation sur le comportement mécanique .....	97
II. ANALYSE MECANIQUE DES EMPILEMENTS COMPOSITES .....	101
1. Réponse mécanique dynamique linéaire .....	101
a) <i>Influence de la polarisation et de la nature de la particule conductrice</i> ..	101
b) <i>Analyse du module dissipatif</i> .....	103
2. Réponse mécanique dynamique aux grandes déformations.....	105
a) <i>Influence de la température</i> .....	105
b) <i>Influence de la fréquence de sollicitation</i> .....	107
3. Essais vibratoires .....	109
a) <i>1<sup>er</sup> mode de résonance</i> .....	109
b) <i>2<sup>ème</sup> mode de résonance</i> .....	112

III. DISCUSSION .....	113
1. Influence de la configuration sur les mécanismes de dissipation.....	113
a) Rigidification ( $G'$ vs pente des boucles d'hystérésis) .....	113
b) Dissipation d'énergie ( $G''$ vs aire des boucles d'hystérésis).....	115
2. Influence de la polarisation sur l'amortissement du composite.....	117
a) Mise en évidence du phénomène de transduction-dissipation local.....	117
b) Mesure des déformées.....	120
c) Cohérence des essais mécaniques .....	121
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>123</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>127</b>
<b>ANNEXE 1 : ANALOGIE DU CONCEPT D'AMORTISSEMENT VIBRATOIRE PASSIF AVEC UN SYSTEME MECANIQUE SIMPLE .....</b>	<b>137</b>
<b>ANNEXE 2 : ANALYSE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PEKK 7003 EN ISOTHERME ....</b>	<b>139</b>
<b>ANNEXE 3 : IDENTIFICATION DU DOMAINE DE LINEARITE POUR LES ANALYSES AMD .....</b>	<b>141</b>
<b>ANNEXE 4 : INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION FROIDE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DU PEKK 7003 .....</b>	<b>143</b>
<b>ANNEXE 5 : EVOLUTION DES BOUCLES D'HYSTERESIS EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES..</b>	<b>145</b>
<b>ANNEXE 6 : MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE DU <math>\text{NaNbO}_3</math>.....</b>	<b>147</b>
<b>ANNEXE 7 : IDENTIFICATION DU <math>\text{NaNbO}_3</math> SUR LES CLICHES MEB PAR ANALYSE EDX.....</b>	<b>149</b>
<b>ANNEXE 8 : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE <math>\text{NaNbO}_3</math> SUR LE MODULE DISSIPATIF <math>G''</math> (MODES <math>\Gamma</math> ET B).....</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXE 9 : DETERMINATION DE L'ECART TYPE SUR LA MESURE DE LA FREQUENCE DE RESONANCE EN ESSAIS VIBRATOIRE.....</b>	<b>153</b>
<b>ANNEXE 10 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE POLARISATION SUR LA REPOSE DYNAMIQUE DU MATERIAU.....</b>	<b>155</b>

# LISTE DES ABBREVIATIONS

---

---

ACD	→	Analyse Calorimétrique Diatherme	PVDF-TrFE	→	Poly(vinylidene-fluoride-trifluoroethylene)
AMD	→	Analyse Mécanique Dynamique	PZT	→	Zircono-Titanate de Plomb
ATG	→	Analyse Thermogravimétrique	SDD	→	Spectroscopie Diélectrique Dynamique
BaTiO <sub>3</sub>	→	Titanate de Baryum	SDS	→	Sodium Dodécyl Sulfate
CB	→	Noir de carbone ( <i>Carbon Black</i> )	UD	→	Unidirectionnelle
DRX	→	Diffraction des Rayons X	VFT	→	Vogel-Fulcher-Tammann
EDX	→	Spectrométrie à dispersion d'énergie ( <i>Energy Dispersive X-Ray analysis</i> )			
FC	→	Fibre de Carbone			
FRF	→	Fonction de Réponse en Fréquence			
GR	→	Graphène			
KNbO <sub>3</sub>	→	Niobate de potassium			
LiNbO <sub>3</sub>	→	Niobate de Lithium			
MEB	→	Microscopie Electronique à balayage			
METHR	→	Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution			
M.W.S.	→	Maxwell-Wagner-Sillars			
NaNbO <sub>3</sub>	→	Niobate de sodium			
NTC	→	Nanotubes de carbone			
PA	→	Polyamide			
PAEK	→	Poly(aryl ether ketone)			
PEKK	→	Poly(ether ketone ketone)			
PVDF	→	Poly(vinylidene-fluoride)			



# INTRODUCTION GENERALE

---

---

Dans les domaines de l'aéronautique et du spatial, l'amortissement des vibrations est une problématique récurrente. Un amortissement plus important est recherché, par exemple, pour accroître la durée de vie des structures d'avion et des équipements embarqués, ou encore pour réduire les vibrations qui se propagent dans la structure du lanceur et protéger les satellites des chocs et vibrations. L'utilisation d'éléments extérieurs comme des patches élastomères positionnés sous la coiffe d'Ariane 5 est une solution actuellement utilisée mais qui induit une augmentation de la masse totale du lanceur et donc une augmentation de coût.

Afin de réduire la masse, une possibilité envisagée est d'améliorer l'amortissement vibratoire de la pièce support du satellite, actuellement en matériau composite à matrice organique. L'utilisation de ces composites pour des éléments structuraux de l'avion (fuselage, empennage) est en voie d'expansion. Cependant leur utilisation peut induire une augmentation des niveaux de vibration par rapport à des matériaux métalliques.

L'objectif de cette étude est de proposer une solution d'amortissement vibratoire passif, intégrée à la structure à amortir, basée sur la piézoélectricité, qui ne nécessite pas de dispositif électronique extérieur, afin de limiter la masse ajoutée, tout en conservant les propriétés mécaniques. Certains polymères sont intrinsèquement piézoélectriques comme le PVDF-TrFE par exemple. Pour des applications structurales qui requièrent de hautes performances mécaniques, une matrice polymère rendue piézoélectrique de manière extrinsèque par l'ajout de particules piézoélectriques est une voie intéressante.

Des travaux précédents réalisés au laboratoire CIRIMAT sur une matrice polymère technique ont montré que pour obtenir un amortissement vibratoire passif extrinsèque, l'association de particules piézoélectriques et de particules conductrices mène à des résultats prometteurs. Les particules piézoélectriques ont pour rôle d'assurer la transduction mécanique-électrique de la vibration, ou en d'autres termes, de convertir l'énergie mécanique de la vibration en charges électriques. Les particules conductrices vont, quant à elles, dissiper localement ces charges électriques dans la matrice polymère, par effet Joule.

La matrice polymère choisie est le poly(éther cétone cétone) (PEKK), un polymère thermoplastique haute performance de la famille des poly(aryle éther cétone) (PAEK). Le choix de la particule céramique dépend de la matrice polymère et doit être compatible avec l'étape de polarisation, réalisée dans des conditions optimisées. La polarisation consiste à appliquer un champ électrique constant aux bornes du matériau, à une température

supérieure à la température de transition vitreuse du PEKK, afin d'orienter les dipôles électriques et promouvoir la piézoélectricité macroscopique du composite. Le niobate de sodium ( $\text{NaNbO}_3$ ) a été choisi comme particule submicronique piézoélectrique, sans plomb, car cette céramique possède une température de Curie suffisamment élevée. Deux types de particules dissipatives ont été étudiés du fait de leur différent facteur de forme : le graphène, une particule à deux dimensions, de facteur de forme important, ainsi que le noir de carbone, de forme sphérique. Le film de matrice chargée a été intégré entre deux plis unidirectionnels commerciaux de fibres de carbone pré-imprégnées d'une matrice PEKK. Lors de travaux précédents, il a été montré que cette configuration, dite visco-contrainte, permet de solliciter d'avantage le film en cisaillement et ainsi d'accroître le phénomène de dissipation par transduction-dissipation locale.

Ce travail de thèse s'intègre dans la thématique « Amortissement vibratoire passif » du projet de recherche en propre COMPINNOV TP de l'IRT Saint-Exupéry.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art sur l'amortissement vibratoire dans les structures et plus précisément sur le concept d'amortissement vibratoire passif à base d'éléments piézoélectriques. Les différents phénomènes liés à l'introduction de particules piézoélectriques et/ou conductrices sont présentés.

Les matériaux utilisés (PEKK,  $\text{NaNbO}_3$ , graphène et noir de carbone) ainsi que les différentes méthodes d'analyses sont présentées dans le chapitre 2. Les procédés de mise en œuvre ainsi que les différentes configurations d'échantillons sont également décrits.

Le chapitre 3 constitue l'étude des nanocomposites à deux constituants : PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone. L'influence des particules (piézoélectrique et conductrices) sur les propriétés électroactives et mécaniques des nanocomposites a été analysée.

Enfin, le chapitre 4 concerne l'analyse de la matrice polymère chargée, PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /graphène et PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /noir de carbone, ainsi que des empilements composites visco-contraints. L'influence de la configuration utilisée et de l'étape de polarisation sur le comportement mécanique et la réponse dynamique du matériau sont discutées.

# CHAPITRE 1 : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

---

L'amortissement dans un solide correspond à une dissipation d'énergie mécanique, souvent par conversion en énergie thermique. Cela se traduit par une atténuation de l'amplitude de la vibration mécanique au cours du temps. Cette atténuation peut être forcée par une action extérieure (contrôle actif) ou intrinsèque au matériau (contrôle passif).

La capacité des céramiques piézoélectriques à générer des charges électriques suite à l'application d'une contrainte mécanique (ou inversement) a suscité un grand intérêt dans les matériaux pour l'électronique. En parallèle, l'introduction de charges conductrices dans une matrice polymère diélectrique a été largement étudiée dans le but d'augmenter la conductivité électrique du matériau pour de faibles quantités de particules.

Ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement au phénomène de transduction-dissipation local qui a lieu lorsque des particules céramiques piézoélectriques ainsi que des particules conductrices sont associées dans une matrice polymère.

## I. AMORTISSEMENT VIBRATOIRE DANS LES STRUCTURES

### 1. Contrôle actif

Le contrôle actif des vibrations a été présenté pour la première fois par Lueg en 1936 [1]. Dans ce brevet, il décrit le principe d'un dispositif de contrôle actif du bruit dans un conduit, en utilisant un microphone et un haut-parleur. Ils sont placés de telle sorte que l'onde acoustique réfléchi s'oppose à l'onde incidente et atténue le bruit.

Plus généralement, le contrôle actif consiste à bloquer la vibration en exerçant une vibration antagoniste créée artificiellement [2], [3]. C'est en général une vibration de même amplitude que l'onde à amortir mais en opposition de phase. Il nécessite l'utilisation de capteurs et d'actionneurs positionnés sur la structure à amortir, ce qui demande un apport extérieur d'énergie important mais génère également de la masse supplémentaire et de l'encombrement. Leur stabilité dans le temps est limitée.

C'est dans ce contexte que les transducteurs à base de matériaux piézoélectriques se sont développés. Ils sont caractérisés par leur faible encombrement, leur poids réduit ainsi que leur grande capacité de conversion électromécanique. Ils peuvent aussi bien constituer les actionneurs que les capteurs du dispositif de contrôle actif des vibrations.

Les applications industrielles ont surtout été acoustiques avec le contrôle du bruit de ventilateurs dans les conduits de ventilation et de conditionnement d'air ou encore le contrôle du bruit résiduel dans les casques anti-bruit.

## 2. Contrôle passif

A l'inverse du contrôle actif, le contrôle passif ne nécessite pas d'apport d'énergie extérieur. Il consiste à introduire des dispositifs ou des matériaux particuliers permettant d'atténuer les vibrations. L'amortissement vibratoire passif peut être classé en deux catégories : extrinsèque et intrinsèque au matériau.

### a) Amortissement extrinsèque

Des matériaux piézoélectriques ont été utilisés en tant qu'amortisseurs vibratoires passifs pour la première fois à la fin des années 70 par Forward [4], [5], grâce à leur capacité à générer des charges électriques suite à l'application d'une contrainte mécanique et *vice versa*.

Dans les applications de dissipation d'énergie, l'élément piézoélectrique est collé sur la structure. Les électrodes, de part et d'autre du système, sont reliées par un circuit électrique à une impédance branchée en dérivation. L'impédance a pour rôle de dissiper, par effet Joule, les charges électriques converties par l'élément piézoélectrique [6], [7]. Ce concept est schématisé Figure 1.

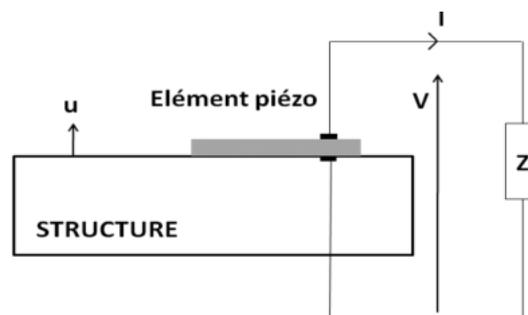


Figure 1. Schématisation de l'amortissement extrinsèque. Extrait de [8].

### b) Amortissement intrinsèque

L'amortissement intrinsèque est lié aux propriétés physiques du matériau, mais peut également être influencé par l'intégration d'éléments de natures différentes. La plupart des matériaux ont la capacité de dissiper de l'énergie via différents mécanismes. Cette dissipation peut être représentée par l'intermédiaire de boucles d'hystérésis tracées à partir de la déformation appliquée  $\gamma^*$  et de la contrainte induite par le matériau (ou système)  $\sigma^*$ .

L'aire représente la quantité d'énergie dissipée par unité de volume, noté  $d$ , pour un cycle de déformation (Figure 2).

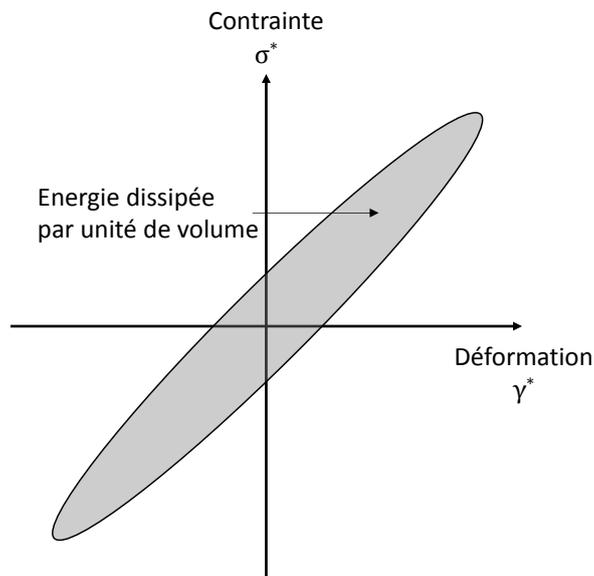


Figure 2. Boucle d'hystérésis d'un matériau dans son domaine linéaire.

$d$  s'exprime par l'intégrale cyclique de la contrainte  $\sigma$  par rapport au déplacement  $\varepsilon$  [9] :

$$d = \oint \sigma d\varepsilon \quad (1)$$

Pour chaque système amortissant, il existe une boucle d'hystérésis correspondante, dont la forme est révélatrice de certains phénomènes. Une forme ellipsoïdale est caractéristique d'un comportement linéaire lié à une dissipation viscoélastique. Dans le cas de comportements non-linéaires, les boucles d'hystérésis présentent des formes plus complexes [10].

Les principaux mécanismes qui entrent en jeu et mènent à une dissipation de l'énergie mécanique sont les suivants :

- *Viscoélastique*

Certains matériaux, comme les polymères, montrent une capacité d'amortissement supérieure grâce à leur viscoélasticité. Les élastomères, purement viscoélastiques, sont largement utilisés pour les applications d'amortissement passif car ils désorganisent la propagation des vibrations. Il faut noter que la viscoélasticité est dépendante de la température et de la fréquence [11].

Pour un matériau viscoélastique linéaire, la relation contrainte/déformation est donnée par une équation différentielle, par rapport au temps, à coefficient constant [9]. Le modèle analogique de Kelvin-Voigt est le plus approprié pour décrire le comportement de solides viscoélastiques lors d'essais dynamiques (Annexe 1) :

$$\sigma^* = G_r \gamma^* + \eta_a \frac{d\gamma^*}{dt} \quad (2)$$

Avec  $G_r$  le module de cisaillement apporté par le ressort, et  $\eta_a$  la viscosité, apporté par l'amortisseur, dépendant du temps. Le terme élastique  $G_r \gamma^*$  ne contribue pas à l'amortissement et n'influence donc pas l'aire de la boucle (son intégrale cyclique est nulle).

- *Structural ou hystérétique*

L'amortissement structural, ou hystérétique, est lié à la présence de défauts dans le matériau qui freinent la propagation de la vibration mécanique, comme des fissures ou porosités par exemple. Dans le cas d'une structure, cette dissipation d'énergie résulte de mouvements relatifs entre les différents composants de la structure, au niveau des points de contact, des interfaces ou des articulations. Il dépend à la fois de la contrainte (ou de l'amplitude) et de la déformation imposée mais ne dépend pas de la fréquence [12], [13]. La relation contrainte/déformation est alors exprimée par l'équation suivante [9] :

$$\sigma^* = G_r \gamma^* + \frac{\tilde{G}_r}{\omega} \frac{d\gamma^*}{dt} \quad (3)$$

Où  $\tilde{G}_r$  est un opérateur différentiel équivalent à la viscosité  $\eta_a$ , mais qui dépend de la fréquence d'excitation, selon  $\eta_a = \tilde{G}_r / \omega$ .

- *Frottement/glisement (stick-slip)*

Le phénomène de frottement/glisement, ou « *stick-slip* », intervient dans les nanocomposites lorsque des particules de module différent de celui de la matrice polymère, sont dispersées.

Les travaux de Latibari et *al.* [14] ont permis de décrire plus précisément le concept de *stick-slip* à travers la modélisation des contraintes interfaciales entre des nanotubes de carbone et la matrice polyépoxy, dont le principe est représenté Figure 3. Lorsque le nanocomposite est soumis à une contrainte de traction, des contraintes de cisaillement sur les nanotubes sont induites. Les nanotubes restent liés à la matrice tant que la contrainte appliquée est faible (phase de collage ou « *stick* »). Le polymère ainsi que les nanotubes se déforment de la

même manière. Cependant, lorsque la contrainte de cisaillement atteint une valeur critique, il se produit une décohésion à l'interface nanotube/matrice et le polymère continue de se déformer (phase de glissement ou « slip »).

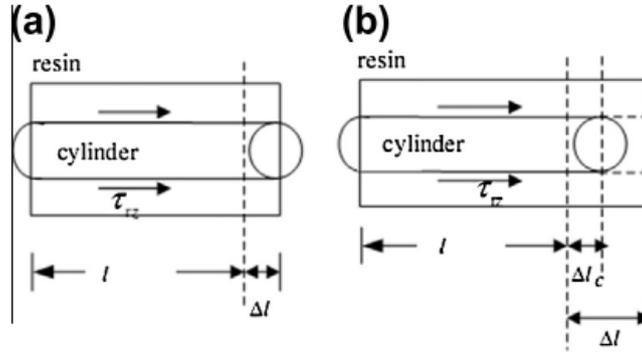


Figure 3. Schéma des contraintes interfaciales de nanocomposites nanotubes de carbone/polyépoxy. Extrait de [14].

La dissipation d'énergie via des mouvements à l'interface nanotubes de carbone/matrice, est reliée à des phénomènes locaux de cohésion et d'adhésion, qui peuvent être prédits à partir des forces de cisaillement et des différents déplacements présents entre les nanotubes de carbone et la matrice. Ainsi, le facteur de perte, noté ici  $\eta$ , ou facteur d'amortissement, peut être calculé, pour un cycle de chargement, à partir de la quantité d'énergie dissipée  $\Delta U$  et de l'énergie totale dissipée  $U$  [15] :

$$\eta = \sin^{-1}\left(\frac{\Delta U}{2\pi U}\right) \quad U = \int_v \left(\frac{\sigma_{ij}\varepsilon_{ij}}{2}\right) dV \quad \Delta U = 2\tau_2 \cdot (2\pi \cdot r_2 \cdot l_2^2) \cdot (\varepsilon_0 - \varepsilon_2) \quad (4)$$

Où  $r_2$  et  $l_2$  sont respectivement le rayon et la longueur du nanotube,  $\varepsilon_0$  le déplacement de la matrice induite par la force appliquée,  $\tau_2$  la contrainte d'adhérence associée au cisaillement longitudinal entre le nanotube et la matrice,  $\varepsilon_2$  le déplacement à l'interface nanotube/matrice et  $\sigma_{ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$  les paramètres de Lennard-Jones. A partir de la quantité d'énergie dissipée  $\Delta U$ , il est possible de déterminer la relation contrainte/déformation liée au phénomène de *stick-slip* en la rapportant au volume du matériau.

- *Transduction-dissipation locale*

La Figure 1 schématise le mécanisme de dissipation par transduction-dissipation locale à l'échelle macroscopique dans le cas d'un amortissement extrinsèque. Il peut cependant être appliqué à un amortissement intrinsèque, à l'échelle microscopique, par l'introduction de particules piézoélectriques et de particules conductrices dans une matrice polymère.

C'est l'association de ces deux types de particules qui assure le phénomène de transduction-dissipation local : les particules piézoélectriques ont pour rôle de convertir l'énergie de la vibration mécanique en charges électriques (transduction mécanique-électrique). Les particules conductrices ont pour objectifs de dissiper ces charges par effet Joule dans la matrice polymère et également d'éviter la saturation de l'effet piézoélectrique. Sumita et al. [16], en 1991, ont été les premiers à avoir mis en œuvre ce type de matrice, à partir d'une matrice PVDF, de particules PZT et de noir de carbone. Ils ont ainsi démontré l'efficacité de ces deux types de particules sur la capacité d'amortissement des vibrations du matériau.

L'objectif majeur de ces travaux de thèse est de mettre en évidence l'intérêt de ce phénomène de transduction-dissipation local dans le cas de composites thermoplastiques haute-performances pour un amortissement vibratoire passif.

## II. NANOCOMPOSITES PIEZOELECTRIQUES INTRINSEQUES (TRANSDUCTION MECANIQUE-ELECTRIQUE)

### 1. Piézoélectricité

#### a) *Phénoménologie*

La piézoélectricité, du grec « *piezein* » qui signifie « presser », correspond à l'apparition de charges électriques suite à l'application d'une contrainte mécanique. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par les frères Pierre et Jacques Curie [17] en 1880. Ces derniers montrèrent que les cristaux de quartz, topaze, tourmaline, blende, calamite et boracite génèrent des charges électriques, et donc une polarisation électrique, sous l'application d'une contrainte mécanique : il s'agit de l'effet piézoélectrique direct. En s'appuyant sur leurs travaux, Lippmann [18] prédit, en 1881, l'effet piézoélectrique inverse, c'est-à-dire l'apparition d'une déformation lorsqu'on applique un courant électrique sur le cristal, qui sera vérifié la même année par les frères Curie.

C'est lors de la première guerre mondiale, en 1917, que Langevin mis en œuvre la première application basée sur l'effet piézoélectrique comme générateur d'ondes ultrasonores pour la détection de sous-marins.

#### b) *Couplage mécanique-électrique*

Il existe une relation de proportionnalité entre la contrainte mécanique appliquée  $\Delta\sigma_{jk}$  et la polarisation électrique résultante,  $\Delta P_i$ , notée :

$$\Delta P_i = d_{ijk} \Delta\sigma_{jk} \quad (5)$$

avec  $d_{ijk}$ , le coefficient piézoélectrique qui s'exprime en  $C.N^{-1}$ . Il traduit la capacité du matériau à restituer des charges électriques suite à l'application d'une contrainte mécanique. Il s'agit d'un tenseur d'ordre 3 comprenant 27 coefficients indépendants. Comme les tenseurs de contrainte sont symétriques,  $\sigma_{jk} = \sigma_{kj}$ , le tenseur  $d_{ijk}$  est symétrique par rapport à ses deux indices  $j$  et  $k$  :  $d_{ijk} = d_{ikj} = d_{ij}$  où  $i, j = 1, 2$  ou  $3$  suivant le repère orthogonal représenté Figure 4.

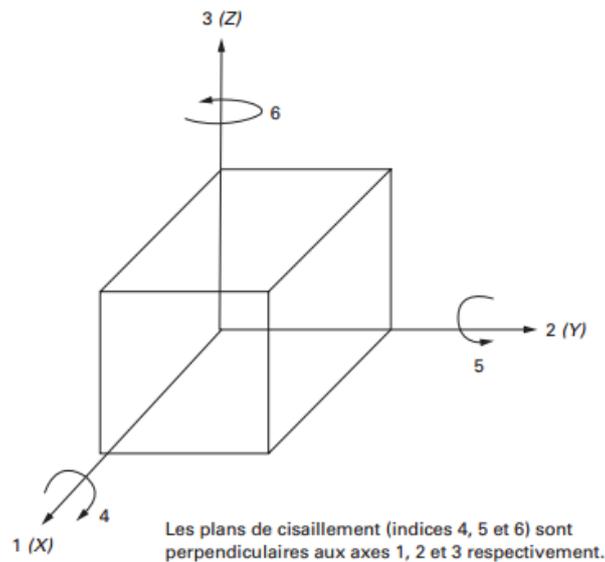


Figure 4. Définition des indices en relation avec les axes du repère orthogonal Oxyz. Extrait de [19].

La morphologie des matériaux piézoélectriques est souvent prévue pour privilégier certains modes de déformation. En fonction de la géométrie et de la direction de la polarisation par rapport à celle du champ électrique appliqué, il existe 13 modes de déformation différents. Le plus courant, dans le cas de composites piézoélectriques, est le mode longitudinal, ou mode 33 [19]. Ceci signifie que le champ électrique et la déformation mécanique ont la même direction (et le même signe si le  $d_{33}$  est positif). Le coefficient de couplage électromécanique  $k_{33}$  traduit l'efficacité de la conversion mécanique/électrique. De plus, la constante de tension piézoélectrique  $g_{33}$ , qui s'exprime en  $Vm.N^{-1}$  est définie suivant la relation suivante :

$$g_{33} = \frac{d_{33}}{\epsilon_{33}} \quad (6)$$

Avec  $\epsilon_{33}$ , la permittivité du matériau piézoélectrique à contrainte constante dans la direction 33.

## 2. Matériaux ferroélectriques

Les matériaux ferroélectriques présentent une polarisation permanente en l'absence de champ extérieur. Cet état n'est possible que pour une certaine symétrie de structure cristalline.

D'une manière générale, tous les cristaux peuvent être classés en 32 structures cristallographiques suivant leurs éléments de symétries, tels que les plans, les axes et les points de symétrie. Parmi ces structures, il existe 21 classes non-centrosymétriques, dont 20 sont piézoélectriques. Parmi ces classes piézoélectriques, 10 possèdent une polarisation électrique spontanée et sont dites polaires. Dans le cas où leur polarisation spontanée varie avec la température, ces cristaux sont dits pyroélectriques. Parmi les cristaux pyroélectriques enfin, certains seulement sont ferroélectriques.

## 3. Polarisation

La particularité des matériaux ferroélectriques est qu'un cycle d'hystérésis apparaît entre la polarisation électrique et le champ appliqué [20]. Il s'agit d'un comportement non-linéaire, caractéristique des matériaux ferroélectriques. Le champ coercitif  $E_c$ , est défini comme le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles électriques. Au-dessus de la température de Curie  $T_c$ , il se produit une transition structurale qui a pour effet de supprimer la polarisation. Le matériau devient alors paraélectrique et perd ses propriétés piézoélectriques.

## 4. Céramiques piézoélectriques

### a) Quelques céramiques courantes

Dans les années 1940, Von Hippel découvre le Titanate de Baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), première céramique ferroélectrique et piézoélectrique. En 1954, apparaissent les céramiques piézoélectriques Zircono-Titanate de Plomb (PZT) (ou LZT pour « *Lead Zirconate Titanate* »), aujourd'hui parmi les plus connues [21] du fait de leur haut coefficient piézoélectrique et de leur température de Curie élevée. Cependant, en 2003, des directives [22] ont été établies par l'Union Européenne afin d'arrêter la production de composés contenant du plomb. Ces législations ont stimulé la recherche portant sur des composés sans plomb, comme le  $\text{BaTiO}_3$  ou les niobates alcalins ( $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ...). Le nombre de publication sur ce sujet a augmenté exponentiellement depuis 1997 [22], [23].

Le champ coercitif de ces céramiques  $E_c$ , la température de Curie  $T_c$ , la permittivité relative  $\epsilon_r$ , le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , ainsi que le coefficient de couplage électromécanique

$k_{33}$ , sont présentés dans le Tableau 1 pour différents matériaux céramiques et polymères (pour comparaison) piézoélectriques.

	$E_c$ (kV.mm <sup>-1</sup> )	$T_c$ (°C)	$\epsilon_r$	$d_{33}$ (pC.N <sup>-1</sup> )	$k_{33}$
PZT	0,7 [24]	350 [8]	500-1200 [11], [21], [22]	300-618 [8], [24], [27]	0,51-0,56 [16], [24]
BaTiO <sub>3</sub>	0,1-2 [26]	130 [8], [25]	1700 [28]	190 [28]	0,52 [28]
NaNbO <sub>3</sub>	1,2-5 [29]–[33]	360-370 [34]–[39]	230-252 [30], [33]	28-41 [31], [37], [39]	0,2-0,3 [29], [32], [39]
KNbO <sub>3</sub>	17 [40]	430 [25]	450-650 [41]	92 [42]	0,49 [42]
LiNbO <sub>3</sub>	17 [43]	1150 [44]	40 [8]	16 [44]	-
PVDF	30-100 [26]	180 [8]	12 [8]	-20 -30 [8], [24]	0,2 [24]
P(VDF-TrFE)	40 [24]	100 [26]	5 [24]	-32 [24]	0,29 [24]

Tableau 1. Propriétés caractéristiques de céramiques et polymères piézoélectriques courants.

b) Niobate de sodium (NaNbO<sub>3</sub>)

La structure cristalline du NaNbO<sub>3</sub> est de type pérovskite ABO<sub>3</sub>. Cette céramique possède sept phases cristallines principales, notées U, T2, T1, S, R, P et N, ainsi que six transitions de phases. De nombreuses études ont été menées sur le NaNbO<sub>3</sub> du fait de sa grande complexité structurale. Sa particularité réside également dans le fait qu'elle peut être ferroélectrique (FE), antiferroélectrique (AFE) ou paraélectrique (PE) en fonction de la température.

La Figure 5 présente les différentes phases cristallines et propriétés électriques du NaNbO<sub>3</sub> en fonction de la température [34]–[39], [45].

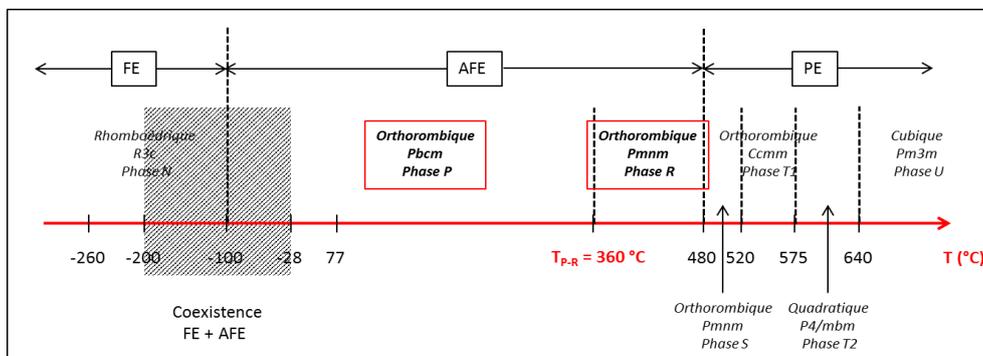


Figure 5. Différentes phases cristallines du NaNbO<sub>3</sub> et leurs propriétés électriques en fonction de la température.

La température de Curie du  $\text{NaNbO}_3$  est associée à la température de transition entre les phases orthorhombiques P ( $Pbcm$ ) et R ( $Pmnm$ ), notée  $T_{P-R}$ , qui se situe entre 340 °C et 400 °C en fonction de la technique d'analyse (DRX, Spectroscopie Raman, spectroscopie diélectrique dynamique), du caractère mono ou polycristallin des particules ainsi que de la taille des particules.

Moure et *al.* [37] ont étudié l'influence de la taille des grains de  $\text{NaNbO}_3$  sur la valeur de cette température de transition (spectroscopie Raman). Ils montrent que pour des particules de tailles inférieures à 70 nm, la transition de phase se situe à 180 °C. Pour des tailles comprises entre 200 nm et 400 nm, la transition s'effectue entre 310 °C et 330 °C. Enfin pour des grains de plus de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, la transition se fait à 370 °C.

Molak et *al.* [38] affichent cette transition entre 343 °C et 370 °C pour des échantillons monocristallins.

## 5. Nanocomposites hybrides piézoélectriques

Furukawa [46], en 1976, a été le premier à mettre en œuvre un composite piézoélectrique extrinsèque à partir d'une matrice polymère (polyépoxy) chargée de particules céramiques microniques piézoélectriques (PZT). Ce type de composite a suscité un intérêt particulier pour les applications capteurs et actionneurs.

Cependant, afin de générer la piézoélectricité macroscopique, une étape de polarisation est nécessaire. Un champ électrique est appliqué pour permettre l'orientation préférentielle des dipôles électriques au sein des particules ferroélectriques, dans le sens du champ électrique.

Dans la littérature, plusieurs techniques sont employées pour polariser un composite à base d'une matrice polymère chargée de particules ferroélectriques :

- La technique la plus répandue consiste à immerger l'échantillon dans un bain d'huile et à appliquer un fort champ électrique continu, à haute température pendant des temps longs (>500s) [26], [46]. Le refroidissement s'effectue sous champ afin de figer les dipôles électriques dans le sens du champ.
- La polarisation par effet corona [47], [48] consiste à appliquer un fort potentiel à un jeu d'aiguilles (appelées pointes corona) placées au-dessus de l'échantillon et créant une différence de potentiel. Elles agissent comme des intensificateurs de champ, qui créent une ionisation des molécules de gaz environnantes. La température est contrôlée par un plateau chauffant.
- L'application d'un champ alternatif basse fréquence, dont l'amplitude augmente à chaque cycle, sur l'échantillon préalablement métallisé. Lorsque le champ est

supérieur au champ coercitif du matériau, un cycle d'hystérésis apparait. Cette méthode est plus particulièrement préconisée dans le cas de polymères ferroélectriques (orientation des dipôles électriques portés par des séquences de macromolécules).

A travers l'étude d'un système PVDF-TrFE/PZT, Dias [49] en 1996 a établi que la polarisation n'est effective que si le champ appliqué  $\vec{E}_{appl}$ , est supérieur au champ coercitif de la céramique. D'autre part, le degré de polarisation peut être amélioré en augmentant le champ vu par les particules céramiques  $\vec{E}_p$ , en augmentant la permittivité de la matrice polymère  $\varepsilon_m$ , ou en diminuant celle de la céramique  $\varepsilon_p$ , suivant l'équation (7) suivante [50] :

$$\vec{E}_p = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon_p + 2\varepsilon_m} \vec{E}_{appl} \quad (7)$$

A titre d'exemple, Sa-Gong [51] a augmenté la permittivité de la matrice en la dopant avec une poudre conductrice comme du carbone, de l'argent, du silicium ou du germanium dans le composite PZT/polymère ou PT/polymère.

La valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ , d'une matrice chargée de particules piézoélectriques dépend également des paramètres de polarisation (champ appliqué, température, temps) [46], [49], [52], [53]. En effet, afin de bénéficier d'une permittivité plus importante, la température doit être supérieure à la température de transition vitreuse de la matrice polymère.

### III. NANOCOMPOSITES CONDUCTEURS (DISSIPATION DE CHARGES)

#### 1. Percolation électrique

##### a) *Phénoménologie*

La percolation, du latin « *percolare* » qui signifie « couler à travers », est un phénomène physique critique qui correspond au changement brusque des propriétés d'un système suite à la variation, même très faible, des conditions extérieures [54]. Ce passage, d'un état vers un autre, est appelé seuil de percolation. Dans le cas d'une percolation géométrique, il correspond à l'apparition d'un amas de taille infinie au sein du système.

Dès 1955, Pierre-Gilles de Gennes développa le concept de percolation en observant des petits systèmes magnétiques avec de petites particules d'amas : les amas deviennent de plus en plus gros jusqu'à s'étendre jusqu'à l'infini (seuil de percolation). De manière

concomitante, ce phénomène a été étudié par Hammersley [55] afin de décrire le passage d'un fluide à travers un milieu poreux.

Plus particulièrement, le phénomène de percolation électrique au sein d'une matrice polymère chargée de particules conductrices est décrit comme étant la transition brutale entre les états isolant et conducteur, qui intervient pour une certaine proportion de particules conductrices.

La valeur du seuil de percolation électrique peut être déterminée à travers une loi de puissance, établit par Kirkpatrick et Stauffer [56], [57], suivant la relation suivante :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0(p - p_c)^t \quad (8)$$

Où  $\sigma_{DC}$  est la conductivité du composite,  $\sigma_0$  la conductivité apparente de l'amas infini formé par les particules conductrices,  $p$  le taux de particules conductrices,  $p_c$  la valeur du seuil de percolation et  $t$  l'exposant critique universel qui dépend de la dimensionnalité du système ( $1 < t < 1,3$  pour un réseau percolant 2D et  $1,5 < t < 2$  pour un réseau percolant à 3D [56], [57]).

#### b) *Influence du facteur de forme*

Le facteur de forme  $\xi$  d'une particule est défini comme étant le rapport de la plus grande sur la plus petite dimension, typiquement la longueur  $l$  sur le diamètre  $d$ :

$$\xi = \frac{l}{d} \quad (9)$$

Ainsi, des particules sphériques, dites à faible facteur de forme, présentent un facteur de forme de 1 alors que les particules dites à haut facteur de forme, présentent un facteur de forme élevé, typiquement 10 000 dans le cas des nanotubes de carbone.

La position du seuil de percolation dépend du facteur de forme de la particule : plus le facteur de forme est important plus la quantité de particules pour atteindre la formation de l'amas infini est faible. Il est possible d'estimer la valeur du seuil de percolation par l'utilisation de différents modèles issus de simulations numériques [58]–[61]. Il apparait que le seuil de percolation n'est pas lié au volume réel de l'élément dispersé mais plutôt au volume autour de l'objet dans lequel le centre d'un autre objet identique ne peut pas pénétrer. Il est appelé « volume exclu ». Le concept du volume exclu est très étudié pour des systèmes percolants dans lesquels les objets ont un facteur de forme important, comme des

disques par exemple. La fraction volumique critique  $\phi_c$  qui correspond à la position du seuil de percolation, peut être estimée suivant la relation (10) [60], [61] :

$$\phi_c = 1 - \exp\left(-\frac{2 \langle V_{ex} \rangle}{\pi \xi}\right) \quad (10)$$

Avec  $\langle V_{ex} \rangle$  le volume exclu moyen.

On retrouve, dans la littérature, différentes valeurs du volume exclu moyen associées à différentes morphologies de particules conductrices : sphères, disques, bâtonnets, qu'elles soient pénétrables ou impénétrables (dures). Le Tableau 2 présente les valeurs typiques de facteur de forme  $\xi$ , de volume exclu moyen  $\langle V_{ex} \rangle$  ainsi que de seuil de percolation  $p_c$  pour trois types de particules différentes : le noir de carbone (3D), le graphène (2D) ainsi que les nanotubes de carbone (1D).

Particule	Noir de carbone	Graphène	Nanotubes de carbone
$\xi$	1	100-1000	10 000
$\langle V_{ex} \rangle$	1,8 [61]	2,3-2,8 [60], [61]	1,4 [61]
$p_c$ (%v)	8-10 [62]	2-4,5 [63]	0,4-1,4 [64]

Tableau 2. Seuils de percolation électrique pour trois particules de facteur de forme différent.

La recherche de facteur de forme élevé (nanotubes de carbone [8],[65], nanofils métalliques [66]) permet ainsi d'atteindre la propriété de transport de charges électriques avec de faibles taux tout en minimisant l'impact sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère.

En ce qui concerne le concept d'amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation local, la proportion de particules conductrices doit se situer en-dessous du seuil de percolation électrique [8] afin que les charges électriques créées par les particules céramiques se dissipent de manière homogène dans la matrice sans pour autant empêcher la polarisation macroscopique de l'échantillon ; c'est-à-dire que le composite doit rester macroscopiquement isolant.

### c) Influence de la nature de la particule

La valeur de la conductivité électrique d'un composite au-delà du seuil de percolation dépend exclusivement de la conductivité intrinsèque de la particule conductrice (métallique ou carbonée) et non de sa morphologie [67], [68]. Les polymères chargés de particules

carbonées comme le noir de carbone, les nanotubes de carbone ou le graphène, présentent des conductivités au-delà du seuil de  $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup>, ce qui est suffisant pour des applications de dissipation de charges électrostatiques. Pour atteindre des niveaux de conductivité supérieurs, pour de l'écoulement de charges par exemple, les polymères chargés de particules métalliques sont tout à fait intéressants car ils permettent d'atteindre des conductivités de l'ordre de  $10^2$  S.m<sup>-1</sup> [69], [70] pour de faibles taux (< 5%v). Ce facteur 100 entre les conductivités des composites chargés avec ces particules de nature différente est lié à leur conductivité intrinsèque : typiquement  $10^3$  S.m<sup>-1</sup> pour les particules carbonées, contre  $10^6$  S.m<sup>-1</sup> pour les particules métalliques. La différence observée entre la conductivité du composite et de la particule au-delà du seuil, de l'ordre de 0,1% à 1%, peut être attribuée à des résistances de contact entre les particules, dues à la présence d'effets tunnels, de revêtements organiques, de couches d'oxydation ou encore à la rugosité de surface [71].

Dans le cas du concept étudié dans cette thèse, ce n'est pas l'obtention d'une valeur de conductivité importante qui est recherchée mais une dissipation locale de charges électriques.

## 2. Mécanismes de conduction

L'introduction de particules conductrices dans une matrice polymère diélectrique permet d'augmenter la conductivité électrique macroscopique du composite. Les principaux mécanismes de transport de charge dans un solide désordonné sont les suivants :

- Le mécanisme par effet tunnel (Figure 6 a) intervient lorsqu'un porteur de charge d'énergie inférieure à la hauteur de la barrière de potentiel (niveau de Fermi), parvient à franchir cette barrière. C'est un phénomène qui ne peut s'expliquer qu'à travers les lois de la mécanique quantique. Ce mécanisme est observé à très basse température et est indépendant de la température.
- Le « *hopping* » (Figure 6 b), ou mécanisme de sauts, correspond au déplacement d'un porteur de charge entre deux états localisés (ou sites disponibles) situés au-dessus d'une barrière de potentiel. La conduction électrique à basse température est dominée par des sauts de charge à distance variable (VRH pour « *Variable Range Hopping* ») originellement proposé par Mott et Davis en 1979 [72]. C'est un processus de transport de charge assisté par les phonons (thermiquement activé).

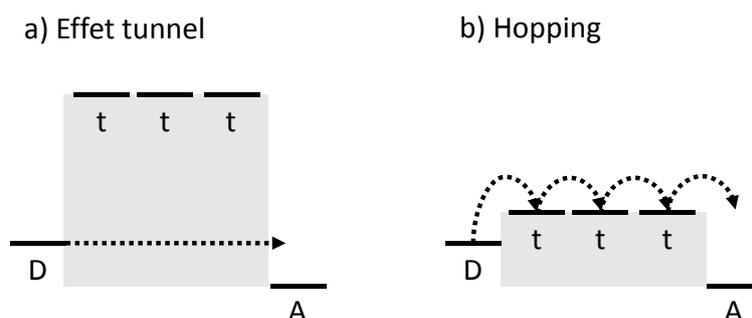


Figure 6. Schéma des mécanismes de transport de charge par effet tunnel a) et par hopping b) dans un système composé d'un donneur (D), de trois unités de transition (t) et d'un accepteur (A).

### 3. Particules conductrices carbonées

Les particules carbonées possèdent une faible masse volumique ( $1,8$  à  $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ ) par rapport aux particules métalliques, ce qui a pour avantage de limiter l'augmentation de la masse du composite suite à leur introduction. Deux types de particules de morphologies différentes (noir de carbone et graphène) sont présentés ici.

#### a) Noir de carbone

Le noir de carbone, qui est une forme purifiée de la suie, est largement utilisé en tant que charge dans les matériaux élastomères (caoutchouc pour les pneus) mais également comme pigment noir pour les encres et dans certaines peintures, vernis, laques, céramiques, émaux...

Dans le cas où cette particule n'est pas utilisée en tant que charge mais en tant qu'élément fonctionnel, pour améliorer les propriétés de conduction électrique d'un polymère par exemple, le carbone vitreux est davantage utilisé [73]. C'est une classe de carbone non graphitique, largement utilisée comme matériau d'électrode en électrochimie et comme creuset à haute température. Il est synthétisé à partir de précurseurs organiques (cellulose, résine phénolique, poly(chlorure de vinyle)...), soumis à une série de traitements thermiques à des températures allant jusqu'à  $3000 \text{ °C}$  [73]–[75]. La Figure 7 présente une image réalisée par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR) d'un carbone vitreux commercial, synthétisé à partir de polymères aromatiques réticulés, traité à une température de  $1000 \text{ °C}$ . Il présente une structure hautement désordonnée et microporeuse constituée de feuillets de graphène étroitement ondulés [74].

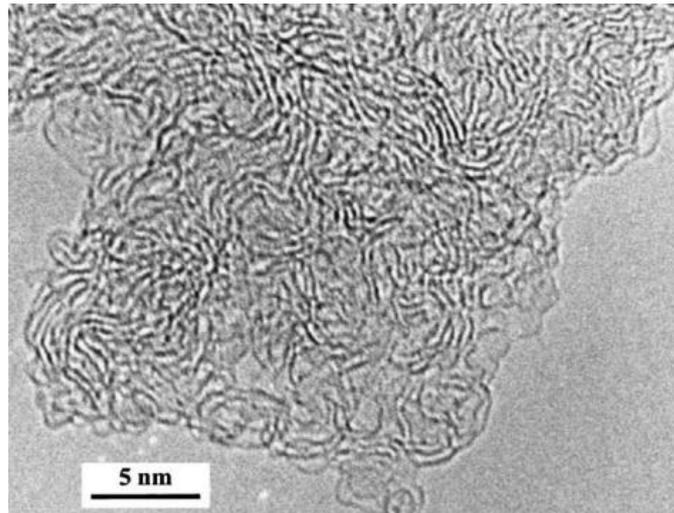


Figure 7. Image METHR d'un carbone vitreux commercial traité à 1000 °C. Extrait de [74].

Par abus de langage, le carbone vitreux sera également appelé « noir de carbone » tout au long de ce manuscrit.

#### b) Graphène

Le feuillet de graphène est défini comme étant une seule couche de carbone de structure graphitique, décrivant sa nature par analogie avec les hydrocarbonés aromatiques polycycliques, de taille quasi-infinie (IUPAC). D'une manière générale, dans la littérature, on parle de graphène pour une structure bi-dimensionnelle d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$ , d'épaisseur inférieure au nanomètre ou inférieure à 5 feuillets.

Cet agencement particulier d'atomes de carbone en nid d'abeille a été découvert pour la première fois par Kroto [76] en 1985 à travers la superstructure du « buckminsterfullerène »  $C_{60}$  (Figure 8 d). Par analogie avec la structure du fullerène  $C_{60}$ , une hypothèse a été formulée en 1992 par Dresslhaus [77] et vérifiée par Iijima [78] sur l'existence de « bucky fibers », aussi appelés « tubules de graphène », « microtubes graphitiques » ou encore « nanotubes de carbone » constitués d'une seule couche de graphène en nid d'abeille, enroulée sous forme de cylindre (Figure 8 c).

Il a ensuite fallu attendre 2004 pour que Geim et Novoselov [79], de l'Université de Manchester au Royaume-Uni, isolent un feuillet de graphène à partir de l'exfoliation mécanique de graphite naturel. Ce film graphitique monocristallin est arrangé en un réseau hexagonal bi-dimensionnel, de seulement quelques atomes d'épaisseur (Figure 8 b). Le prix Nobel de physique leur a été attribué en 2010 pour cette découverte.

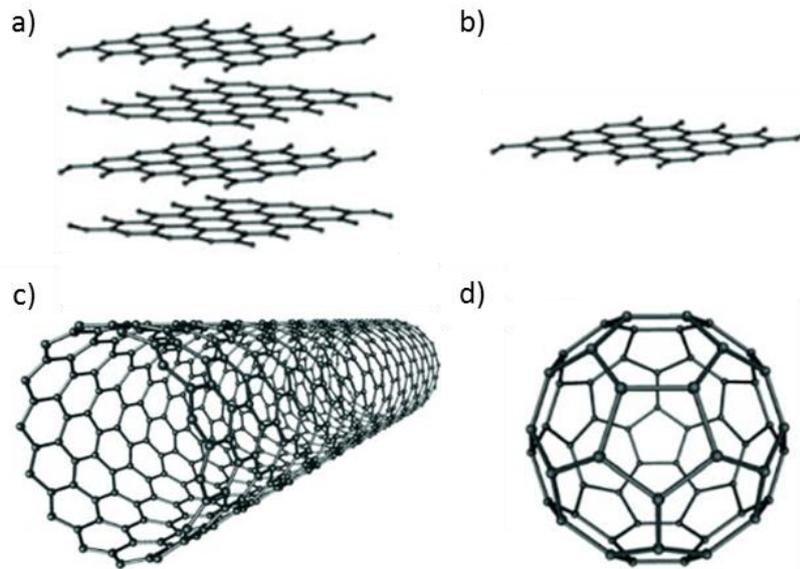


Figure 8. Schéma de quelques structures allotropiques du carbone : a) Graphite, b) Graphène, c) Nanotube de carbone simple paroi, d) Buckminsterfullerene. Extrait de [80].

Depuis, le graphène a suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique grâce à ses différentes propriétés [81]–[85] : une très grande mobilité de charges (électrons et trous) déterminée à  $230\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ , une très faible absorption de la lumière visible de 2,3%, une conductivité thermique importante de  $3000\text{ W/mK}$ , une très grande résistance mécanique de  $130\text{ GPa}$ , un module élastique important à  $1\text{ TPa}$  ainsi que la plus grande surface spécifique théorique ( $2600\text{ m}^2/\text{g}$ ).

#### IV. COMPOSITES AMORTISSANTS (TRANSDUCTION-DISSIPATION LOCALE)

##### 1. Matrices polymères chargées de particules piézoélectriques et conductrices

Une quinzaine d'études [16], [86]–[98] seulement portent sur l'amélioration des propriétés d'amortissement à travers l'introduction de deux types de particules différents dans une matrice polymère : des particules piézoélectriques (conversion mécano-électrique de la vibration mécanique) et des particules conductrices (dissipation des charges électriques dans le polymère).

La première matrice chargée de ce type a été mise en œuvre en 1991 par Sumita [16] à partir d'une matrice PVDF, de noir de carbone et de PZT ou PLZT. Le paramètre retenu pour mesurer l'amortissement est  $\tau$ , la constante de temps d'amortissement, qui correspond au temps pour lequel l'amplitude de la vibration devient égale à  $1/e$  (0,37) de la valeur initiale. Par l'insertion de 3,5%v de noir de carbone à une matrice déjà chargée à 50%v en PLZT,  $\tau$  diminue de moitié. L'amortissement peut également être estimé à travers le facteur de

perte,  $\tan \delta$ , appelé aussi facteur d'amortissement, qui correspond au rapport des parties imaginaires et réelles du module mécanique complexe. L'inconvénient de ce paramètre est qu'il minimise les modes de relaxations mécaniques observés à basse température, lors des analyses mécaniques dynamiques. A titre d'exemple, il a été montré que l'introduction de 8%v de fibres courtes de carbone dans une matrice de polyéthylène chlorée chargée à 40%v de BaTiO<sub>3</sub> entraînait une augmentation du  $\tan \delta$  de 40% à la température de transition vitreuse [96]. Une autre étude a également montré que 0,5%v de noir de carbone dispersé dans une matrice PVC chargée à 50%v en PZT entraînait une augmentation de 30% du  $\tan \delta$  [95]. Ainsi, l'insertion d'une faible quantité de particules conductrices dans un système polymère/particules piézoélectriques augmente significativement le facteur d'amortissement [87], par création d'un simple contact entre les particules dans la matrice.

Il est intéressant de noter que l'introduction de particules piézoélectriques, pour de faibles taux, dans un composite conducteur, n'a pas d'influence sur la valeur du seuil de percolation ou de la conductivité électrique atteinte au-delà du seuil. Le comportement du composite reste identique à un système biphasique métal/isolant [86], [95].

Les propriétés diélectriques du matériau sont optimales juste avant le seuil de percolation : l'introduction d'éléments conducteurs pour des taux inférieurs au seuil de percolation électrique, mais proche de ce dernier, permet d'augmenter la permittivité diélectrique du composite [90],[86]. La Figure 9 présente l'évolution de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$ , et du facteur de perte  $\tan \delta$ , en fonction du taux volumique de graphite  $f_g$ , pour un composite à matrice PVC chargée à 50%v en PZT [90]. Pour des fractions volumiques de graphite inférieures à 1%v,  $\epsilon_r$  et  $\tan \delta$  évoluent peu. Cependant, lorsque le taux de graphite augmente, les propriétés diélectriques changent brusquement due à la formation de l'amas percolant. Avec  $f_g = 1,6\%v$ ,  $\tan \delta$  est augmenté d'un facteur 4. En revanche, si la quantité de particules conductrices est trop importante, des pertes diélectriques liées à l'augmentation de la conductivité électrique sont observées [95].

Les études présentées dans cette partie montrent l'intérêt d'associer à la fois des particules piézoélectriques et conductrices, ce qui permet d'augmenter significativement la capacité d'amortissement de la matrice polymère.

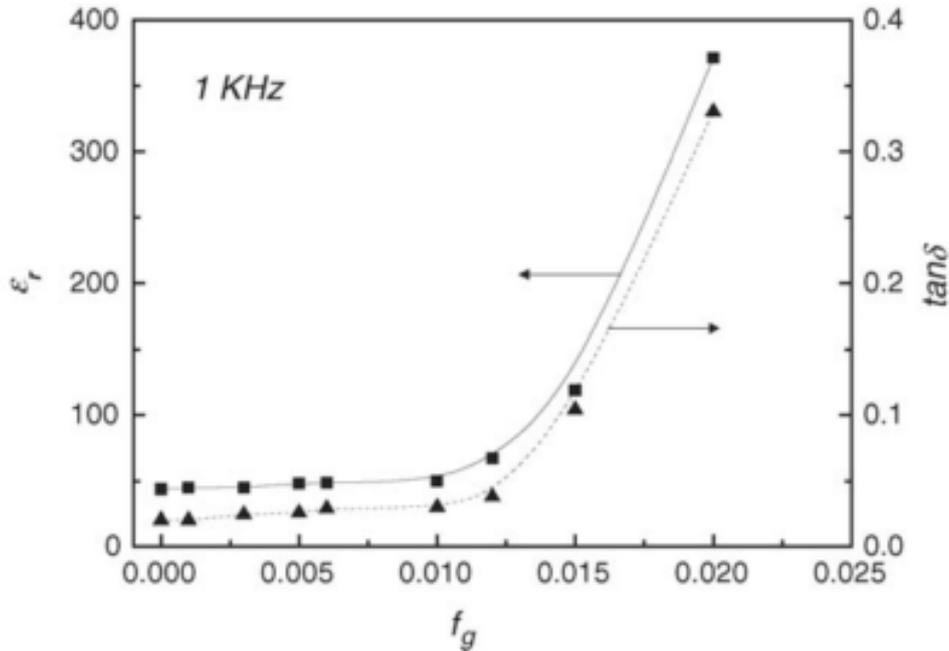


Figure 9. Evolution de la permittivité diélectrique  $\epsilon_r$  et du facteur de perte  $\tan \delta$  en fonction du taux volumique de graphite  $f_g$  pour un composite à matrice PVC chargée à 50%v en PZT. Extrait de [90].

## 2. Intégration de plis viscoélastiques dans une structure

Les composites à matrice polymère renforcés de fibres de carbone présentent un faible amortissement. Cependant, il peut être amélioré par le design des éprouvettes. Plusieurs solutions ont été étudiées, mais la plus courante concerne l'intégration d'une couche viscoélastique (élastomère, thermoplastique) entre les plis qui constituent le composite (couches élastiques) [99], [100]. Kerwin [101] a initié l'étude de l'amortissement apporté par une couche viscoélastique entre deux couches élastiques, en 1959, où il développe les expressions théoriques pour la propagation des ondes de flexion et pour l'amortissement dans une barre. Tanimoto [102] a montré que l'introduction d'un film de poly(éthylène) aux interplis augmente significativement la capacité d'amortissement du stratifié. Plus la différence de module entre le film viscoélastique et les plis autour est importante, plus l'énergie stockée dans le pli viscoélastique est importante et plus l'amortissement est important [103]. Cette couche est alors appelée CLD pour « *constrained layer damping* ».

La position du film viscoélastique dans l'épaisseur du stratifié est également stratégique. A titre d'exemple, Berthelot [104] et Sefrani [105] ont étudié plusieurs types de stratifiés différents avec une couche viscoélastique au milieu du stratifié (Figure 10 a) et deux couches réparties en dehors du plan médian (Figure 10 b).

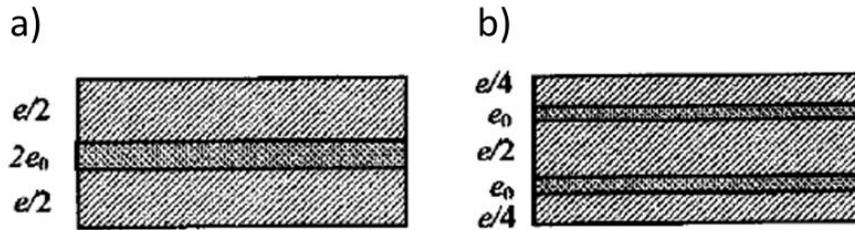


Figure 10. Schéma des stratifiés étudiés dans [105].

Où  $e_0$  est l'épaisseur de l'interpli de 0,2 mm, pour une épaisseur totale de 2,6 mm. Ils ont montré une augmentation du facteur d'amortissement plus importante dans le cas d'une seule couche que dans le cas de deux couches visco-contraintes, par rapport à un stratifié classique.

L'orientation des plis du stratifié, l'angle de drapage, a également été le sujet de plusieurs études [104], [106]. Liao et *al.* [103] ont montré que les composites drapés suivant un angle de  $45^\circ$  par rapport à l'interpli viscoélastique présentaient la capacité d'amortissement la plus importante.

Cependant, l'intégration de cet interpli à l'intérieur de la structure dégrade les propriétés mécaniques du stratifié. L'insertion de fibres courtes de carbone de  $1 \mu\text{m}$  de diamètre dans l'interpli a été une possibilité pour pallier ce problème [107], [108].

Afin de limiter l'impact de cet interpli sur toute une structure, le pli viscoélastique peut aussi recouvrir l'éprouvette de manière partielle, sous forme de patch visco-contraint (PCLD pour « Patch Constrained Layer Damping ») [106], [109]–[112] (Figure 11). Dans ce cas, plusieurs paramètres entrent en jeu : la longueur du patch, qui présente l'effet le plus important sur l'amortissement, la localisation du patch, l'épaisseur du film viscoélastique et l'épaisseur de la couche qui contraint le film. D'autre part, il est en général placé au niveau de la zone de plus fort cisaillement [100].

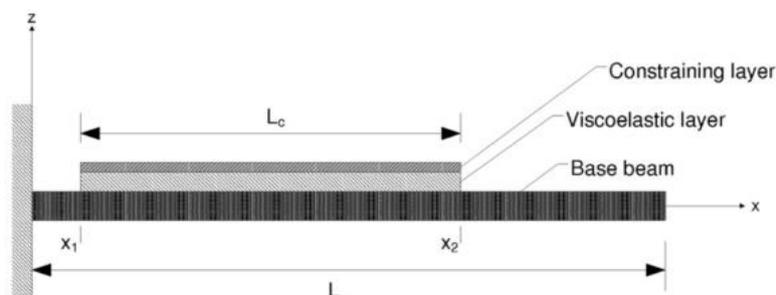


Figure 11. Poutre stratifiée avec un PCLD. Extrait de [111].

3. Intégration d'une matrice chargée de particules piézoélectriques et conductrices dans une structure

Nous avons vu précédemment que l'introduction de particules piézoélectriques et conductrices dans une matrice polymère améliore significativement l'amortissement du matériau. En se basant sur ce principe, Tanimoto [92] a étudié la possibilité de disperser des particules de PZT à la surface des plis de pré-imprégné. Les fibres de carbone étant conductrices, les charges électriques générées par les PZT sont dissipées par les fibres à travers le composite. Le mécanisme d'amortissement est représenté Figure 12. Le facteur d'amortissement du stratifié avec les particules PZT aux interplis est amélioré d'un facteur 4 par rapport à un stratifié classique.

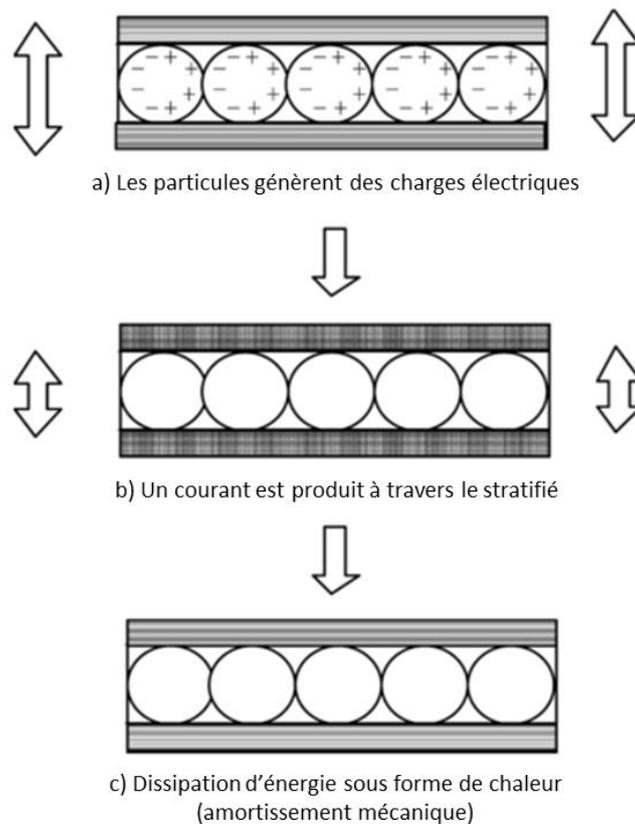


Figure 12. Mécanisme d'amortissement vibratoire dans un stratifié avec des particules PZT dispersées aux interplis. Extrait de [92].

Cependant, ce mécanisme n'est valable que pour de faibles taux de PZT ( $< 8 \text{ g.m}^{-2}$ ). Pour des taux plus importants, il est difficile de maintenir une bonne liaison entre les particules PZT et les fibres de carbone. C'est pour cela que Kim et al. [89] ont mis au point un revêtement des particules PZT avec du noir de carbone. Le noir de carbone assure la liaison entre les particules et les fibres de carbone, ce qui améliore l'amortissement du stratifié.

L'intégration d'une matrice polymère viscoélastique, chargée à la fois de particules piézoélectriques et conductrices, entre deux couches élastiques a été étudiée récemment par Carponcin et *al.* [87]. Le système étudié est constitué d'un polymère thermoplastique technique, le polyamide 11, dans lequel des particules PZT (30%v) et des nanotubes de carbone (NTC) (0,2%v) ont été dispersés. La Figure 13 représente la diminution de l'amplitude du mode de résonance (qui traduit la capacité d'amortissement du matériau) en fonction de l'accélération imposée lors de l'essai vibratoire pour trois échantillons : la matrice chargée de particules PZT, la matrice chargée de particules PZT et NTC et cette même matrice visco-contrainte entre deux plaques d'aluminium.

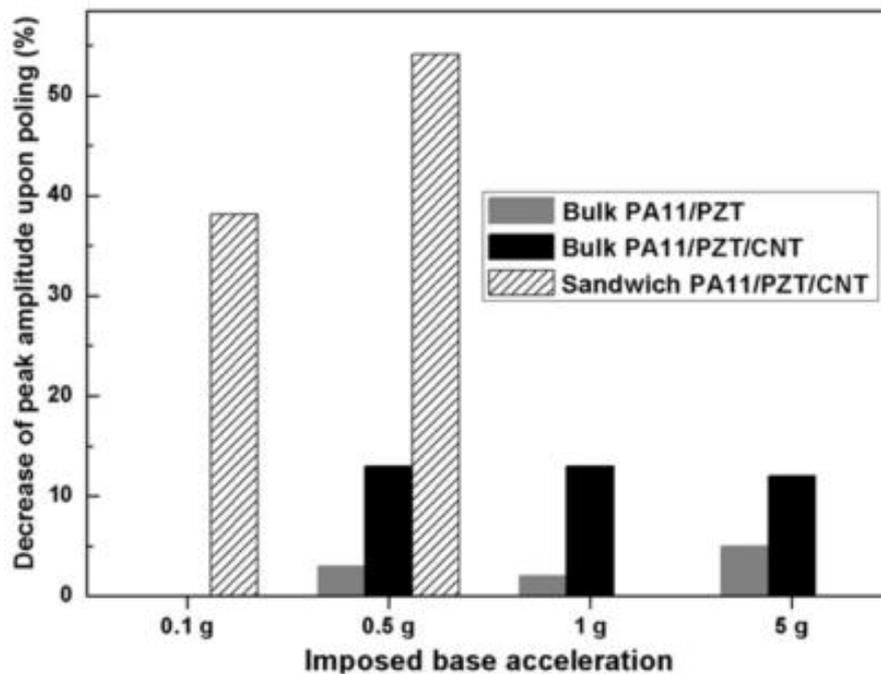


Figure 13. Diminution de l'amplitude du mode de résonance après polarisation en fonction de l'accélération imposée pour les matrices chargées de particules PZT, PZT et NTC et visco-contraintes. Extrait de [87].

Ces travaux ont montré deux choses :

- l'efficacité de l'amortissement à travers la synergie entre les deux types de particules : l'introduction des particules NTC entraîne une diminution de l'amplitude de 10% de plus qu'avec les PZT seules.
- l'apport de la configuration de pli visco-contraint sur l'amortissement vibratoire passif : les contraintes de cisaillement induites par les clinquants aluminium entraînent une diminution d'amplitude de 55% contre 13% pour la matrice chargée seule.

La plupart des matrices polymères utilisées pour l'étude de l'amortissement vibratoire passif à travers l'introduction d'éléments piézoélectriques et conducteurs concernent généralement des polymères thermodurcissables (polyépoxy) ou thermoplastiques non structuraux.

L'objet de ce travail de thèse est de montrer la faisabilité de cette solution amortissante via l'utilisation d'une matrice thermoplastique haute performance pour des applications à visée structurale. Le phénomène de dissipation d'énergie par transduction-dissipation local pourrait s'ajouter à l'amortissement viscoélastique intrinsèque du polymère ainsi qu'au *stick-slip* généré par les particules, tout en conservant de hautes performances mécaniques.



# CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

---

L'objet de ce chapitre est de présenter les différents matériaux utilisés : la matrice polymère, les particules piézoélectriques ainsi que les particules conductrices. Les protocoles de mise en œuvre de la matrice chargée ainsi que des composites sont également décrits. Les différentes techniques d'analyses utilisées sont détaillées au fur et à mesure.

## I. MATRICE POLYMERE : POLY(ETHER CETONE CETONE)

Le poly(éther cétone cétone) (PEKK) est un polymère thermoplastique semicristallin à haute performance mécanique. Il appartient à la famille des poly(aryle éther cétone) au même titre que le poly(éther éther cétone) (PEEK), le poly(éther cétone) (PEK) ou le poly(éther cétone éther cétone cétone) (PEKEKK). Sur la Figure 14 est présentée l'unité constitutive du PEKK.

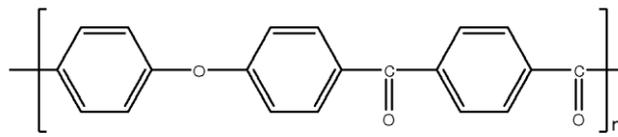


Figure 14. Unité constitutive du PEKK.

### 1. Configuration de chaîne

Lors de la synthèse, la proportion de chlorure téréphtalique (T) ou isophtalique (I) conditionne les propriétés finales du PEKK (température de transition vitreuse  $T_g$ , température de fusion  $T_f$  et taux de cristallinité  $\chi_c$ ). Différents rapports de T/I peuvent être employés pour synthétiser des PEKK menant à différentes configurations. L'incorporation de fractions isophtaliques est utilisée dans le but de diminuer la symétrie de la chaîne et ainsi diminuer la cinétique de cristallisation. L'avantage du PEKK par rapport au PEEK (le PAEK le plus utilisé à ce jour) est qu'il présente également une haute  $T_g$ , mais une  $T_f$  plus basse, liée à la fraction d'isophtalique positionnée en *meta* sur la chaîne [113].

Le PEKK utilisé dans le cadre de ces travaux est le PEKK 7003, commercialisé par Arkema, sous forme de poudre de 20  $\mu\text{m}$  de diamètre ( $d_{50}$ ). Il fait partie de la série 7000, i.e. il présente un rapport T/I de 70/30. Deux lots différents, approvisionnés en 2014 et 2016, ont été utilisés dans le cadre de ces travaux. Il a été vérifié que les propriétés physiques et mécaniques de ces deux lots ne présentent pas de différence significative.

L'ensemble des échantillons de PEKK ont été mis en œuvre sous presse uniaxiale, à une température de 360 °C.

## 2. Analyse de la structure physique par Analyse Calorimétrique Diatherme active

La structure physique du PEKK 7003 a été étudiée par Analyse Calorimétrique Diatherme (ACD) active. Cette technique consiste à mesurer l'échange de flux de chaleur entre l'échantillon et le four, par rapport au four de référence. Les deux fours sont maintenus à la même température par ajustement de la puissance électrique au cours d'une rampe en température. Les différents évènements sont ainsi mis en évidence : la fusion (endothermique), la cristallisation (exothermique) ainsi que la transition vitreuse (athermique).

Les analyses ont été faites à l'aide d'un calorimètre DSC7 de Perkin Elmer, de 50 °C à 395 °C, avec une rampe en température de 20 °C.min<sup>-1</sup>, sous flux d'azote. L'incertitude sur les mesures de température est de 0,1 °C, et de 0,2 J.g<sup>-1</sup> sur les mesures d'enthalpie. L'échantillon de PEKK 7003 est préalablement chauffé à 395 °C afin de s'affranchir de son histoire thermique. La Figure 15 présente le thermogramme du PEKK 7003 relatif au premier refroidissement suivi de la deuxième montée en température.

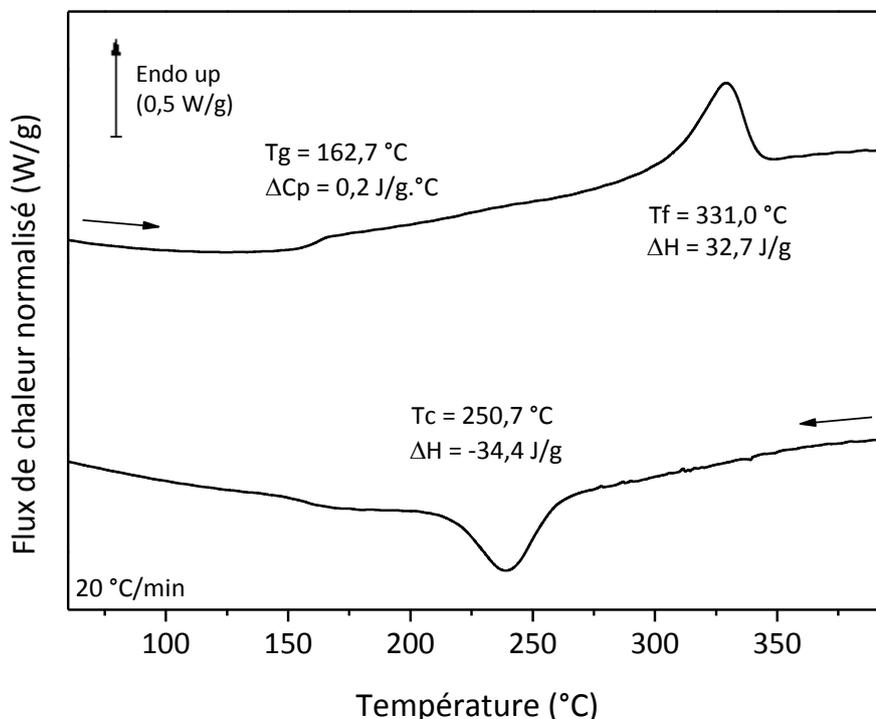


Figure 15. Thermogramme ACD du PEKK 7003 à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

La température de transition vitreuse est mesurée à 162,7 °C (point d'inflexion), au cours de la montée en température : le saut de capacité calorifique est plus marqué et nous n'observons pas de relaxation enthalpique. La température de fusion, mesurée au maximum du pic, est de 331,0 °C, ce qui est cohérent avec les données du fournisseur ( $T_g = 162$  °C,  $T_f = 332$  °C). La température de cristallisation est mesurée au refroidissement à 250,7 °C au maximum du pic.

Le taux de cristallinité  $\chi_c$  est calculé par le rapport entre l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$  et l'enthalpie de fusion théorique pour un polymère 100% cristallin  $\Delta H^{100\%}$ . L'enthalpie de fusion théorique du PEKK n'étant pas disponible, la valeur relative au PEEK a été utilisée ( $\Delta H^{100\%} = 130 \text{ J.g}^{-1}$ ). Le taux de cristallinité est déterminé à 26,4 % pour cet échantillonnage.

Lorsque le refroidissement s'effectue trop rapidement, les cristallites n'ont pas le temps de se former. Le système est alors figé dans un état métastable avec une phase amorphe cristallisable. Une cristallisation froide peut ainsi apparaître lors d'une remontée en température. Afin de s'affranchir de cet effet et compléter la cristallisation, un recuit systématique des échantillons sera effectué avant chaque analyse à 250 °C pendant 30 min.

### 3. Analyse de la stabilité thermique par Analyse Thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à appliquer une rampe en température à un échantillon et à mesurer sa perte de masse en fonction de la température. Les analyses sont réalisées à l'aide d'une ATG Q50 de thermal Analysis, sous air afin que le polymère se dégrade totalement. La vitesse de rampe est de 20 °C.min<sup>-1</sup>, de la température ambiante jusqu'à environ 1000 °C.

Le thermogramme ATG du PEKK 7003 en poudre est représenté Figure 16. La dégradation du PEKK intervient à haute température du fait de son caractère thermostable : à 498 °C ± 1 °C, la perte de masse est de seulement 0,5%. Au-delà de 750 °C, le polymère est totalement dégradé (0% de résidu).

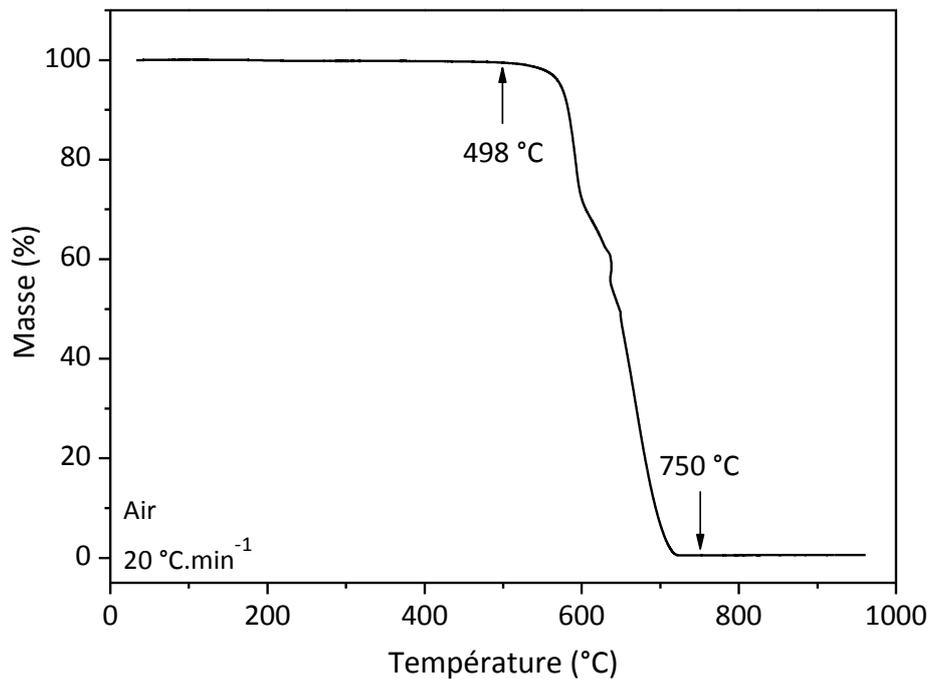


Figure 16. Thermogramme ATG du PEKK 7003, sous air, à 20 °C.min<sup>-1</sup>.

Des analyses ATG en isotherme ont également permis de vérifier que la mise en œuvre des éprouvettes à 360 °C n'entraîne pas de dégradation du polymère, en termes de perte de masse (Annexe 2).

Cette analyse a été utilisée afin de caractériser la stabilité thermique du PEKK 7003, mais également afin de déterminer la fraction expérimentale de particules céramiques présente dans le nanocomposite, à travers la mesure du pourcentage massique de résidu après dégradation complète du PEKK (Cf. Chapitre 3).

#### 4. Analyse du comportement mécanique par Analyse Mécanique Dynamique

##### a) Principe

L'Analyse Mécanique Dynamique (AMD) consiste à solliciter un matériau soumis à une déformation sinusoïdale  $\gamma^*$  imposée, de pulsation  $\omega$  constante :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (11)$$

La réponse du matériau se traduit par la mesure de la contrainte  $\sigma^*$ , également sinusoïdale mais déphasée d'un angle  $\delta$  lié aux propriétés intrinsèques du matériau :

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{[i\omega t + \delta]} \quad (12)$$

Le comportement mécanique du matériau est alors défini par le module mécanique complexe :

$$G^* = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (13)$$

$G'(\omega)$  est le module conservatif : il représente la réponse de l'échantillon lorsqu'il est en phase avec la déformation (comportement élastique).  $G''(\omega)$  représente la composante dissipative, lorsque la réponse du matériau est en quadrature de phase avec la déformation (comportement viscoélastique).  $G''$  est directement relié à la quantité d'énergie dissipée par le matériau lors de l'essai mécanique dynamique.

Le facteur de perte (ou facteur d'amortissement)  $\tan \delta$  est défini comme le rapport entre les composantes dissipative et conservative :

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (14)$$

#### b) Dispositif expérimental

Les AMD sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre ARES Rheometric Scientific de Thermal Analysis Instrument, à déformation imposée, en configuration torsion rectangulaire. L'échantillon est disposé verticalement entre deux mors. Le moteur impose la déformation sinusoïdale au niveau du mors inférieur. Un capteur de force est présent sur le mors supérieur afin de mesurer le couple de torsion induit par l'échantillon.

#### c) Analyse à 0,1% de déformation

La déformation imposée ainsi que la fréquence sont déterminées pour se situer dans la zone de réponse linéaire de l'échantillon, à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  et 0,1% respectivement (Annexe 3). Une rampe en température de  $3 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  est appliquée afin d'identifier les différents modes de relaxation du matériau. Le thermogramme AMD du PEKK 7003 est présenté Figure 17.

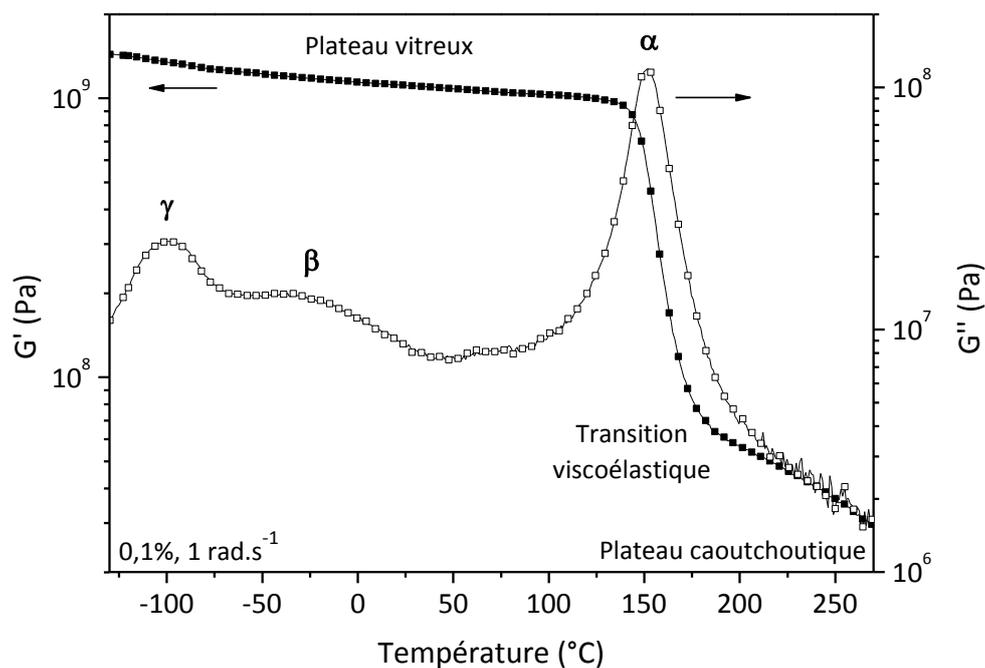


Figure 17. Thermogramme AMD du PEKK 7003.

La chute du module  $G'$ , entre 140 °C et 180 °C, est associée à la transition viscoélastique du PEKK, qui correspond au passage de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique. Dans sa gamme d'utilisation, c'est-à-dire à des températures inférieures à  $T_g$ , le PEKK est à l'état vitreux. Le module conservatif  $G'$  est de 1,5 GPa à 20 °C.

Le module dissipatif  $G''$  met en évidence trois modes de relaxation mécanique [114], [115] caractéristiques de la mobilité moléculaire des différentes entités relaxantes :

- $\alpha$ , à 165 °C, est associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse
- $\beta$ , entre -60 °C et 0 °C, est attribué à l'oscillation des noyaux aromatiques autour de la chaîne polymère
- $\gamma$ , entre -130 °C et -60 °C, met en évidence la présence d'interactions entre les fonctions cétones et les molécules d'eau absorbées

#### d) Equivalence temps/température

L'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes des temps de relaxation extraits des analyses AMD, à différentes températures  $T$ , sur une des courbes choisie comme référence (courbe maitresse) à une température  $T_0$ , par une translation horizontale d'un facteur appelé facteur de glissement  $a_{T/T_0}$  dépendant de la température. En d'autres termes, cela correspond à un changement d'échelle de temps (ou de fréquence) pour chaque température [116].

Ferry [117] a montré empiriquement que les valeurs de  $a_{T/T_0}$  suivent l'équation suivante :

$$\text{Log}(a_{T/T_0}) = \text{Log}\left(\frac{\tau_T}{\tau_{T_0}}\right) = \frac{-C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (15)$$

Avec  $C_1^0$  et  $C_2^0$  des constantes dépendant de la nature du polymère et de la température de référence.

Lorsque la température de référence est choisie comme étant la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère, Williams, Landel et Ferry [118] ont déterminé que ces coefficients varient peu d'un polymère à l'autre et sont égaux à 17,44 et 51,6° respectivement.

e) *Analyse entre 0,1% et 1% de déformation*

Contrairement aux analyses précédentes, la déformation imposée est choisie entre 0,1% et 1% de déformation afin de générer des non-linéarités de la réponse du matériau. L'analyse est réalisée en isotherme. Plusieurs cycles de déformation sont appliqués. La contrainte mesurée  $\sigma$  est tracée en fonction de la déformation imposée  $\gamma$  pour le dixième cycle, après stabilisation de la réponse du matériau (cf. Annexe 5), ce qui génère une boucle d'hystérésis. L'aire à l'intérieure de la boucle correspond directement à la quantité d'énergie dissipée lors de l'essai. Sur la Figure 18 sont représentées les boucles d'hystérésis du PEKK, pour des déformations de 0,1%, 0,25%, 0,5%, 0,75% et 1%, à 1 rad.s<sup>-1</sup>. Les traits pointillés mettent en évidence la zone de linéarité à 0,1% de déformation.

Les boucles d'hystérésis sont parfois étroites et il est difficile de les identifier. Lorsque cela s'avère nécessaire, il est possible « d'ouvrir » les boucles par la soustraction d'une composante linéaire à la contrainte, suivant l'équation :

$$\sigma' = \sigma - P\gamma \quad (16)$$

Avec  $\sigma'$  la contrainte recalculée,  $\sigma$  la contrainte mesurée,  $P$  la pente de la courbe relevée à  $\pm 0,1\%$  de déformation (comportement linéaire) et  $\gamma$  la déformation imposée. Les boucles d'hystérésis ainsi calculées sont présentées Figure 19.

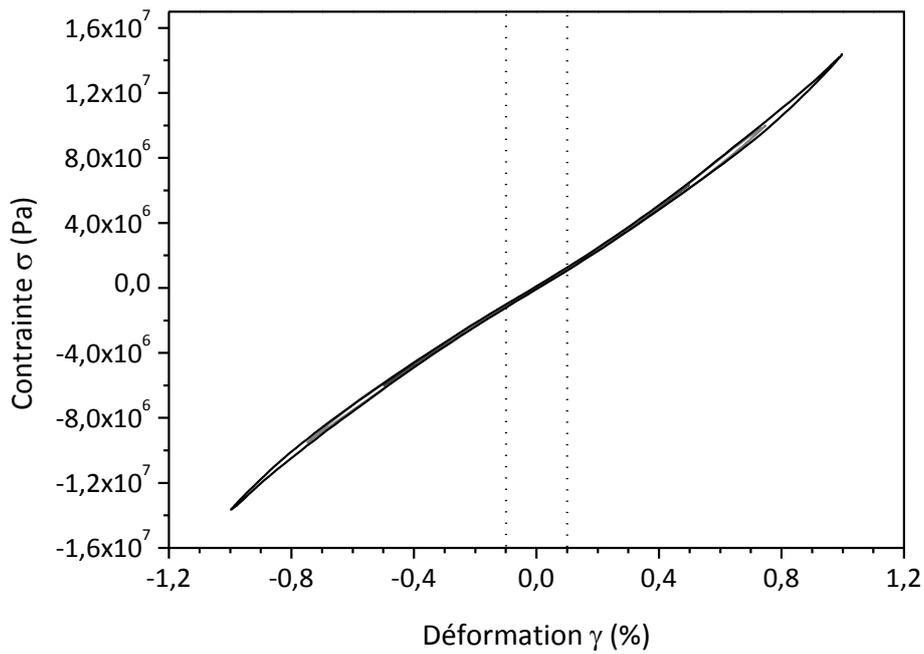


Figure 18. Boucles d'hystérésis du PEKK 7003 à 25 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>.

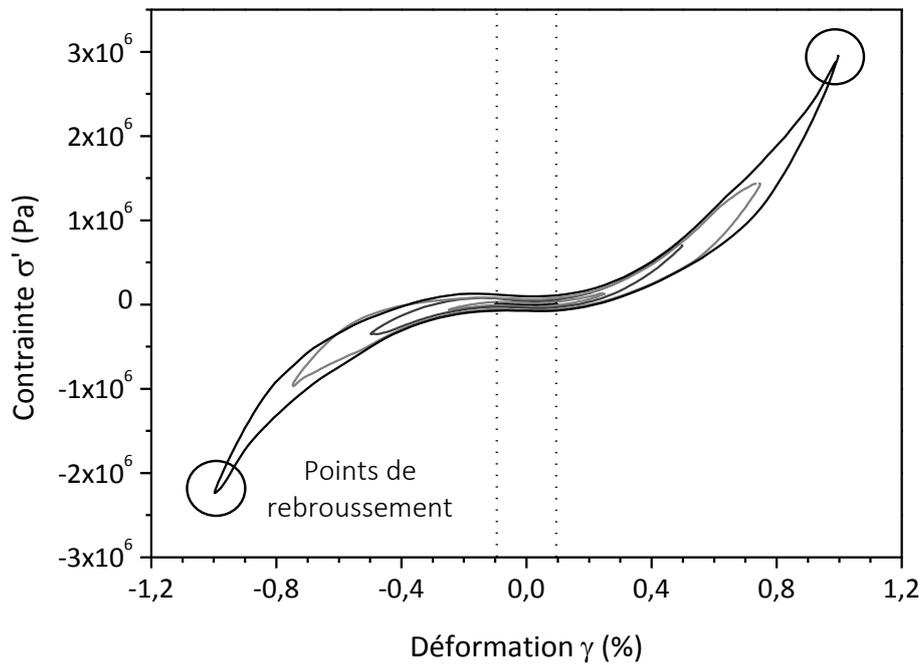


Figure 19. Boucles d'hystérésis du PEKK 7003 à 25 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>, après soustraction de la composante linéaire.

Afin d'étudier l'influence de la température sur la réponse du PEKK, des boucles d'hystérésis ont été déterminées à la température de transition vitreuse, 162 °C (Figure 20).

A 25 °C, la forme non ellipsoïde des boucles met en évidence des phénomènes de non-linéarité de comportement du matériau. La contrainte évolue selon une loi cubique en fonction de la déformation. Les points externes non réguliers sont appelés points de rebroussement.

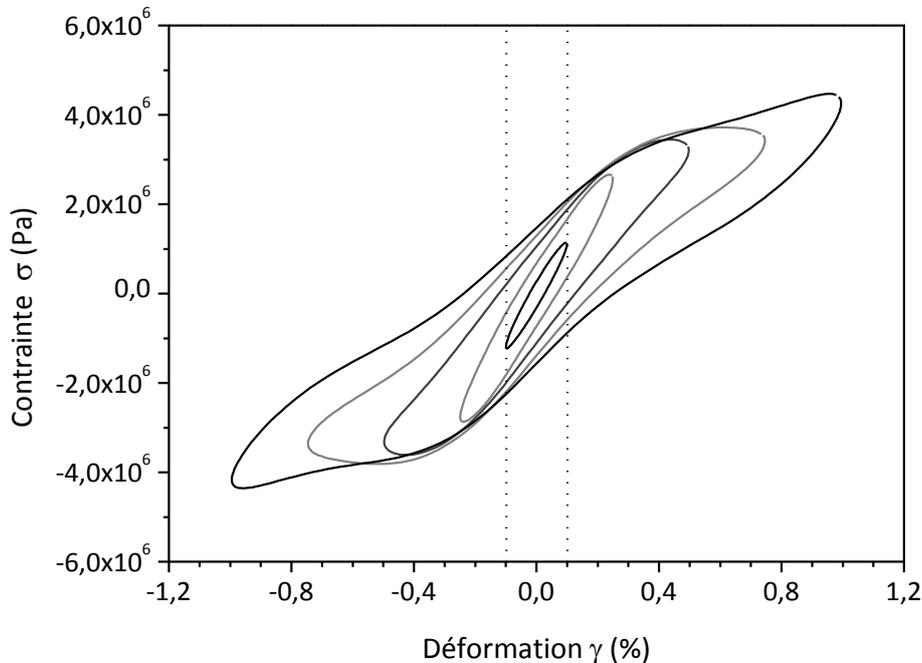


Figure 20. Boucles d'hystérésis du PEKK 7003 à 162 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>.

A 162 °C, les boucles réalisées à 0,1% et 0,25% de déformation sont ellipsoïdales, ce qui est caractéristique d'un comportement linéaire lié à une dissipation purement viscoélastique. Les boucles réalisées à déformation plus importantes présentent des non-linéarités de comportement. L'aire de ces boucles est bien plus importante qu'à 25 °C. Nous avons vu précédemment que la dissipation est maximale au niveau du mode  $\alpha$  (amplitude du module dissipatif  $G''$ ), qui mène à une dissipation d'énergie maximale. Les travaux de Kitagawa et *al.* [119], [120] ont montré la même morphologie de boucle d'hystérésis pour le polypropylène, à l'état caoutchoutique, soumis à un cycle de déformation en torsion.

La Figure 21 montre l'évolution de l'aire des boucles d'hystérésis, et donc de l'énergie dissipée, pour trois températures : -100 °C, qui correspond au maximum du pic attribué au mode de relaxation  $\gamma$ , déterminé à 0,1% de déformation et 1 rad.s<sup>-1</sup>, 25 °C et 162 °C. Afin de maximiser l'amplitude du mode  $\gamma$ , les échantillons ont préalablement été immergés dans l'eau pendant 15 heures.

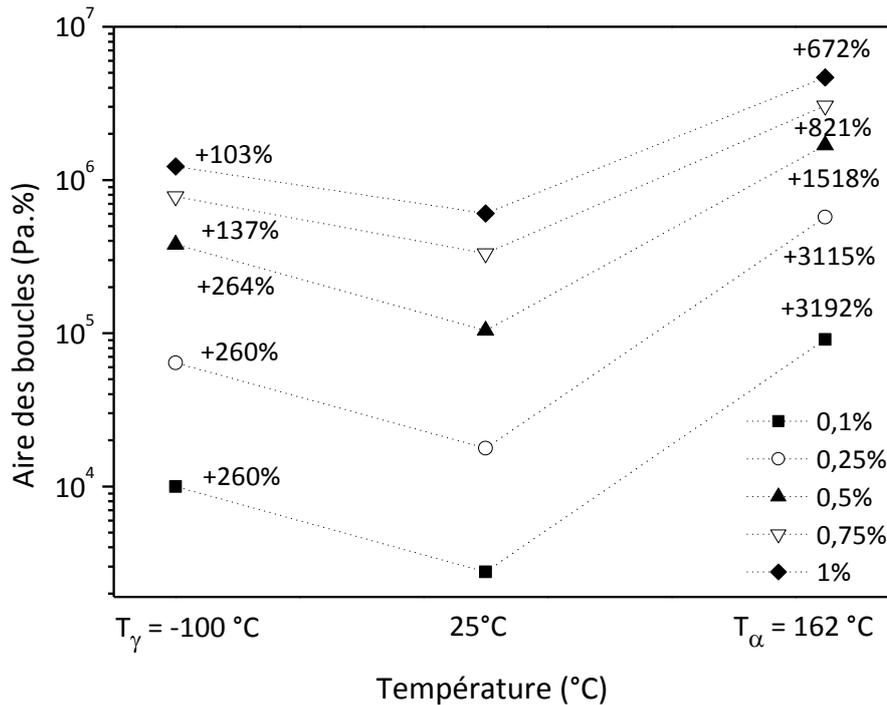


Figure 21. Evolution de l'aire des boucles d'hystérésis du PEKK avec la température, à  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  pour des déformations comprises entre 0,1% et 1%.

Il est intéressant de noter que l'énergie dissipée évolue de la même manière à travers l'aire des boucles, qu'à travers le module dissipatif  $G''$ : la dissipation est 30 fois plus importante à  $T_\alpha$  qu'à  $T_\gamma$ , à 0,1% de déformation, qui est plus importante qu'à 25 °C. Ceci est dû au fait que se sont deux représentations différentes basées sur les mêmes données expérimentales. D'autre part, plus la déformation imposée est importante, moins cet effet de dissipation est marqué.

La représentation des résultats d'analyse AMD sous forme de boucles d'hystérésis n'est pas couramment utilisée dans l'étude des propriétés mécaniques de matériaux polymères. Elle est davantage utilisée dans le cas de systèmes mécaniques [121] ou d'assemblages [122] à partir d'essais mécaniques statiques [123] (traction, compression), afin d'étudier l'évolution des propriétés en fonction du nombre de cycle et/ou la dissipation d'énergie [124]. La littérature est très riche quant à la modélisation des boucles d'hystérésis [125].

## 5. Analyse du comportement diélectrique par Spectroscopie Diélectrique Dynamique

### a) Principe

La Spectroscopie Diélectrique Dynamique (SDD) [126], [127] consiste à analyser l'effet d'un champ électrique  $\vec{E}$ , appliqué aux bornes d'un matériau diélectrique, sur sa polarisation  $\vec{P}$  suivant l'équation :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(\omega) \quad (17)$$

Où  $\varepsilon_0$  est la permittivité relative du vide,  $\varepsilon^*$  la permittivité relative complexe du matériau et  $\omega$  la pulsation.

La polarisation dans les matériaux diélectriques, soumis à un champ électrique, résulte de l'orientation de dipôles électriques. Les temps de relaxation  $\tau$ , temps d'établissement de la polarisation, associés dépendent de la nature des entités concernées. Ainsi la polarisation est la somme de plusieurs contributions :

- La polarisation électronique : déformation du nuage électronique,  $\tau = 10^{-15}$  s
- La polarisation ionique ou atomique : déplacement des électrons des liaisons covalentes,  $\tau = 10^{-12}$  à  $10^{-11}$  s
- La polarisation dipolaire : orientation des molécules présentant un moment dipolaire,  $\tau = 10^{-9}$  à  $10^5$  s
- La polarisation Maxwell-Wagner-Sillars (M.W.S.) : accumulation de charges aux interfaces des hétérogénéités du matériau,  $\tau > 10^3$  s
- La polarisation interfaciale : accumulation de charges aux interfaces matériau/électrodes,  $\tau > 10^3$  s

La permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon^*(\omega)$  est composée d'une partie réelle  $\varepsilon'(\omega)$ , associée aux phénomènes diélectriques capacitifs n'entraînant pas de perte d'énergie, et d'une partie imaginaire  $\varepsilon''(\omega)$ , associée aux phénomènes dissipatifs suivant la relation :

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (18)$$

Le rapport entre les parties dissipative et conservative de la permittivité diélectrique complexe est défini comme étant  $\tan \delta$ , le facteur de perte diélectrique.

b) *Dispositif expérimental*

L'analyse du comportement diélectrique du PEKK ainsi que des nanocomposites PEKK/graphène a été réalisée à l'aide d'un spectromètre Novocontrol BDS 4000 associé à un analyseur d'impédance Alpha-A du même constructeur. Les mesures sont réalisées avec une gamme de fréquences allant de  $10^{-2}$  Hz à  $10^6$  Hz, pour des isothermes allant de  $-150$  °C à  $200$  °C, par pas de  $5$  °C. Les échantillons de PEKK sont des films de  $100$   $\mu$ m d'épaisseur et  $20$  mm de diamètre. Les échantillons de nanocomposites PEKK/graphène sont sous forme de pastilles de  $1$  mm d'épaisseur et  $20$  mm de diamètre. Cette analyse n'a pas été effectuée sur les nanocomposites PEKK/noir de carbone.

Les échantillons, placés entre deux électrodes, sont soumis à une tension électrique sinusoïdale de pulsation  $\omega$  :

$$U^*(\omega) = U_0 e^{i\omega t} \quad (19)$$

Les matériaux caractérisés n'étant pas des diélectriques parfaits, l'orientation des dipôles électriques se fait avec un léger retard, appelé déphasage  $\delta$ . Le courant sinusoïdal induit, circulant dans l'échantillon, s'exprime alors :

$$I^*(\omega) = I_0 e^{(i\omega t + \delta)} \quad (20)$$

L'impédance électrique complexe correspond au rapport entre la tension complexe appliquée et le courant induit :

$$Z^*(\omega) = \frac{U^*(\omega)}{I^*(\omega)} \quad (21)$$

Nous nous intéresserons à la permittivité diélectrique complexe  $\varepsilon^*(\omega)$  déduite de l'impédance complexe, définie par la relation suivante :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_0 Z^*(\omega)} \quad (22)$$

Où  $C_0$  correspond à la capacité d'un condensateur dans le vide.

## c) Analyse des modes de relaxation diélectrique du PEKK 7003

La Figure 22 met en évidence la surface diélectrique de la partie imaginaire de la permittivité  $\varepsilon''$  du PEKK, en fonction de la fréquence  $\omega$  et de la température. Trois modes de relaxation diélectrique anisothermes sont identifiables :  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ .

La relaxation  $\gamma$  se situe entre  $-130\text{ °C}$  et  $50\text{ °C}$ . Elle met en évidence la présence d'interactions dipolaires entre les molécules d'eau absorbées par le polymère et les fonctions cétone de la macromolécule. A plus haute température, la relaxation  $\beta$ , entre  $50\text{ °C}$  et  $150\text{ °C}$ , est liée à l'oscillation des noyaux aromatiques autour de la chaîne polymère. Le mode  $\alpha$ , entre  $150\text{ °C}$  et  $200\text{ °C}$ , correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Enfin, à plus haute température,  $\varepsilon''$  augmente fortement du fait de l'accumulation de charges électriques aux interfaces ; la conductivité  $\sigma$  du polymère est augmentée.

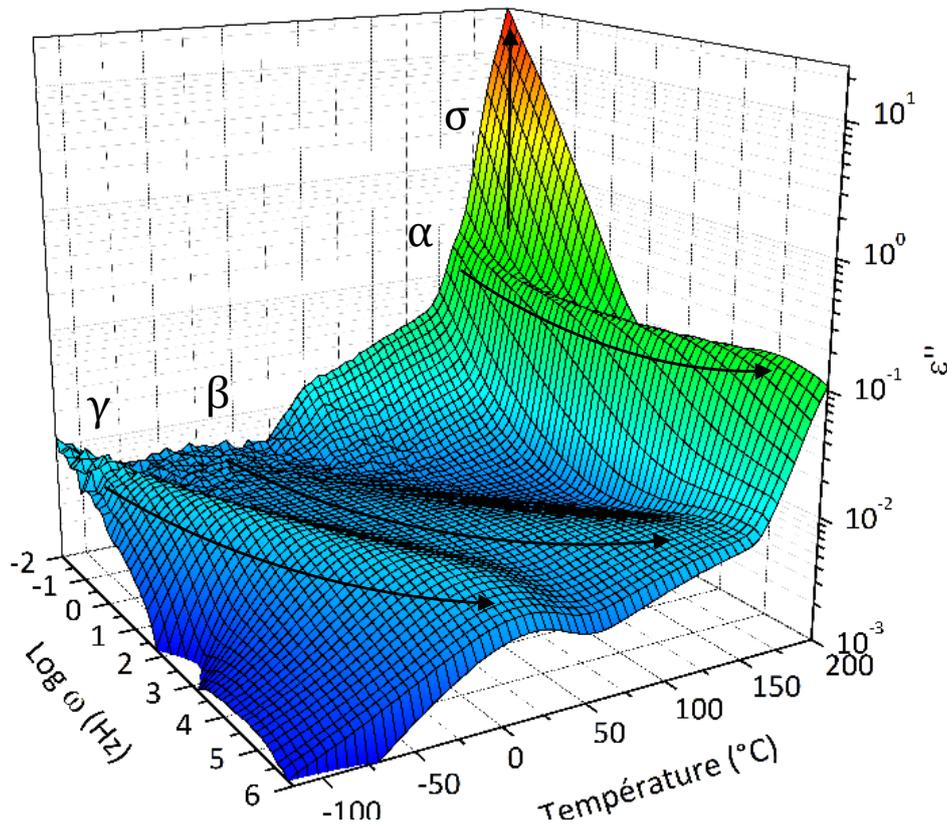


Figure 22. Cartographie des relaxations diélectriques de la partie dissipative de la permittivité  $\varepsilon''(\omega, T)$  du PEKK 7003.

Afin d'analyser les phénomènes de relaxation dipolaire, les temps caractéristiques sont extraits pour chaque isothermes. L'équation de Havriliak-Négami (HN) [128] permet de déterminer les temps caractéristiques moyens par ajustement analytique de la permittivité :

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\beta_{HN}}} \quad (23)$$

Avec  $\varepsilon_s$  la permittivité statique,  $\varepsilon_{\infty}$  la permittivité diélectrique à fréquence infinie,  $\tau_{NH}$  le temps de relaxation moyen,  $\alpha_{HN}$  et  $\beta_{HN}$  les paramètres d'ajustement, compris entre 0 et 1, respectivement liés à la largeur et à l'asymétrie du pic de relaxation diélectrique.

d) *Dépendance en température des modes de relaxation dipolaire du PEKK 7003*

La dépendance en température des modes de relaxation dipolaire dépend de l'état physique du polymère. Deux comportements distincts sont possibles.

Les modes de relaxation à des températures en dessous de  $T_{\alpha}$ , sont caractéristiques d'entités relaxantes localisées. Ces phénomènes sont activés thermiquement et répondent à un comportement de type Arrhenius :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (24)$$

Avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel,  $\Delta H$  l'enthalpie d'activation qui s'exprime en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , et  $R$  la constante des gaz parfaits. Ce type de comportement se manifeste par une droite lorsque le logarithme du temps de relaxation est tracé en fonction de l'inverse de la température.

Les modes de relaxation à des températures proches de  $T_{\alpha}$  ou supérieures, sont généralement liés à des entités relaxantes délocalisées sur toute la chaîne polymère. Leur dépendance en température n'est pas nécessairement linéaire. Ce comportement peut être décrit par la notion de volume libre. L'équation de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) peut être utilisée afin de décrire l'évolution du temps de relaxation, activé par le volume libre, en fonction de la température :

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{1}{\alpha_f(T-T_{\infty})}} \quad (25)$$

Avec  $\tau_0$  le facteur pré-exponentiel,  $\alpha_f$  le coefficient de dilatation thermique de la fraction de volume libre et  $T_{\infty}$  la température pour laquelle le volume libre devient nul, et où la mobilité est figée.

La Figure 23 représente les temps de relaxation des différents modes du PEKK 7003 en fonction de la température.

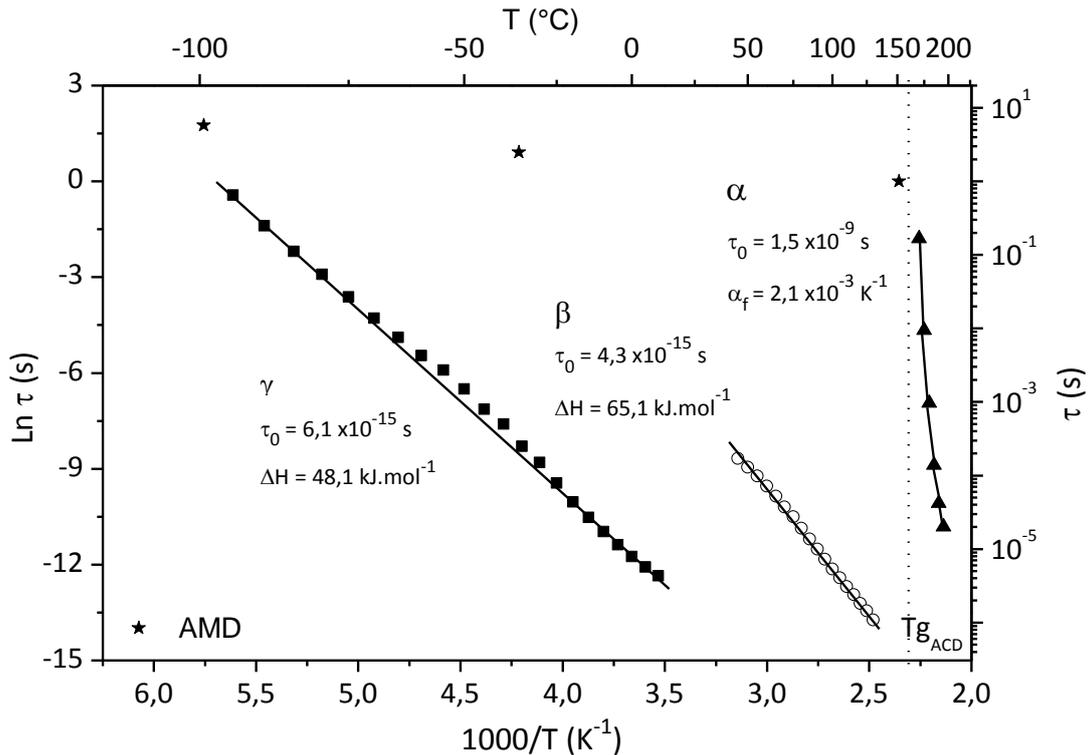


Figure 23. Diagramme d'Arrhenius des temps de relaxation dipolaire  $\tau$  du PEKK 7003. (★ Corrélation avec les analyses AMD réalisés à 0,1% de déformation et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ ).

Les modes  $\beta$  et  $\gamma$  sont de type Arrhenius alors que le mode  $\alpha$  est de type VFT. Les paramètres associés aux modes  $\gamma$  et  $\beta$  ( $\tau_0 \approx 10^{-15} \text{ s}$ ,  $\Delta H \approx 50\text{-}60 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sont du même ordre de grandeur et cohérents avec la littérature, que ce soit sur des études menées sur des polymères PEEK [129], [130] ou PEKK [131]. En ce qui concerne le mode  $\alpha$ ,  $\tau_0$  est plus élevé mais cohérent avec les travaux antérieurs [131]. Les travaux de Ezquerra [132] sur des oligomères de PEKK ont mis en évidence un  $\tau_0$  plus faible ( $\approx 10^{-13} \text{ s}$ ), lié à la faible longueur de la chaîne macromoléculaire : l'orientation des dipôles est facilitée. Par ailleurs, le coefficient de dilatation du volume libre  $\alpha_f$  est du même ordre de grandeur ( $\approx 10^{-3}$ ).

Sur la Figure 23 sont également représentés les temps de relaxation mécaniques, déterminés par AMD, à 0,1% de déformation et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , pour les trois modes de relaxation. Par extrapolation, on observe une très bonne cohérence entre les analyses AMD et SDD liée au fait que les phénomènes observés présentent la même origine à l'échelle moléculaire.

## II. PARTICULES PIEZOELECTRIQUES : NIOBATE DE SODIUM

Le niobate de sodium ( $\text{NaNbO}_3$ ) est une céramique ferroélectrique qui a la capacité de générer des charges électriques sous l'effet de la contrainte, une fois qu'elle est polarisée.

### 1. Cristallogenèse

Goh et *al.* [133] ont été les premiers à synthétiser du  $\text{NaNbO}_3$  en poudre par réaction hydrothermale à partir de pentoxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), dans une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$  concentrée. Un composé intermédiaire, l'hexaniobate de sodium ( $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ), est formé avant d'être converti en une structure pérovskite orthorhombique de  $\text{NaNbO}_3$ . Un peu plus tard, Zhu [134] reprend les travaux de Goh afin d'étudier l'évolution structurale du  $\text{NaNbO}_3$  au cours du temps de réaction : les poudres fines s'agrègent pour former des barres irrégulières puis ensuite des fils. Avec un temps de réaction plus important, la cristallogenèse se poursuit pour former des particules cubiques. Enfin, le protocole de synthèse, présenté Figure 24, a été mis au point, à l'échelle laboratoire (quelques grammes par synthèse), de manière robuste lors d'études précédentes dans l'équipe Physique des Polymères du laboratoire CIRIMAT [53].

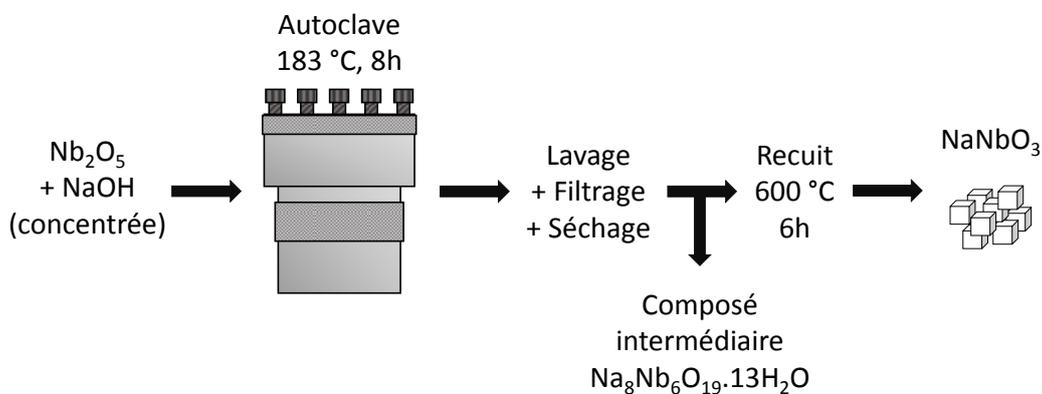


Figure 24. Protocole de synthèse du  $\text{NaNbO}_3$  par voie hydrothermale.

La poudre de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est dispersée aux ultrasons dans de la soude concentrée. La suspension est ensuite placée dans un autoclave à  $183\text{ °C}$  pendant  $8\text{ h}$ . Des étapes de lavage à l'eau distillée et de filtrage sont nécessaires afin de neutraliser le pH et récupérer la poudre céramique. Après séchage, un recuit de  $6\text{ h}$  à  $600\text{ °C}$  est appliqué, afin d'obtenir les particules de  $\text{NaNbO}_3$  sous forme cubique. La morphologie de fils permet d'atteindre des coefficients piézoélectriques légèrement plus importants [135]. Néanmoins, ils sont plus fragiles que les particules cubiques et se cassent facilement lors de la mise en œuvre des nanocomposites. C'est pour cette raison que les particules cubiques, plus faciles à maîtriser lors des étapes de mise en œuvre, ont été retenues dans le cadre de ces travaux.

## 2. Analyse de la morphologie

La morphologie des particules a été observée à l'aide d'un Microscope Électronique à Balayage (MEB) JEOL JSM 7800F Prime au centre de microcaractérisation Raimond Castaing, équipé d'un détecteur d'électrons secondaires (Figure 25). La poudre céramique a directement été déposée sur le plot d'analyse. Une métallisation est effectuée afin de limiter l'accumulation des charges électriques, souvent présentes dans le cas d'échantillons isolants.

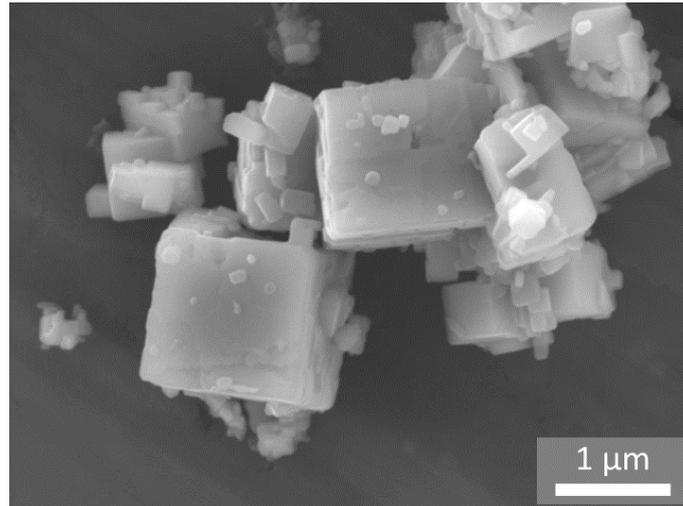


Figure 25. Image MEB de particules de  $\text{NaNbO}_3$ .

Les particules sont de morphologie cubique. Une dispersion en taille de particule est visible. Afin d'étudier plus précisément la répartition en taille des particules, une analyse statistique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser Mastersizer 3000 de Malvern Instruments, en voie liquide dans l'éthanol.

La Figure 26 présente trois mesures de la densité de particules (en volume) en fonction de la taille pour une synthèse. Trois populations de tailles de particules sont visibles : une faible population autour de 400 nm, la proportion majoritaire à 4,3 µm et quelques particules, en faible proportion, de tailles comprises entre 60 nm et 260 µm. Les plus importantes sont constituées d'agrégats de particules plus petites. Lors de la mise en œuvre des nanocomposites, une étape de broyage manuel à l'aide d'un mortier est réalisée afin de limiter la présence d'agrégats dans le nanocomposite.

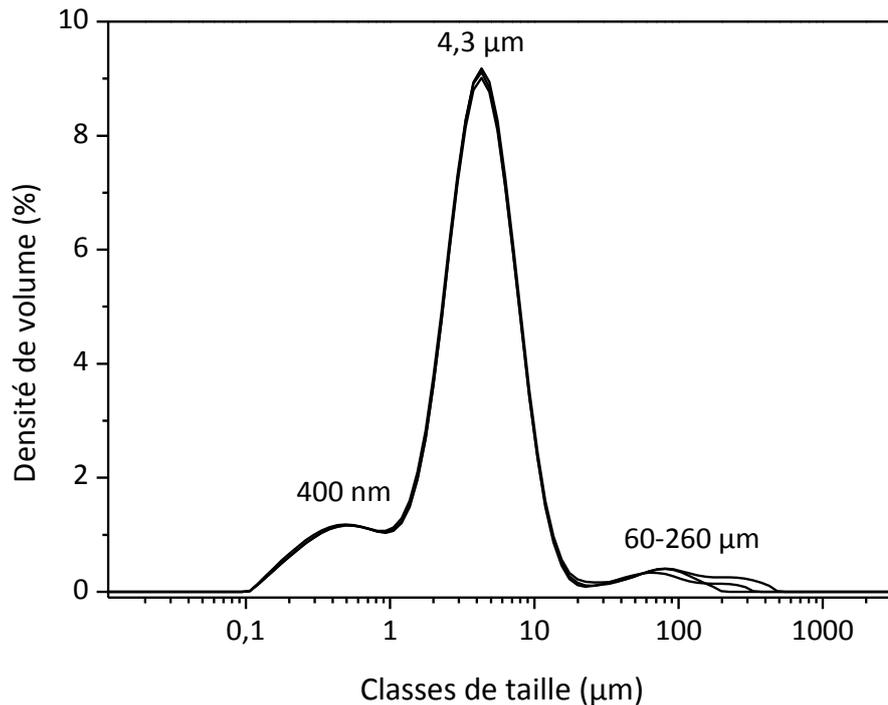


Figure 26. Analyse de la taille des particules de  $\text{NaNbO}_3$  par granulométrie laser.

### 3. Analyse de la structure cristalline par Diffraction des Rayons X

Afin de vérifier la nature de la particule céramique, des analyses par diffraction des Rayons X (DRX) ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku muni d'une source de radiation  $\text{Cu-K}\alpha$  (1.54056 Å). Le diffractogramme a été réalisé en mode continu, sur une gamme  $2\theta$  comprise entre  $20^\circ$  et  $80^\circ$ , par pas de 0,02 à 1 s/pas. Sur la Figure 27 sont représentés les diffractogrammes de poudres provenant de deux synthèses différentes, en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ .

Chaque matériau cristallin produit un diagramme de diffraction caractéristique, spécifique d'une phase, fournissant une « empreinte digitale ». Par comparaison de la position et de l'intensité des pics avec les données présentées dans la base de données (fiche JCPDS 089 – 5173), le  $\text{NaNbO}_3$  a bien été identifié, dans sa phase orthorhombique. Le groupe d'espace est P2221 dont les paramètres de la maille cristalline sont :  $a = 5,504 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,568 \text{ \AA}$  et  $c = 15,52 \text{ \AA}$ .

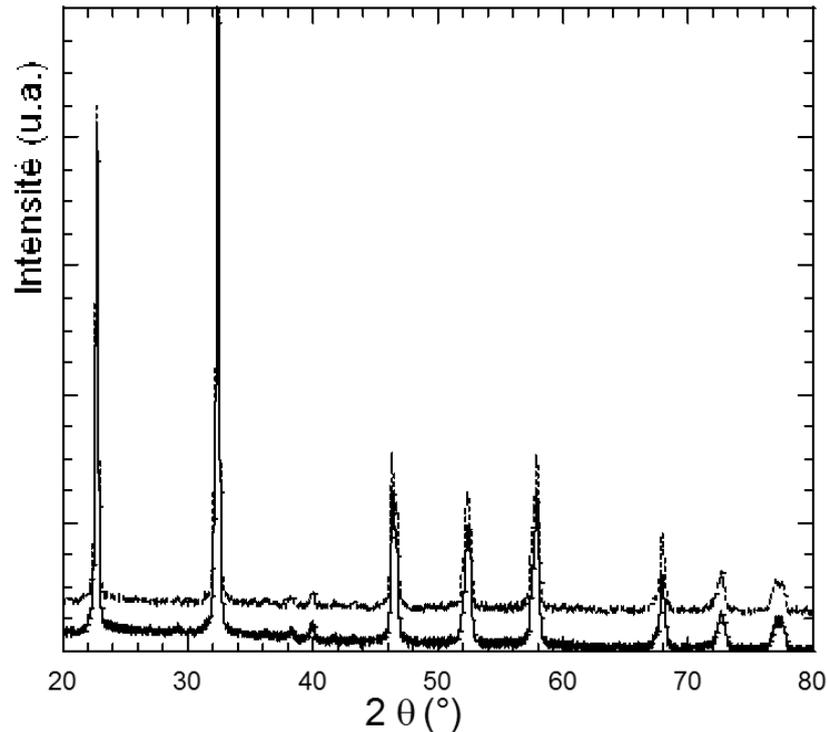


Figure 27. Diffractogramme de deux synthèses différentes de  $\text{NaNbO}_3$ .

#### 4. Estimation de la température de Curie

La température de Curie  $T_c$  correspond à la transition entre les phases cristallines  $P$ , piézoélectrique, et  $R$ , paraélectrique. D'après la littérature, elle se situe entre 340 °C et 400 °C [34]–[39]. Les techniques les plus répandues pour mesurer une température de Curie sont l'ACD et la SDD. Cependant, dans le cas du  $\text{NaNbO}_3$ , le paramètre de maille qui évolue au passage de  $T_c$  est trop faible pour être identifié par ACD. D'autre part, la température de cette transition est trop élevée pour être mesurée par SDD. Une pastille frittée par « *Spark Plasma Sintering* » (SPS) de  $\text{NaNbO}_3$  a donc été mise en œuvre et polarisée. Cette technique permet de limiter la croissance des grains, qui pourrait avoir une influence sur la valeur du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$ . Le  $d_{33}$  maximal a été mesuré à 34,5  $\text{pC.N}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec la littérature [31]. Sur la Figure 28, le  $d_{33}$  de la pastille de  $\text{NaNbO}_3$  normalisé par rapport à sa valeur maximum est mesuré en fonction de la température de recuit.

La température de Curie ainsi mesurée est de 287 °C, ce qui est nettement supérieur à la température de transition vitreuse du PEKK, et donc plus favorable pour la polarisation des nanocomposites.

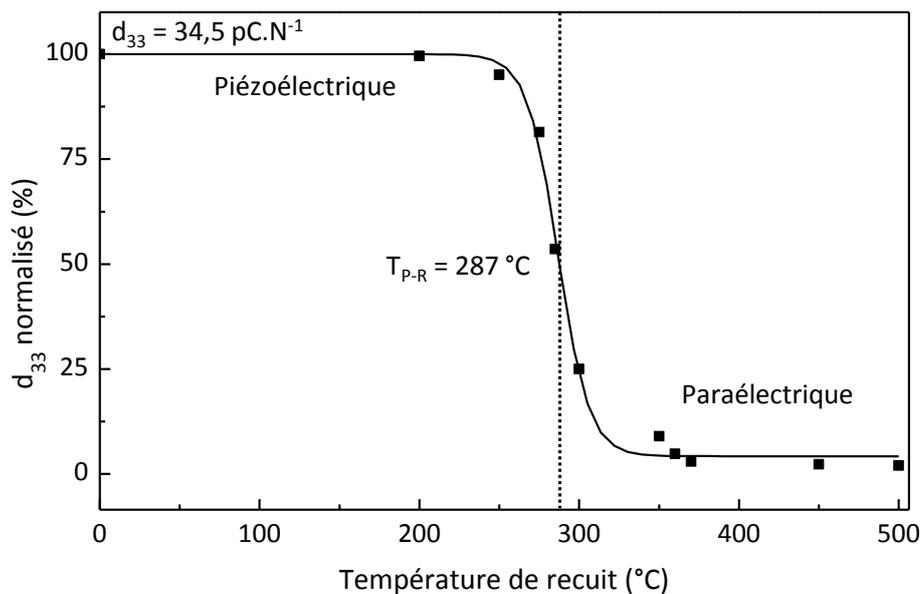


Figure 28. Mesure du  $d_{33}$  d'une pastille frittée densifiée de  $\text{NaNbO}_3$ , en fonction de la température de recuit.

Le  $\text{NaNbO}_3$  a donc été choisi pour sa nature, qui ne présente pas d'élément plomb, ainsi que pour sa haute température de Curie, supérieure à  $162^\circ\text{C}$ . Ensuite, le protocole de synthèse à l'échelle laboratoire est maîtrisé et robuste. Enfin, des travaux menés avec ce type de particules dispersées dans le polyamide ont montré des résultats particulièrement intéressants. David [53] mesure un coefficient piézoélectrique de  $6,5 \text{ pC.N}^{-1}$  avec des films chargés à 30 %v en  $\text{NaNbO}_3$ .

### III. PARTICULES CONDUCTRICES : GRAPHENE ET NOIR DE CARBONE

Le graphène a été fourni par Avanzare Nanotechnology en Espagne (référence : avanGRAPHENE 1-2 layers) conditionné sous forme de suspension dans l'éthanol, avec une concentration de  $0,5\%_m$ . Le noir de carbone, a été fourni par Sigma Aldrich (référence : glassy carbon 484164), sous forme de poudre. Il sera intéressant d'étudier ces deux types de particules du fait de leurs différents facteurs de forme.

#### 1. Analyse de la morphologie du graphène et du noir de carbone

Les morphologies initiales du noir de carbone (Figure 29 a) et du graphène (Figure 29 b) ont été observées au MEB. Le noir de carbone est sous forme de sphères, régulières, de  $1$  à  $3 \mu\text{m}$  de diamètre. La résolution du MEB ne nous permet pas d'observer les monofeuillets de graphène, seuls les plus gros agglomérats sont observés.

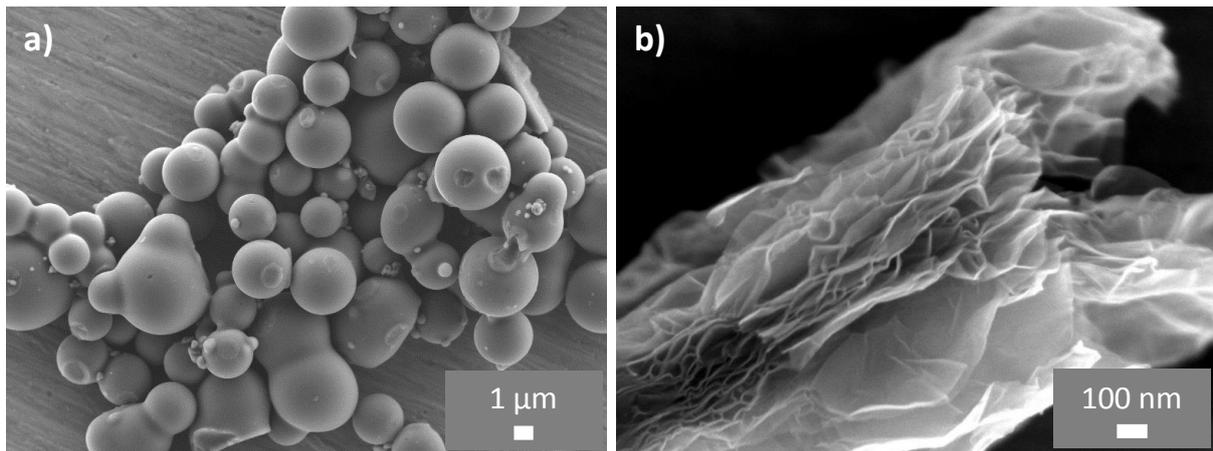


Figure 29. Image MEB du noir de carbone a) et du graphène b).

Pour analyser la nanotexture du graphène, des clichés de Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (METHR) ont été réalisés à l'aide d'un HRTEM JEOL JSM 2100F au centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Ils sont présentés Figure 30.

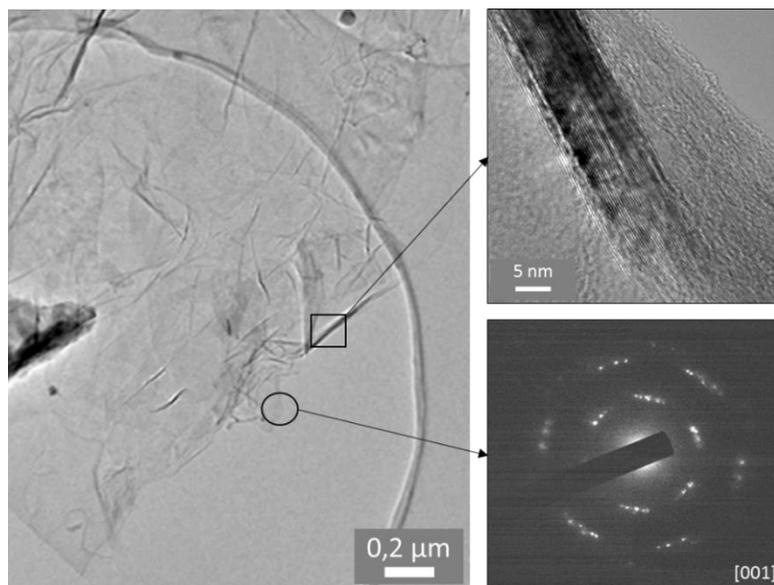


Figure 30. Image METHR du graphène.

Sur l'encadré du haut du cliché de gauche, le graphène est replié sur lui-même, ce qui rend possible l'identification des différents plans atomiques de graphène. Sur cet échantillonnage, 35 feuillets sont présents. En-dessous, le cliché de diffraction électronique de l'aire identifiée est représenté : 3 feuillets sont présents. Les différentes observations ont montré que cet échantillonnage est composé à la fois de monofeuillets et de multifeuillets de graphène.

Les observations microscopiques n'apportent qu'une information locale spécifique, d'un petit échantillonnage, et ne sont pas représentatives de tout le lot de matière. Le graphène

et le noir de carbone seront caractérisés à travers les propriétés macroscopiques des nanocomposites, et notamment l'étude du seuil de percolation électrique.

## 2. Exfoliation/sélection

Il est possible de limiter la dispersion en taille et en nombre de feuillets du graphène et ainsi améliorer la qualité de sa dispersion dans une matrice polymère, par une étape d'exfoliation et de sélection.

La littérature rapporte deux voies principales pour l'exfoliation du graphène :

- Une voie solvant qui utilise couramment le N-méthyl-2-pyrrolidone [136] ou le N,N-diméthylformamide [137]. C'est un procédé qui mène facilement à de hautes concentrations en graphène ( $> 1 \text{ mg.ml}^{-1}$ ) mais qui sous-entend l'utilisation de solvants toxiques.
- Une voie aqueuse qui utilise des molécules amphiphiles, dont la plus utilisée est le Sodium Dodécyl Sulfate (SDS). Sa molécule est représentée Figure 31. Il est plus difficile d'obtenir de hautes concentrations en graphène avec cette méthode mais elle n'utilise pas de solvant [138]–[140].

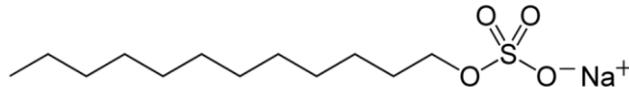


Figure 31. Molécule amphiphile anionique : le SDS.

Dans les deux cas, il est possible d'éliminer les restes de solvant ou tensioactif par traitement thermique. Cependant, des résidus sont toujours présents, « piégés » entre les feuillets, ce qui peut réduire les performances électriques du graphène.

Dans le cadre de ces travaux, la voie aqueuse a été choisie, avec le SDS comme tensioactif, afin d'éviter l'utilisation de solvants. Le SDS a été solubilisé dans l'éthanol à  $2.4 \text{ mg.ml}^{-1}$ , ce qui correspond à la Concentration Micellaire Critique (CMC) dans l'eau [140]. La suspension de graphène a été diluée dans la solution contenant l'éthanol et le SDS, suivant un rapport 3/5. La suspension a été dispersée aux ultrasons pendant 1 min. Enfin, après 10 min de décantation, la suspension de graphène surnageant a été mise de côté. La concentration en graphène a été mesurée par différence de pesées du filtre après filtration d'un volume de suspension et séchage.

#### IV. MISE EN ŒUVRE DES NANOCOMPOSITES ET COMPOSITES

Les termes « nanocomposite » et « composite » seront utilisés tout au long de ce manuscrit afin de différencier les échantillons de matrice polymère chargée de particules (nanocomposites) des échantillons de matrice chargée visco-contrainte entre des plis unidirectionnels (UD) fibres de carbones/PEKK (composites).

##### 1. Nanocomposites : matrice chargée

La première étape dans la mise en œuvre du matériau consiste tout d'abord à élaborer la poudre de polymère PEKK, dans laquelle sont dispersées les particules de  $\text{NaNbO}_3$  et/ou de graphène ou noir de carbone. Les différentes poudres sont introduites dans l'éthanol et dispersées en bain à ultrasons, séparément. Les différentes suspensions sont ensuite mélangées et dispersées à nouveau. L'éthanol est ensuite évaporé grâce à un évaporateur rotatif.

Les films nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , PEKK/graphène, PEKK/noir de carbone, PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /graphène ou PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /noir de carbone, sont mis en œuvre par voie fondue à 360 °C, soit par extrusion (30 rpm, 15 min) à l'aide d'une extrudeuse bi-vis de laboratoire, soit par pressage uniaxial entre deux plaques.

##### 2. Empilements composites : matrice chargée visco-contrainte entre des plis UD fibres de carbones/PEKK

Les empilements composites, composés du film nanocomposite visco-contraint entre des plis UD thermoplastiques, constitués de fibres de carbone pré-imprégnées d'une matrice PEKK, sont mis en œuvre par pressage uniaxial à 360 °C. La charge appliquée doit être très faible afin d'éviter que la matrice ne flue sur les côtés, provoquant un désalignement des fibres de carbone.

Le Tableau 3 présente les différentes configurations et dimensions d'éprouvettes pour les essais AMD et vibratoires.

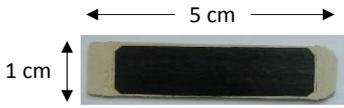
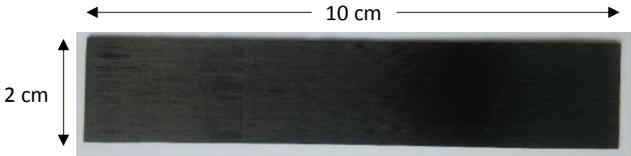
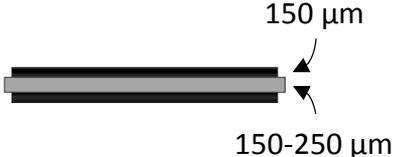
Essais AMD	Essais vibratoires	
		
<p>1 pli UD + film visco-contraint + 1 pli UD</p> 	<p>1 pli UD + visco-contraint + 1 pli UD (symétrique)</p> 	<p>2 plis UD + visco-contraint + 1 pli UD (asymétrique)</p> 

Tableau 3. Dimensions et configurations des éprouvettes pour les essais AMD et vibratoires.

Les échantillons pour les essais vibratoires présentent des dimensions environ quatre fois plus importantes que pour les essais AMD. Ceci a constitué une première démarche dans la montée en échelle concernant la mise en œuvre des éprouvettes et leur polarisation.

### 3. Protocole de polarisation

Les échantillons à polariser sont disposés dans un bain d'huile (huile de ricin) afin d'homogénéiser la température et limiter les claquages électriques. Une électrode est positionnée sur l'échantillon. La coupelle est reliée à la masse afin de créer une différence de potentiel à travers l'échantillon isolant. Le tout est positionné sur une plaque chauffante. Le champ électrique est appliqué au niveau de l'électrode supérieure.

Les trois paramètres de polarisation, champ électrique, température et temps, ont été optimisés afin d'améliorer le coefficient piézoélectrique des nanocomposites et composites, tout en limitant les claquages électriques. Le champ électrique doit être supérieur au champ coercitif du  $\text{NaNbO}_3$  mais inférieur au champ électrique de claquage, typiquement, entre  $1 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  et  $4 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Le temps de polarisation est d'environ 1 min, suffisant à l'orientation des dipôles électriques.

D'autre part, la permittivité diélectrique de la matrice polymère doit être la plus élevée possible. La Figure 32 montre l'évolution de la partie réelle de la permittivité  $\epsilon'$  du PEKK en fonction de la température.

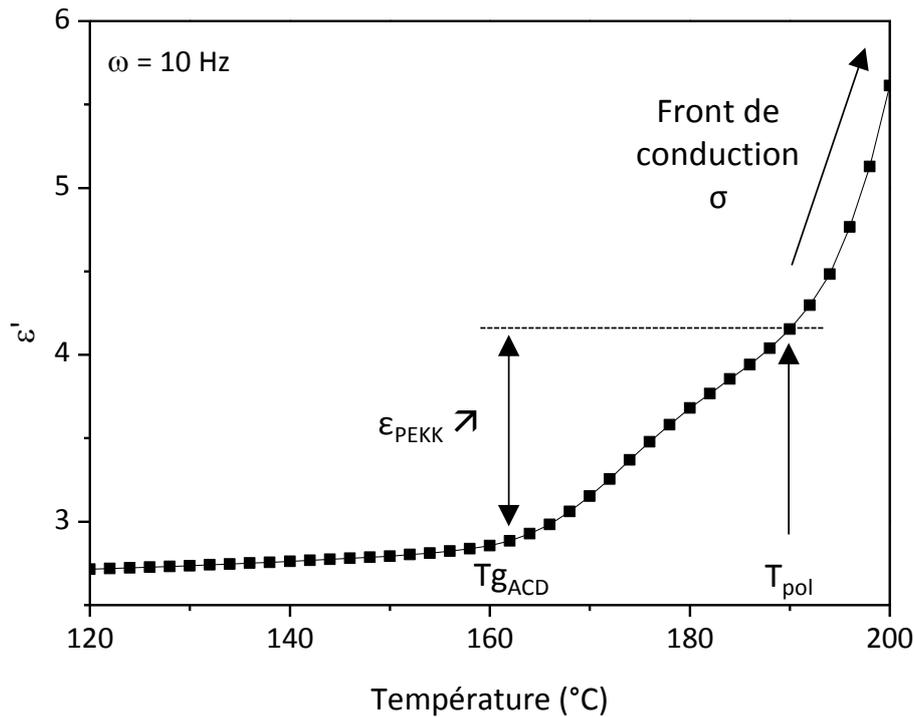


Figure 32. Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  du PEKK en fonction de la température à 10 Hz.

Le passage de la transition vitreuse du PEKK a pour effet d'augmenter la permittivité de 2,75 à 4 grâce à une mobilité des chaînes polymères facilitée. Lorsque la température augmente, un front de conduction  $\sigma$  apparaît, lié à l'augmentation de la conductivité électrique avec la température. La température de polarisation a donc été choisie à 190 °C, où la permittivité du PEKK est maximale avant le front de conduction, afin de limiter les claquages électriques.

La mise en œuvre du matériau a également une grande importance sur sa capacité à se polariser. Chaque impureté ou porosité, est source de claquage électrique. Une attention particulière a été portée à la mise en œuvre, afin de limiter la présence de défauts dans le matériau.

## V. ANALYSE DE LA REPONSE DYNAMIQUE D'UNE POUTRE ENCASTREE LIBRE PAR ESSAIS VIBRATOIRES

### 1. Principe et méthodologie

Les essais vibratoires consistent à appliquer une sollicitation (accélération) dynamique à une structure et mesurer sa réponse dynamique en fonction de la fréquence d'excitation. Il existe plusieurs types d'essais vibratoires en fonction de ce que l'on souhaite étudier : le

comportement dynamique d'une structure (solicitation sinusoïdale) ou la représentation de l'environnement vibratoire rencontrée lors du cycle de vie de la pièce (solicitation aléatoire, choc par exemple).

Dans le cas présent, un essai vibratoire sinusoïdal est plus pertinent. Il se déroule en trois étapes :

- Balayage en fréquence sur une large gamme (typiquement entre 30 Hz et 2000 Hz) suivant une faible accélération constante (à 1g) afin d'identifier les fréquences propres des modes de résonance.
- Balayage plus précis (meilleure résolution et vitesse de balayage plus lente) autour du mode de résonance d'intérêt, à plusieurs excitations (0,25g, 0,5g, 1g, 2g, 3g et 4g).
- Balayage sur plusieurs points de la surface (maillage) afin d'identifier la déformée de la poutre.

La réponse du matériau est présentée via une fonction de transfert, appelé Fonction de Réponse en Fréquence (FRF), qui correspond au rapport entre la réponse de l'éprouvette (accélération en g,  $1g = 1 \text{ m.s}^{-2}$ ) et la sollicitation appliquée (accélération en g) :

$$FRF = \frac{\text{Réponse (g)}}{\text{Sollicitation (g)}} \quad (26)$$

Ce sont les modes de résonance en flexion qui sont étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse.

## 2. Dispositif expérimental

Les essais vibratoires sont réalisés à l'aide d'un pot vibrant LDS V830-335 SPA16K 10KN de chez BRÜEL & KJÆR, piloté en accélération. L'excitation imposée par le pot est contrôlée à l'aide d'un accéléromètre. La détection de la réponse du système se fait à l'aide d'un détecteur laser PSV-500 Xtra de chez POLYTEC (détection sans contact), afin d'éviter l'ajout d'une masse supplémentaire, qui pourrait avoir une influence significative sur la position des modes de résonances de la poutre.

La préparation des échantillons ainsi que le serrage dans le mors ont été étudiés afin de limiter leur influence sur la position et l'amplitude des modes de résonance. L'écart type sur la mesure de la fréquence de résonance est de  $\pm 0,2$  Hz (Annexe 9). Un deuxième balayage à faible sollicitation (0,25g) est réalisé comme dernière étape de l'essai : l'essai est validé lorsque le signal se superpose au premier balayage à 0,25g, ce qui signifie que l'éprouvette ne s'est pas endommagée (fissuration, délaminage) pendant l'essai.

Les analyses vibratoires ont été réalisées sur des empilements composites présentant un film de PEKK/particules piézoélectriques/particules conductrices, visco-contraint entre deux ou trois plis UD fibres de carbone/PEKK au total (Tableau 3). Les éprouvettes mesurent 10 cm de longueur et 2 cm de largeur, avec un encastrement dans les mors de 3 cm.

La Figure 33 montre le pot vibrant de l'Institut Clément Ader fixé à une plaque qui vibre horizontalement. L'éprouvette, positionnée verticalement, en configuration poutre encastrée libre, est ainsi sollicitée par la base. L'insert de la Figure 33 représente l'éprouvette vibrant à la fréquence de résonance du 1<sup>er</sup> mode à 4g (maximum d'amplitude).

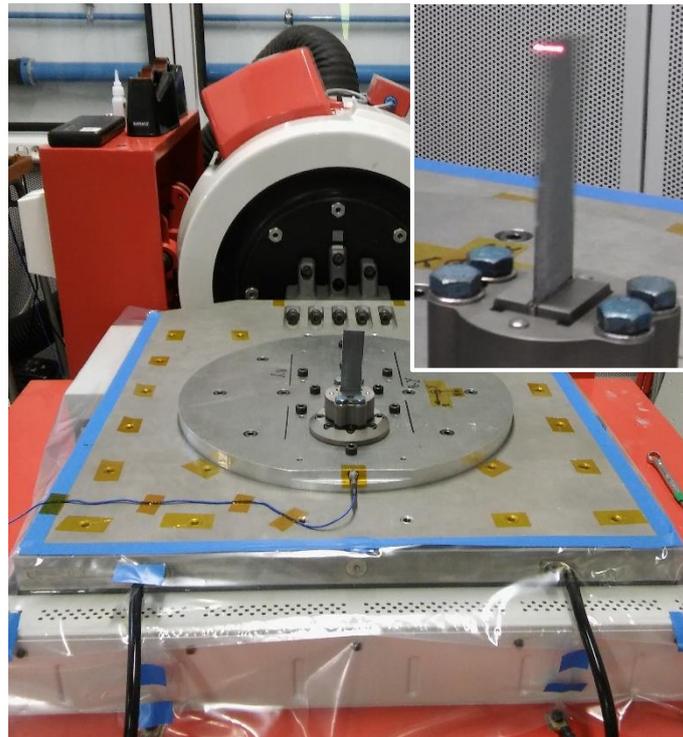


Figure 33. Photographie du pot vibrant de l'ICA lors d'un essai vibratoire. Insert : poutre vibrant à sa fréquence de résonance (1<sup>er</sup> mode de flexion) pour une sollicitation de 4g.

Afin de mettre en évidence la dissipation d'énergie liée au phénomène de transduction-dissipation local uniquement, les FRF sont comparées sur les mêmes éprouvettes, avant et après polarisation des particules ferroélectriques.

### 3. Fonction de réponse en fréquence d'un empilement composite

La FRF d'une poutre composite, sous une sollicitation de 1g, est représentée Figure 34, à titre d'exemple. Deux modes de flexion sont présents : le 1<sup>er</sup> mode de résonance  $\omega_1$  à 180,9 Hz et le 2<sup>ème</sup> mode de résonance  $\omega_2$  à 1101,5 Hz (soit environ 6,3 fois plus élevé).

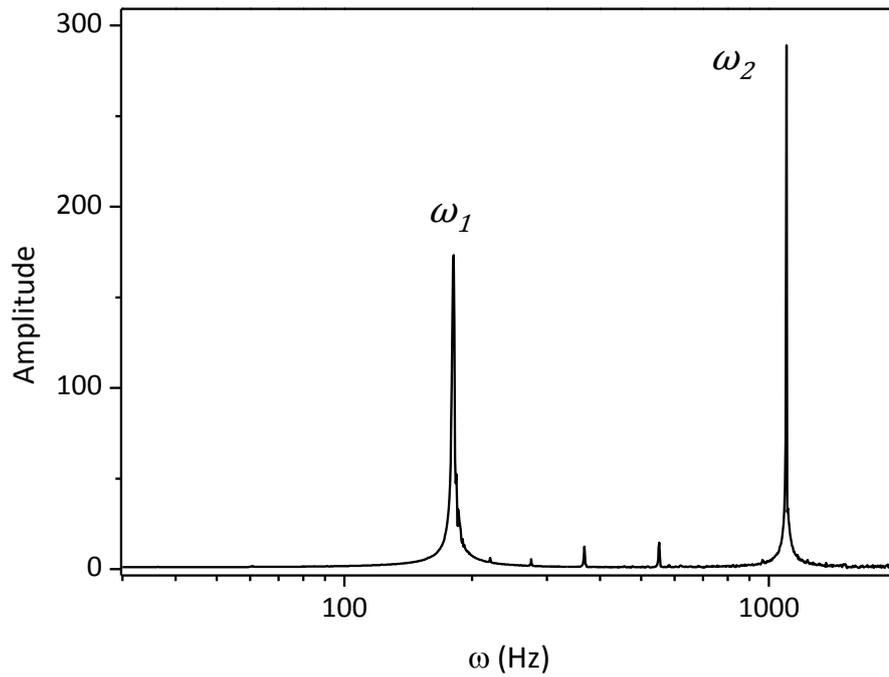


Figure 34. FRF d'une poutre composite, sous une sollicitation de 1g.

La position des modes de résonance dépend de deux paramètres : la raideur  $k$  et la masse  $m$  de l'échantillon, suivant l'équation :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (27)$$

Dans le cadre de ces travaux, l'apport du concept étudié sur l'amortissement du matériau sera discuté sur ces deux modes de résonance en flexion, par rapport à une référence identique non polarisée.

# CHAPITRE 3 : NANOCOMPOSITES ELECTROACTIFS

---

Ce chapitre est composé de deux parties distinctes :

- La première partie est consacrée à l'analyse des propriétés physiques des nanocomposites piézoélectriques PEKK/niobate de sodium. Le  $\text{NaNbO}_3$  a été choisi pour sa nature, sans élément plomb, ainsi que pour sa température de Curie, supérieure à la température de transition vitreuse du PEKK et donc compatible avec l'étape de polarisation.
- La deuxième partie est consacrée à l'analyse des comportements diélectriques et mécaniques des nanocomposites conducteurs PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone. Deux particules conductrices de facteur de forme différent ont été utilisées : le noir de carbone (CB pour « *Carbon Black* ») présente une morphologie sphérique (particule 3D) régulière et homogène alors que le graphène (GR) (particule 2D) présente une distribution de taille importante.

Le protocole de mise en œuvre de ces nanocomposites a été détaillé dans le Chapitre 2-IV.

## I. NANOCOMPOSITES PIEZOELECTRIQUES

### 1. Analyse de la structure physique

#### a) *Transition vitreuse*

L'évolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  de la matrice PEKK en fonction de la fraction de  $\text{NaNbO}_3$  a été analysée par ACD (Figure 35). La  $T_g$  a été relevée au cours de la deuxième montée en température suivant une rampe de  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , sur des échantillons extrudés. La  $T_g$  du PEKK seul est mesurée à  $155,7\text{ }^\circ\text{C}$ , ce qui est inférieur à la valeur de la  $T_g$  dans le cas de la poudre de PEKK, fondue au sein de l'ACD au cours de la première montée en température (Chapitre 2-1.2). Cette différence peut s'expliquer par le fait que le procédé d'extrusion, à  $360\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 15 à 30 min, peut altérer la stabilité de ce grade (génération 2014). Une étude plus approfondie quant aux mécanismes de dégradation du PEKK devra être menée afin de justifier cette hypothèse.

Pour les faibles taux de particules, la  $T_g$  des nanocomposites n'est pas modifiée par rapport au PEKK seul et se situe autour d'une valeur moyenne (ligne pointillée sur la Figure 35) de  $156,6\text{ }^\circ\text{C}$ . Ceci signifie que les particules de  $\text{NaNbO}_3$  n'affectent pas la mobilité des chaînes

macromoléculaires. Pour les taux plus importants, supérieurs à 10%v, une légère augmentation de la  $T_g$  est observée ( $T_g = 160,5 \text{ °C}$  à 20%v de  $\text{NaNbO}_3$ ).

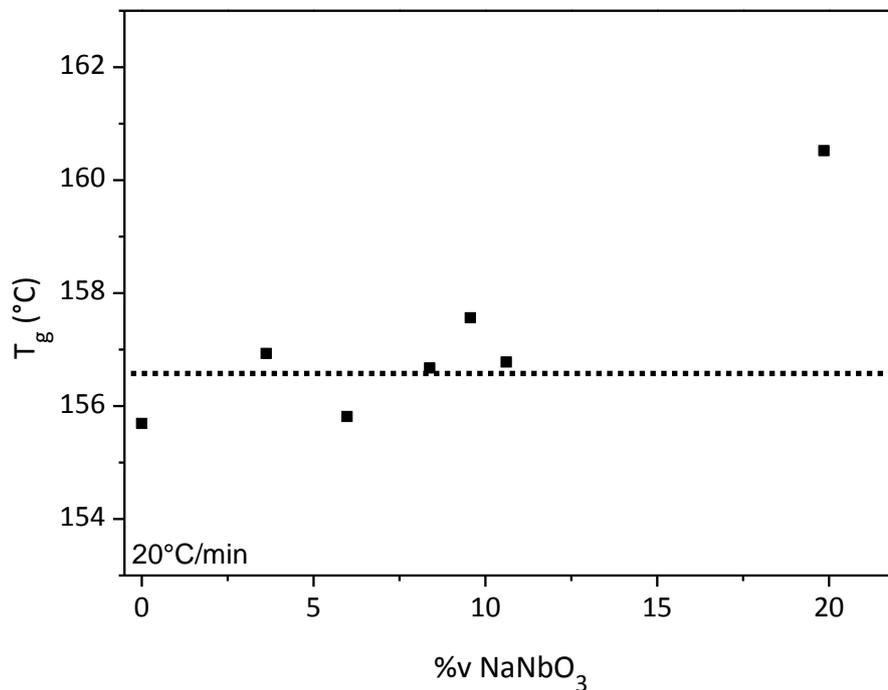


Figure 35. Evolution de la température de transition vitreuse  $T_g$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

b) Température de fusion et taux de cristallinité

La Figure 36 présente l'évolution de la température de fusion  $T_f$  et du taux de cristallinité  $\chi_c$  des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ , mesurés lors de la 2<sup>ème</sup> montée en température, à une vitesse de  $20 \text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Trois analyses ont été réalisées pour chaque nanocomposite.

$T_f$  et  $\chi_c$  diminuent de 24% à 16% lorsque le taux de particules augmente. Il a été montré que l'introduction de charges, comme des particules ou des fibres de carbone, a tendance à diminuer le taux de cristallinité du nanocomposite [141]. Les particules céramiques gênent le réarrangement des chaînes polymères en cristallites et réduisent la cohésion de la phase cristalline. Un phénomène de transcristallinité peut être observé à l'interface qui joue alors le rôle de germes [142], [143]. Cette transcristallinité est majoritairement présente dans le cas de fibres de carbone, uniquement pour de très faibles proportions et ne modifie pas le taux de cristallinité, seulement la morphologie des cristallites. Lors des observations MEB, la transcristallinité n'a pas été observée dans le cadre de ces travaux.

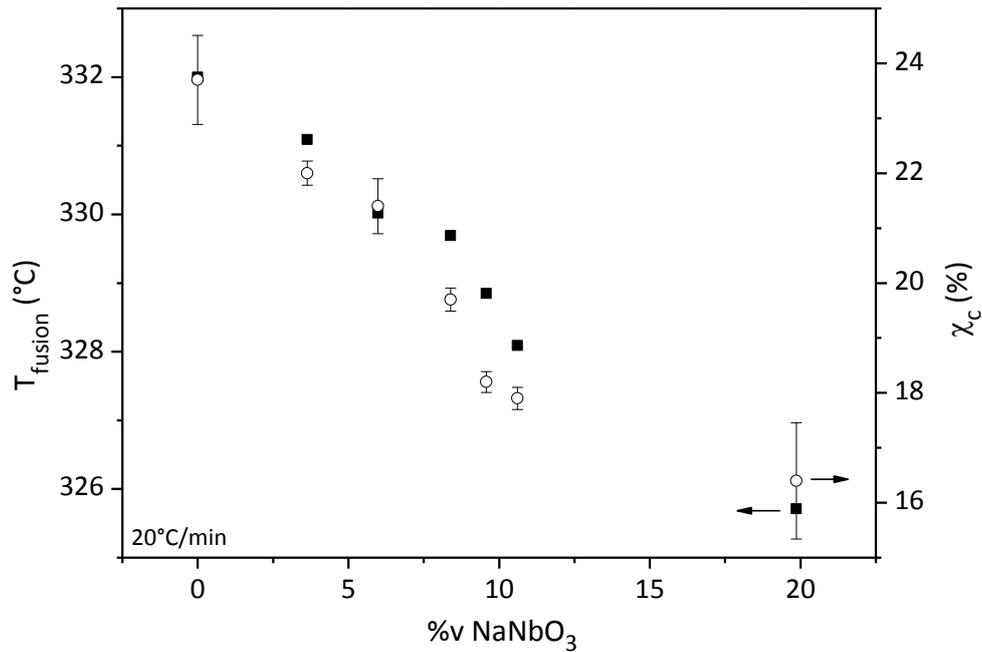


Figure 36. Evolution de la température de fusion  $T_{fusion}$  et du taux de cristallinité  $\chi_c$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

## 2. Analyse de la stabilité thermique par ATG

### a) Température de dégradation

L'influence des particules sur la stabilité thermique du nanocomposite PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  a été analysée par ATG. La Figure 37 met en évidence l'évolution de la température de dégradation  $T_d$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ . La  $T_d$  a été mesurée à 1%, 2% et 5% de perte de masse  $\Delta m$  par rapport à la quantité de PEKK initiale.

Pour les trois pertes de masse, le même comportement est observé : la température de dégradation augmente de 10 °C à 15 °C puis se stabilise jusqu'à 20%v de  $\text{NaNbO}_3$ . Jusqu'à 20%v, la présence des particules stabilise le système et retarde la dégradation thermique de la matrice PEKK. La température de dégradation du nanocomposite chargé à 30%v de  $\text{NaNbO}_3$  diminue légèrement. Ce nanocomposite a été mis en œuvre sous presse uniaxiale, contrairement aux autres qui ont été mis en œuvre par extrusion, à cause de sa trop haute viscosité. L'extrusion pourrait induire une légère dégradation du PEKK (génération 2014) après quelques minutes à 360 °C.

La température de dégradation plus basse pour le nanocomposite PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$  est essentiellement liée au procédé de mise en œuvre par pressage, plus rapide (5 min), qui dégrade moins le polymère.

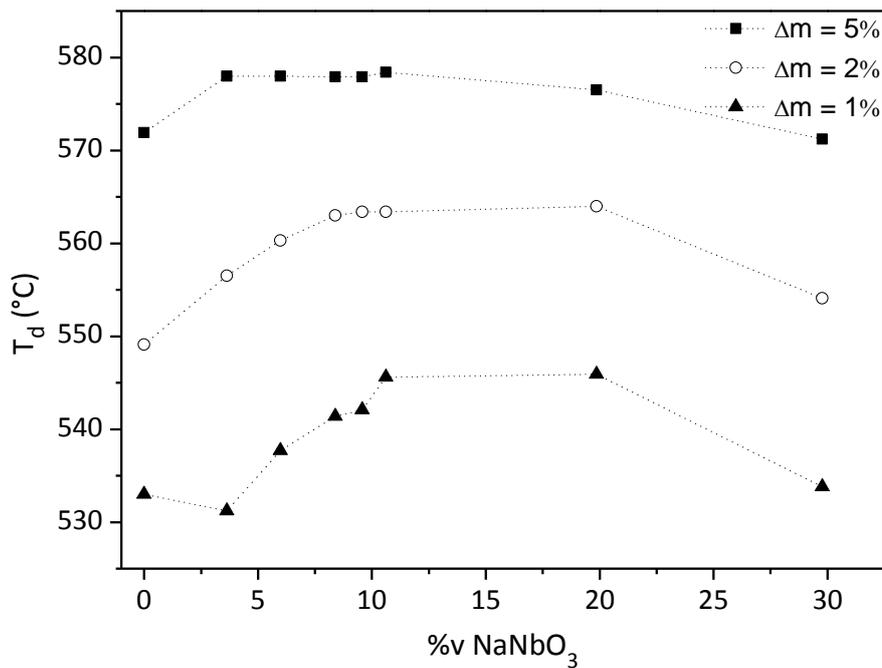


Figure 37. Evolution de la température de dégradation  $T_d$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$  pour  $\Delta m = 5\%$ ,  $2\%$  et  $1\%$ .

b) Détermination du taux expérimental de phase inorganique

Sous air, la dégradation du PEKK est complète ( $< 0,1\%_m$ ) après  $750^\circ\text{C}$  (Figure 16). Ainsi, il est possible de déterminer le taux expérimental de particules de  $\text{NaNbO}_3$ , qui constituent la phase inorganique, par mesure de la fraction massique de résidu. Les thermogrammes ATG des différents nanocomposites sont représentés Figure 38.

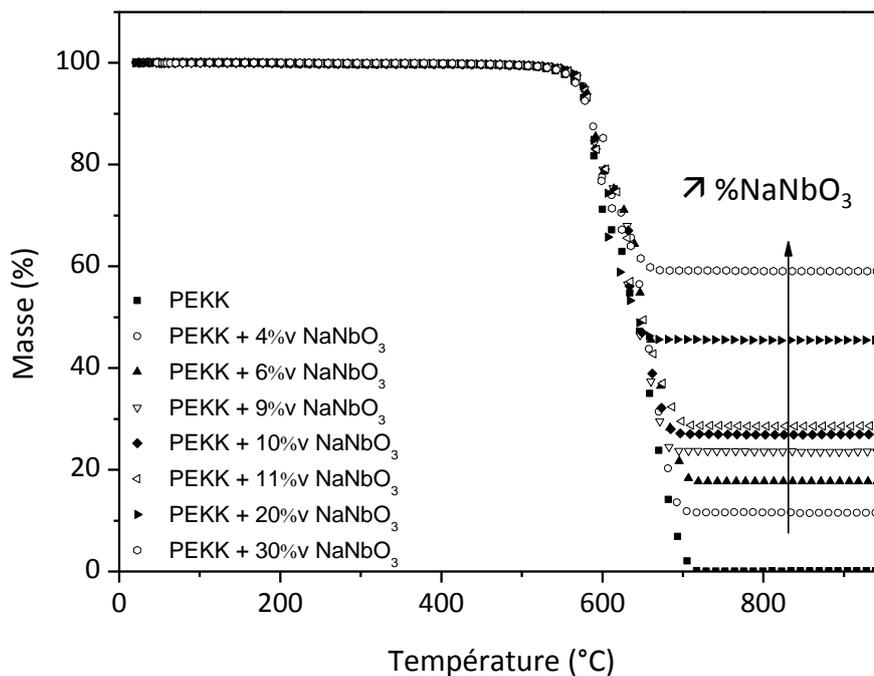


Figure 38. Thermogrammes ATG du PEKK seul ainsi que des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ .

Le taux de résidu a été mesuré à 900 °C. Trois analyses ont été réalisées sur chaque nanocomposite afin de calculer la fraction massique de  $\text{NaNbO}_3$ . L'équation (28) a été utilisée afin de convertir le taux massique expérimental de particules  $\%M_p$  en taux volumique  $\%V_p$ .

$$\%V_p = \frac{\rho_m \times \%M_p}{\rho_m \times \%M_p + \rho_p \times (100 - \%M_p)} \times 100 \quad (28)$$

Avec  $\rho_m$  et  $\rho_p$  les masses volumiques respectives de la matrice PEKK ( $1,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et du  $\text{NaNbO}_3$ . Cette dernière a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à eau à  $4,4 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$  (Annexe 6).

### 3. Analyse du comportement mécanique

Le protocole d'analyse AMD utilisé est décrit plus en détail dans le Chapitre 2-1.4. Afin de juger de la reproductibilité des résultats, trois analyses ont été réalisées pour chaque nanocomposite.

#### a) Module conservatif $G'$

La Figure 39 présente la partie conservative du module de cisaillement  $G'$  du PEKK ainsi que des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  dans le domaine sous-vitreux, pour des taux de  $\text{NaNbO}_3$  compris entre 4%v et 30%v.

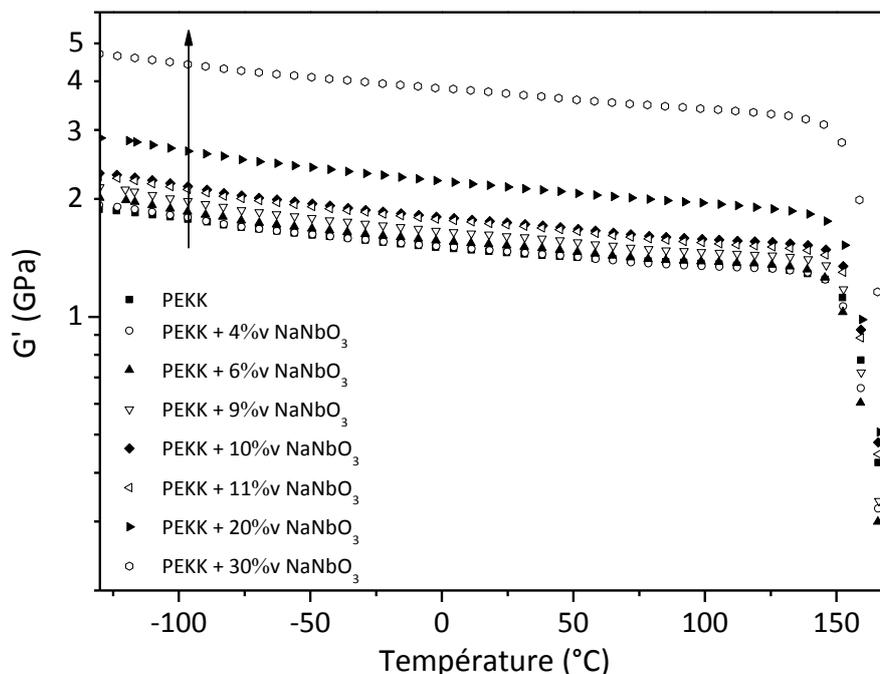


Figure 39. Evolution du module conservatif  $G'$  du PEKK et des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de  $\text{NaNbO}_3$ .

La valeur du plateau vitreux augmente avec le taux de  $\text{NaNbO}_3$  sur toute la gamme de température. Par exemple pour une température de 20 °C,  $G'$  augmente de 1,5 GPa à 3,7 GPa. L'introduction de particules céramiques de plus haut module mène à une rigidification du matériau.

La valeur du plateau vitreux, mesurée à  $T_\alpha - 50$  °C, en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ , est présentée Figure 40.

$G'$  augmente linéairement jusqu'à 20 %v de  $\text{NaNbO}_3$ . Afin d'expliquer l'augmentation critique de  $G'$  pour le dernier nanocomposite, chargé à 30%v en  $\text{NaNbO}_3$ , les données expérimentales ont été ajustées suivant le modèle de Kerner [144]. Ce modèle est basé sur l'hypothèse que des particules sphériques (ou présentant un faible facteur de forme), sans interaction entre elles, sont dispersées de manière aléatoire dans la matrice polymère. Le module de cisailment conservatif  $G_c$  des nanocomposites est donné par l'équation (29) :

$$G_c = G_m \left( \frac{\frac{\phi G_p}{(7 - 5\nu_m)G_m + (8 - 10\nu_m)G_p} + \frac{(1 - \phi)}{15(1 - \nu_m)}}{\frac{\phi G_m}{(7 - 5\nu_m)G_m + (8 - 10\nu_m)G_p} + \frac{(1 - \phi)}{15(1 - \nu_m)}} \right) \quad (29)$$

Où  $G_m$  et  $G_p$  sont respectivement les modules de cisailment de la matrice et des particules,  $\nu_m$  le coefficient de poisson et  $\phi$  la fraction volumique de particules.

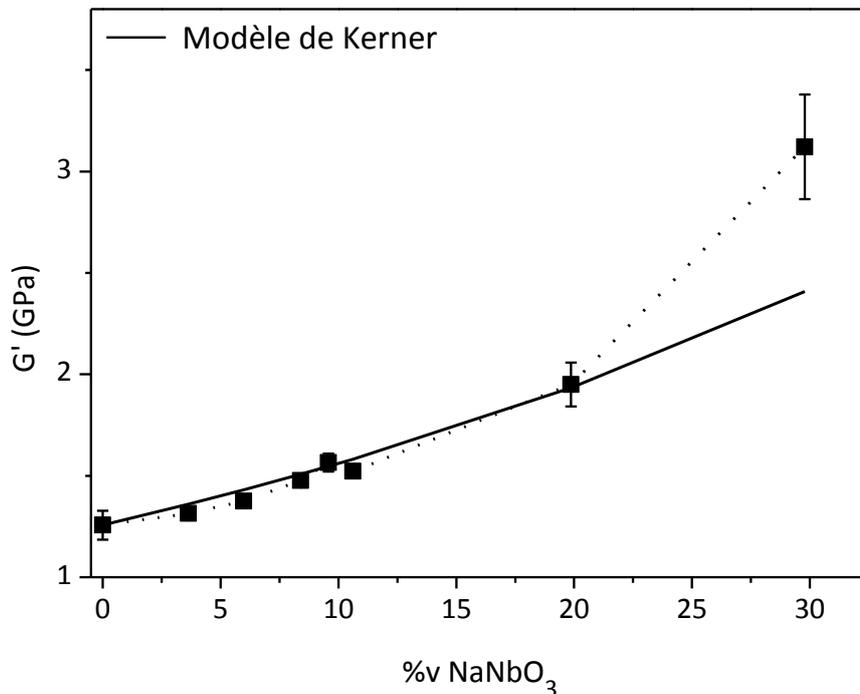


Figure 40. Evolution du module conservatif  $G'$ , relevé à  $T_\alpha - 50$  °C, en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

Jusqu'à 20%v de  $\text{NaNbO}_3$ , les données expérimentales sont très proches des valeurs prédites par le modèle de Kerner. Les hypothèses du modèle sont donc vérifiées.

Pour le nanocomposite chargé à 30%v, les données expérimentales s'écartent des valeurs théoriques. Ceci est attribué à un changement de connectivité [145] au sein du nanocomposite. Le système passe d'une connectivité 0-3, où les particules ne sont pas en contact entre elles et séparées d'une fine épaisseur de matrice organisée en réseau à 3 dimensions, à une connectivité 3-3, où les deux phases forment un système à 3 dimensions interpénétrées. La Figure 41 met en évidence, à travers deux images MEB de cryofracture, le changement de connectivité entre le nanocomposite chargé à 20%v en  $\text{NaNbO}_3$  (a) et celui chargé à 30%v (b) avec les schémas de connectivité associés. La nature des particules de  $\text{NaNbO}_3$  a été identifiée par analyse EDX (Annexe 7). Les carrés hachurés sont associés à la matrice alors que les carrés blancs représentent les particules. Cette modification suppose donc un contact entre les particules à 30%v de  $\text{NaNbO}_3$ , ce qui induit des modifications importantes des propriétés mécaniques.

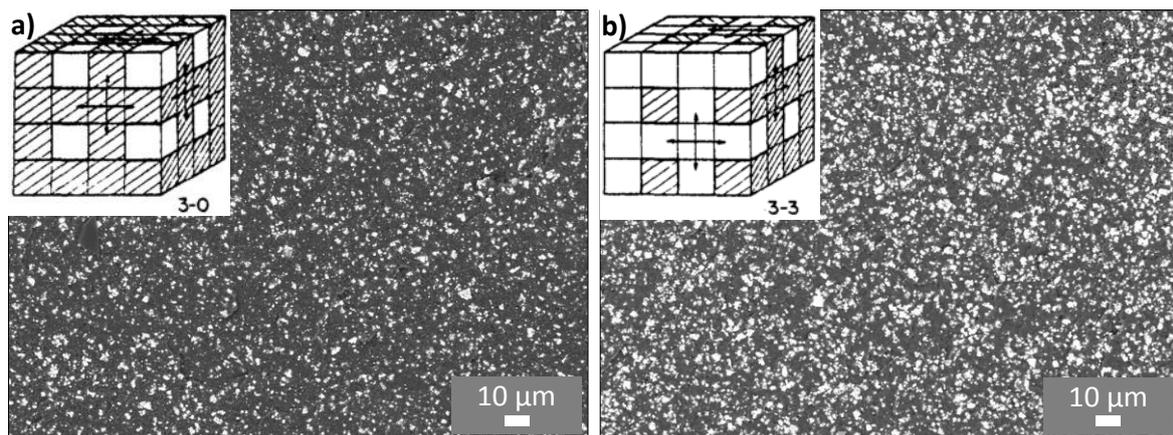


Figure 41. Images MEB de cryofractures des nanocomposites a) PEKK/20%v  $\text{NaNbO}_3$  et b) PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ , avec les représentations schématiques des connectivités 3-0 et 3-3 [145].

#### b) Module dissipatif $G''$

Sur la Figure 42 est représentée la partie dissipative du module de cisaillement  $G''$  du PEKK ainsi que des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , au niveau de la transition viscoélastique, pour des taux de  $\text{NaNbO}_3$  compris entre 4%v et 30%v.

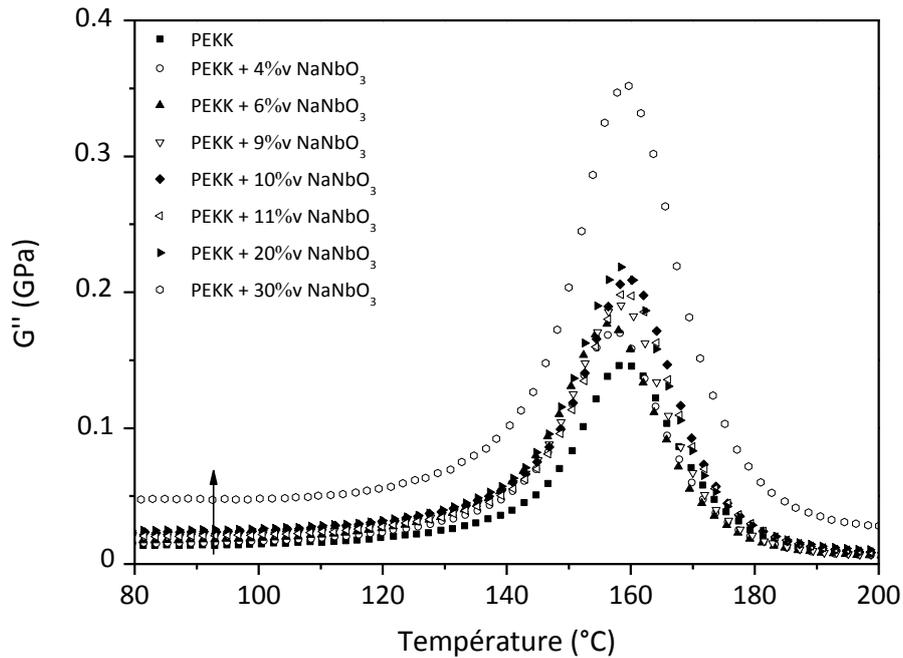


Figure 42. Evolution du module dissipatif  $G''$  du PEKK et des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de  $\text{NaNbO}_3$ .

La valeur du module  $G''$  augmente avec le taux de  $\text{NaNbO}_3$ . Le même comportement a été observé pour les modes de relaxation mécanique  $\beta$  et  $\gamma$  (Annexe 8). D'autre part, les températures des différents modes de relaxation mécanique ne sont pas modifiées par l'introduction de particules. La présence des particules n'a donc pas d'influence sur la mobilité moléculaire.

L'aire sous la courbe, noté  $\alpha$ , représente la quantité d'énergie dissipée par la matrice polymère. La Figure 43 représente l'aire sous la courbe des nanocomposites ( $\alpha_{\text{PEKK}/\text{NaNbO}_3}$ ), calculée au niveau du pic du mode de relaxation viscoélastique  $\alpha$ , normalisée par rapport à l'aire du PEKK seul ( $\alpha_{\text{PEKK}}$ ) et par rapport à la proportion de polymère ( $\%_{\text{v(PEKK)}}$ ), en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

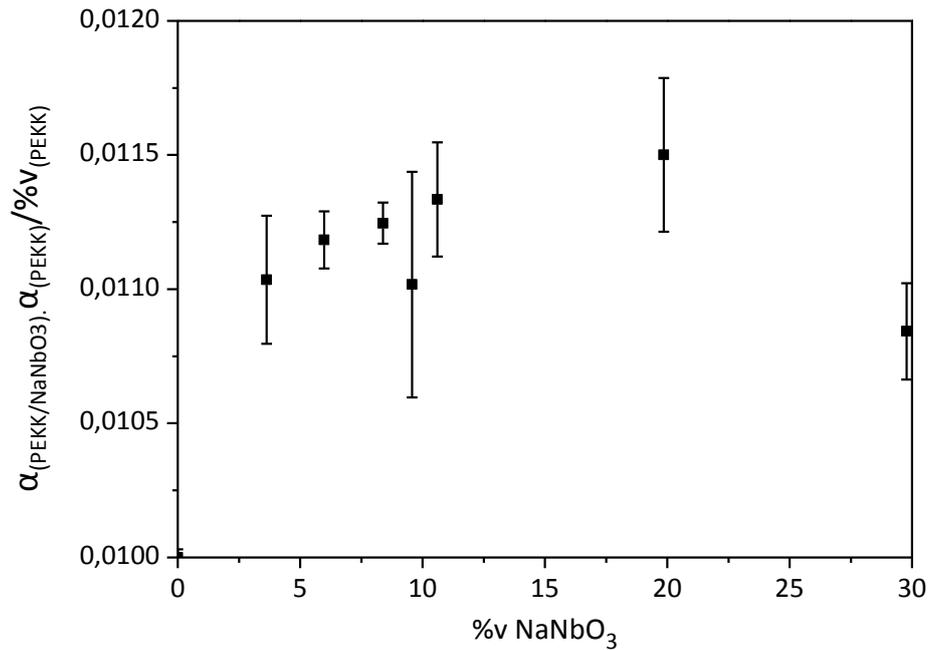


Figure 43. Evolution de l'énergie spécifique dissipée à  $T_\alpha$  du PEKK et des nanocomposites PEKK/NaNbO<sub>3</sub> en fonction de la fraction volumique de NaNbO<sub>3</sub>.

La présence des particules mène à une augmentation de l'énergie dissipée au cours de l'essai. Cette augmentation est liée à un phénomène de frottement, appelé *stick-slip*, qui intervient à l'interface entre les particules rigides et la matrice polymère plus ductile. Le concept de *stick-slip* est détaillé plus précisément dans le Chapitre 1-1.2 [14].

### c) Influence de la polarisation

La polarisation confère un caractère piézoélectrique au nanocomposite PEKK/NaNbO<sub>3</sub>, par l'application d'un champ électrique aux bornes de l'échantillon. Les analyses AMD ont été réalisées 24h après la polarisation afin que les charges électrostatiques générées lors de la polarisation se dissipent.

La Figure 44 représente les modules conservatifs  $G'$  et dissipatifs  $G''$  du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>, avant et après polarisation.

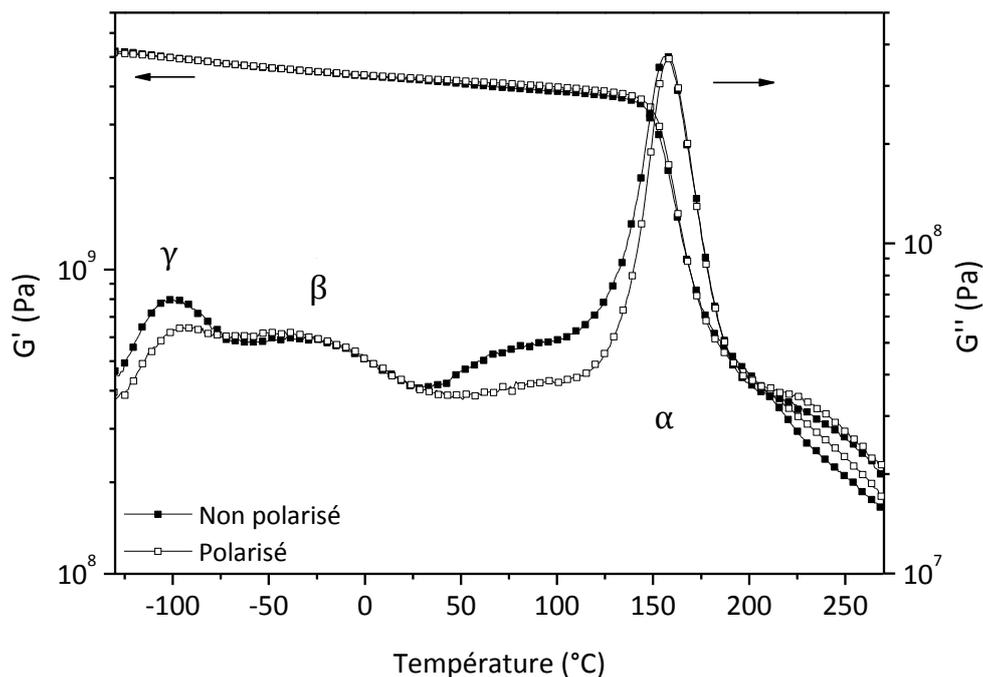


Figure 44. Thermogrammes AMD du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub> avant et après polarisation.

Le module de cisaillement  $G'$  n'est pas modifié par la polarisation. En ce qui concerne  $G''$ , Les modes de relaxation  $\alpha$  et  $\beta$  sont inchangés. Le mode  $\gamma$  ainsi que l'épaulement présent en-dessous du mode  $\alpha$  sont, quant à eux, moins prononcés après l'étape de polarisation. Nous avons vu que le mode  $\gamma$  est un mode de relaxation localisé, lié aux interactions entre les fonctions cétone de la chaîne polymère et les molécules d'eau absorbées (Chapitre 2-I.4). L'origine de cet épaulement n'est pas clairement déterminée, il pourrait s'agir d'un phénomène de désorption. L'échantillon a donc été séché lors de la polarisation puis a repris en eau dans les 24h suivant la polarisation. Il faut toutefois noter que la prise en eau maximale mesurée sur un échantillon de PEKK 7003, après immersion d'une semaine dans l'eau, est de 0,8%.

Ces résultats mettent en évidence le fait que la seule présence des particules céramiques piézoélectriques ne suffit pas à dissiper l'énergie mécanique. L'introduction de particules conductrices en plus des particules céramiques pourrait permettre de dissiper les charges électriques localement dans la matrice polymère.

#### 4. Mesure du coefficient piézoélectrique

De la même manière que pour les analyses AMD, le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est mesuré 24h après la polarisation. Lorsque les charges surfaciques sont évacuées, le  $d_{33}$  est stable dans le temps.

a) *Modèle de Furukawa*

Le modèle de Furukawa [146] considère un système biphasique composé d'une phase continue non-piézoélectrique dans laquelle les particules piézoélectriques sphériques sont dispersées de manière aléatoire. Ce modèle a été utilisé afin de comparer les données expérimentales aux valeurs de coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  calculées à partir de l'équation (30).

$$d_{33} = \phi L_E d_{33p} \quad (30)$$

Où  $\phi$  est la fraction volumique de particules céramiques,  $d_{33p}$  le coefficient piézoélectrique du  $\text{NaNbO}_3$  (30  $\text{pC.N}^{-1}$  [31], [39]) et  $L_E$  le coefficient de champ local qui s'exprime sous la forme [50] :

$$L_E = \frac{3\varepsilon_M}{2\varepsilon_M + \varepsilon_p} \quad (31)$$

Avec  $\varepsilon_M$  et  $\varepsilon_p$  respectivement les permittivités de la matrice polymère et de la particule céramique.

Ainsi le champ local vu par les particules céramiques  $E_p$  s'exprime sous la forme :

$$E_p = \frac{3\varepsilon_M}{2\varepsilon_M + \varepsilon_p} E_{appl} = L_E E_{appl} \quad (32)$$

Où  $E_{appl}$  est le champ appliqué lors de la polarisation.

L'efficacité de la polarisation, et donc la valeur du coefficient piézoélectrique est, de ce fait, dépendante du champ électrique appliqué mais également des permittivités de la matrice polymère et des particules céramiques.

b) *Influence des propriétés de la matrice et des particules*

La Figure 45 présente l'évolution du  $d_{33}$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ . Des nanocomposites PVDF/20%v  $\text{NaNbO}_3$  et PEEK/30%v PZT [52] sont également identifiés afin de mettre en évidence l'influence de la nature de la matrice polymère ainsi que des particules.

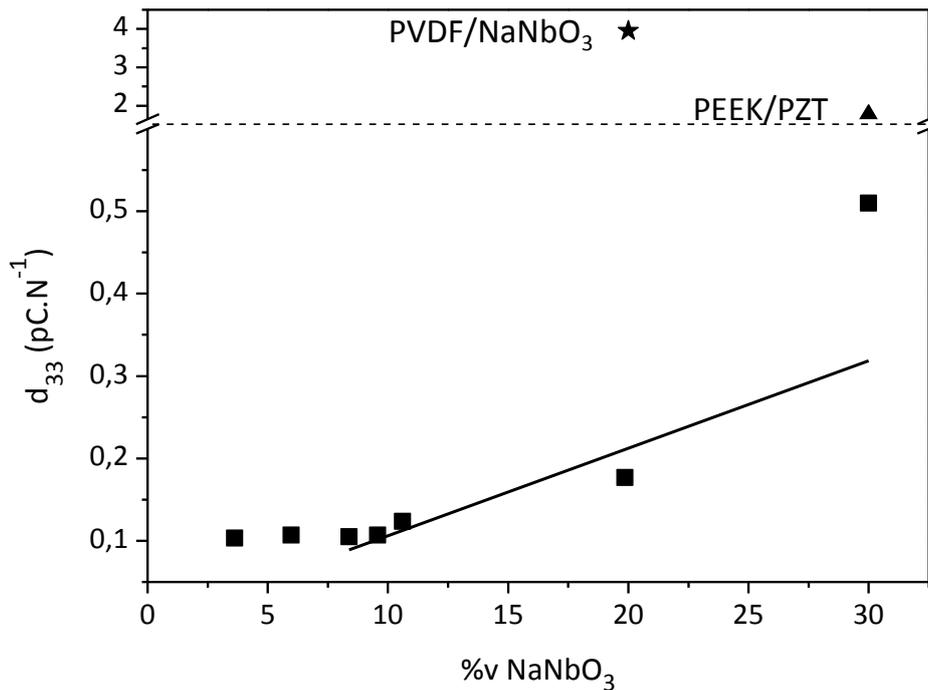


Figure 45. Evolution du coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ , de la matrice polymère et du type de particule céramique.

Pour les fractions volumiques intermédiaires, la variation du  $d_{33}$  est quasi-linéaire et proche des valeurs attendues par le modèle de Furukawa. Le protocole de mise en œuvre mène à une dispersion homogène des particules entre 8%v et 20%v, ce qui est cohérent avec les analyses AMD. Pour le nanocomposite chargé à 30%v en  $\text{NaNbO}_3$ , les données expérimentales divergent. Par analogie avec les analyses AMD, le changement de connectivité affecte également les propriétés piézoélectriques du nanocomposite. Cependant, les valeurs de  $d_{33}$  restent faibles.

Les permittivités de la matrice et des particules ont une grande influence sur l'efficacité de la polarisation. Le nanocomposite PVDF/20%v  $\text{NaNbO}_3$  présente un  $d_{33}$  de 3,95 pC.N<sup>-1</sup> du fait d'une plus haute permittivité du PVDF, de 12 par rapport au PEKK qui est de 2,7 à 20 °C. Cette valeur est cohérente avec le  $d_{33}$  prédit par le modèle de Furukawa (4,0 pC.N<sup>-1</sup>). Les travaux de Carponcin et al. [52] ont montré un  $d_{33}$  de 1,95 pC.N<sup>-1</sup> pour le nanocomposite PEEK/30%v PZT qui s'explique par la valeur importante du  $d_{33}$  intrinsèque de la particule PZT (240 pC.N<sup>-1</sup>) [25].

Dans le cas du nanocomposite PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , la nature thermostable de la matrice polymère, choisie dans le cadre du projet, pilote le choix de la particule piézoélectrique : sans plomb, avec une température de Curie supérieure à la température de transition vitreuse du PEKK (162 °C).

La constante de tension piézoélectrique  $g_{33}$  est représentée Figure 46 en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

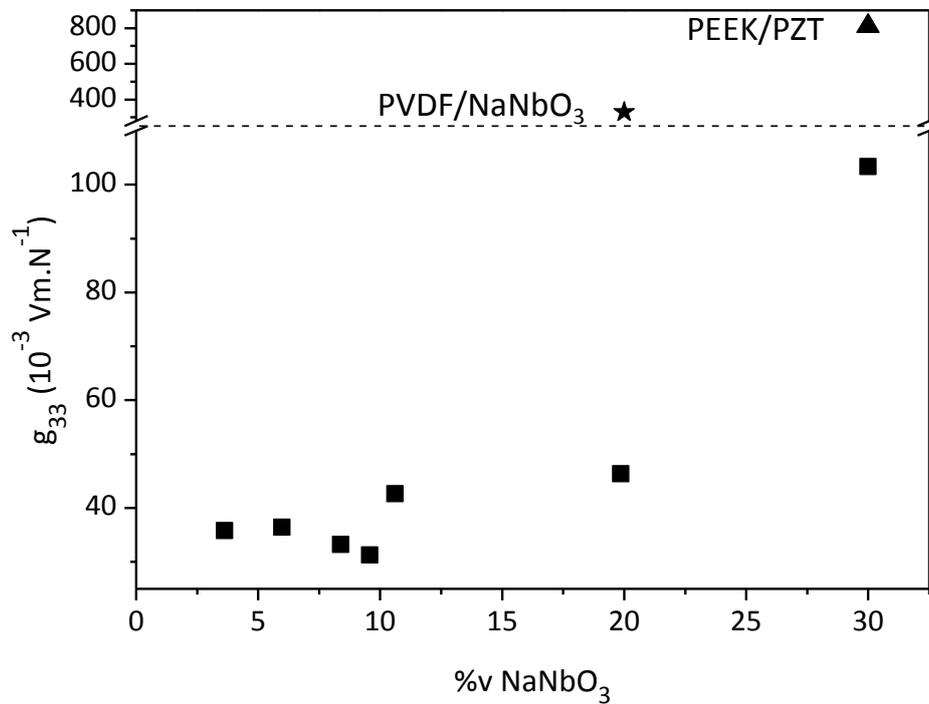


Figure 46. Evolution de la constante de tension piézoélectrique  $g_{33}$  en fonction de la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ .

Les céramiques piézoélectriques massives présentent un  $d_{33}$  et un  $\epsilon_M$  élevés. Pour des polymères organiques dans lesquels sont dispersées des céramiques piézoélectriques, le  $d_{33}$  est faible mais contrebalancé par la très faible permittivité de la matrice, ce qui mène à des hautes valeurs de la constante de tension piézoélectrique  $g_{33}$  ( $g_{33}$  (PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ ) =  $104 \cdot 10^{-3} \text{ Vm.N}^{-1}$ ). Le  $g_{33}$  observé est supérieur à celui des céramiques massives communes comme le  $\text{BaTiO}_3$  ( $g_{33} = 11 \cdot 10^{-3} \text{ Vm.N}^{-1}$ ) et les PZT ( $g_{33} = 52 \cdot 10^{-3} \text{ Vm.N}^{-1}$ ) par exemple.

L'analyse du nanocomposite PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  constitue la première étape dans la compréhension du concept de transduction-dissipation locale. La fraction volumique de 30%v de  $\text{NaNbO}_3$  est retenue pour la suite des travaux. En effet, le nanocomposite PEKK/30%v de  $\text{NaNbO}_3$  possède le coefficient piézoélectrique le plus élevé. L'étape de polarisation électrique est possible tout en gardant une tenue mécanique suffisante pour la mise en œuvre.

## II. NANOCOMPOSITES CONDUCTEURS ELECTRIQUES

### 1. Analyse du comportement diélectrique des nanocomposites PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone

#### a) Conductivité électrique

- *Influence de la qualité de dispersion*

La qualité de la dispersion du graphène (GR) a une grande influence sur le comportement électrique des nanocomposites PEKK/GR. Une cryofracture d'un nanocomposite PEKK/2%v GR est représentée sur l'image MEB de la Figure 47.

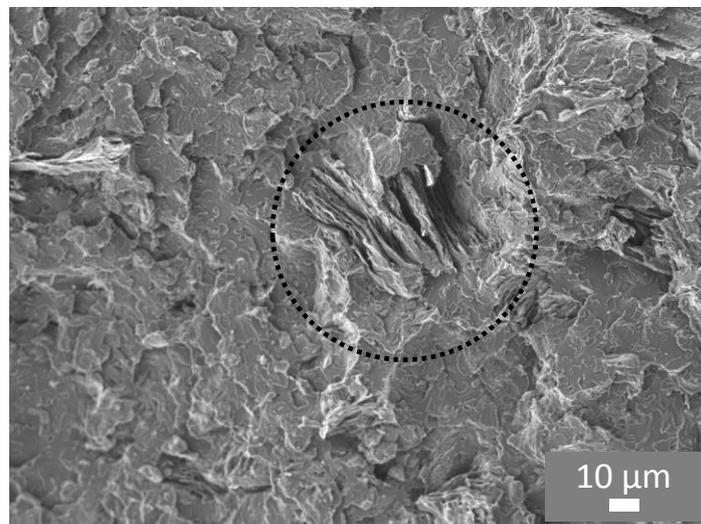


Figure 47. Image MEB d'une cryofracture du nanocomposite PEKK/GR.

La nature carbonée de la matrice polymère et du GR rend difficile son observation au MEB (absence de contraste). Un agglomérat de GR est identifié sur l'image MEB. Néanmoins, la résolution de l'appareil ne permet pas l'observation de tous les feuillets de GR, seuls ceux de taille importante sont identifiables. Le GR ne peut être caractérisé qu'à travers l'analyse des propriétés électriques macroscopiques du nanocomposite. La Figure 48 met en évidence l'évolution de la conductivité de courant continu  $\sigma_{DC}$ , mesurée à  $10^{-2}$  Hz par SDD, en fonction de la fraction volumique de GR, pour trois nanocomposites mis en œuvre à partir de :

- GR initial tel qu'il a été reçu
- GR exfolié suivant le protocole d'exfoliation/sélection présenté dans le Chapitre 2-III.2
- GR exfolié par le fournisseur puis sélectionné par décantation

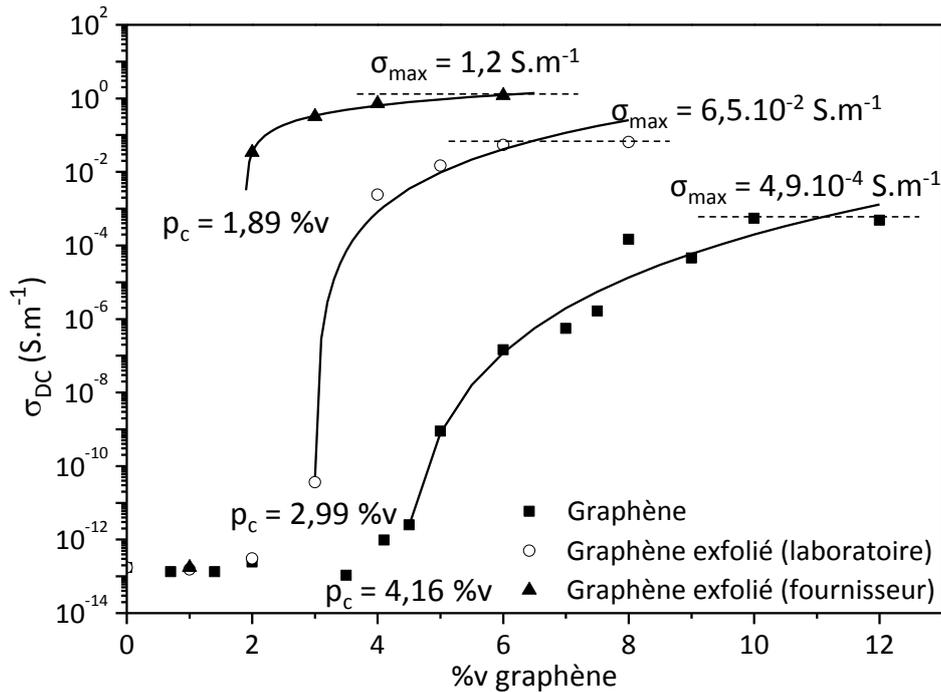


Figure 48. Evolution de la conductivité de courant continue  $\sigma_{DC}$  (à  $10^{-2}$  Hz) en fonction de la fraction volumique de GR.

La Figure 49 représente l'ajustement des données expérimentales suivant la loi de puissance issue de la théorie de la percolation électrique (Cf. Chapitre 1-III.1) :

$$\log(\sigma_{DC}) = \log(\sigma_0) + t \log(p - p_c) \quad (33)$$

$\sigma_0$  et  $t$  sont déterminés respectivement à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite et de la pente.  $p_c$  est déterminé pour un ajustement optimal.

Le Tableau 4 fait la synthèse des paramètres extraits de la loi de puissance pour les trois nanocomposites.

Le nanocomposite chargé du GR initial présente un seuil de percolation de 4,16 %v avec une conductivité maximale (au-delà du seuil) de  $4,9 \cdot 10^{-4}$  S.m<sup>-1</sup>. Après l'étape d'exfoliation/sélection, le seuil est abaissé à 2,99 %v avec une conductivité maximale de  $6,5 \cdot 10^{-2}$  S.m<sup>-1</sup>. Le GR exfolié par le fournisseur a mené à un seuil de percolation abaissé à 1,89 %v avec une conductivité maximale de  $1,2$  S.m<sup>-1</sup>.

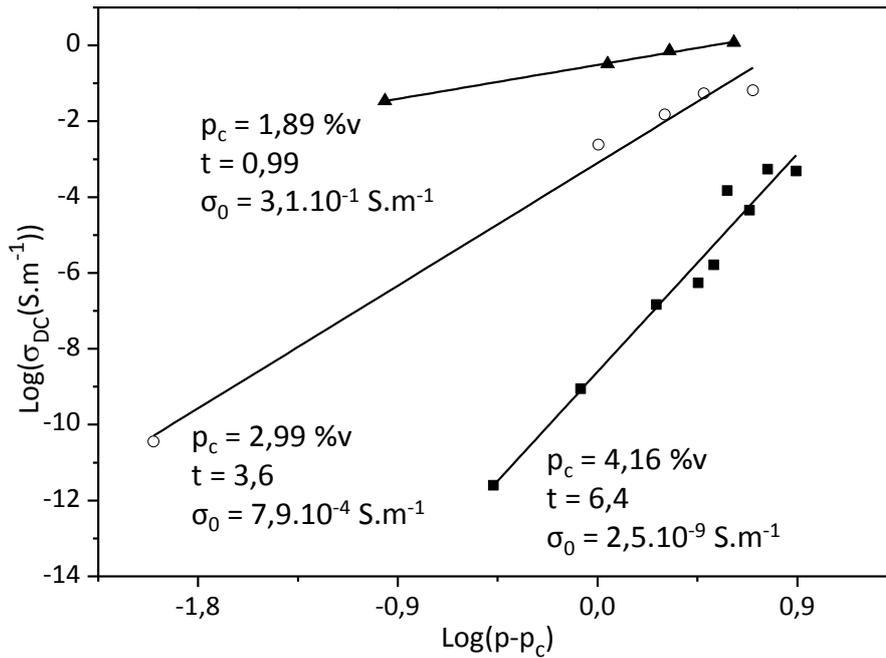


Figure 49. Ajustement suivant la loi de puissance pour les trois nanocomposites PEKK/GR.

	$p_c$ (%v)	$\sigma_0$ (S.m <sup>-1</sup> )	$t$
PEKK/GR initial	4,16	$2,5 \cdot 10^{-9}$	6,4
PEKK/GR exfolié (laboratoire)	2,99	$7,9 \cdot 10^{-4}$	3,6
PEKK/GR exfolié (fournisseur)	1,99	$3,1 \cdot 10^{-1}$	1

Tableau 4. Paramètres de la loi de percolation

La valeur du seuil de percolation est très dépendante de la dispersion du GR. Elle est associée au procédé d'élaboration ainsi qu'à la modification de surface et au facteur de forme. Kim et al. [147] ont montré l'influence du procédé d'élaboration sur la valeur du seuil de percolation en comparant trois techniques différentes : en solution, par une polymérisation in-situ et en voie fondue. Les deux premières mènent aux seuils de percolation les plus bas du fait de la faible viscosité du mélange ; augmentant la qualité de la dispersion. Stankovich et al. [148] ont dispersé du GR (chimiquement modifié) dans une matrice poly(styrène) (PS). Ils ont obtenu un seuil de percolation proche de 0,1%v. La très haute viscosité des matrices polymères TP hautes performances rend plus difficile la dispersion du GR via le procédé à l'état fondu.

D'autre part, la fonctionnalisation du GR est utilisée pour générer des interactions répulsives entre les feuillets. Yang et al. [149] ont dispersé du GR fonctionnalisé avec du poly(éther

sulfone) dans une matrice PEEK. Ils ont obtenu un seuil de percolation à 0,76%v. Cependant, la fonctionnalisation des feuillets de GR mène inévitablement à des défauts structuraux et endommage les propriétés électriques du GR. Par conséquent, les valeurs de conductivité au-delà du seuil de percolation sont en général plus basses dans le cas de GR fonctionnalisé [148], [149] que dans le cas de GR non fonctionnalisé [63], [150], [151].

La présence d'agglomérats de GR diminue le facteur de forme apparent et augmente le seuil de percolation. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Tkalya [63] sur la dispersion de GR non fonctionnalisé dans une matrice PS avec des seuils compris entre 2 %v et 4,5 %v et des conductivités maximales comprises entre 1 S.m<sup>-1</sup> et 10 S.m<sup>-1</sup>.

Enfin, les nanocomposites PEKK/GR (initial) sont mis en œuvre par un procédé d'extrusion. La faible valeur de conductivité au-dessus du seuil, suggère que les contraintes de cisaillement et de compression induites par l'extrusion génèrent des défauts dans les feuillets de GR, diminuant les propriétés électriques du nanocomposite.

Quant aux paramètres extraits de la loi de percolation, les nanocomposites PEKK/GR et PEKK/GR exfolié (laboratoire), présentent des valeurs de  $t$  supérieures aux valeurs estimées (respectivement 6,4 et 3,6). Des valeurs de  $t$  importantes ont déjà été observées dans le cas de nanocomposites polymère/GR : 5,8 pour PEEK/GR [149], 3,8 pour PVDF/GR [152], 3,2 pour ABS/GR et SAN/GR [153]. Ceci est dû à la qualité de dispersion du GR : les agrégats ou les repliements limitent le transport électronique à travers le nanocomposite et augmentent la valeur de  $t$ . Ainsi, une meilleure dispersion du GR, notamment pour le nanocomposite PEKK/GR exfolié (fournisseur), mène à un  $t$  plus petit (1).

$\sigma_0$  est lié à la conductivité de l'amas percolant et dépend de la qualité de la dispersion du GR. Le nanocomposite PEKK/GR exfolié (fournisseur) possède la valeur de  $\sigma_0$  la plus importante, seulement deux décades en dessous de la conductivité théorique du GR, ce qui signifie que le procédé de mise en œuvre par pressage à chaud préserve les propriétés électriques du GR.

- *Influence de la fréquence*

Dans les solides désordonnés, tels que les nanocomposites à matrice polymère, Jonscher [154] décrit la partie réelle de la conductivité complexe  $\sigma'$  comme étant la somme entre la conductivité de courant continue  $\sigma_{DC}$  et la conductivité de courant alternatif  $\sigma_{AC}$ , dépendant de la fréquence :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s \quad (34)$$

Avec  $A$  une constante dépendante de la température et  $s$  l'exposant universel critique dépendant de la température et de la fréquence ( $0 < s < 1$ ,  $s = 1$  pour un diélectrique).

Pour une pulsation critique  $\omega_c$ , un changement de comportement de conduction est

○ Pour  $\omega < \omega_c$   $\sigma'(\omega) = \sigma_{DC}$  (35)

○ Pour  $\omega > \omega_c$   $\sigma'(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) = A\omega^s$  (36)  
 observé :

Le Figure 50 présente l'évolution de  $\sigma'$  en fonction de la fréquence  $\omega$ , à température ambiante, pour différents nanocomposites PEKK/GR exfolié (laboratoire).

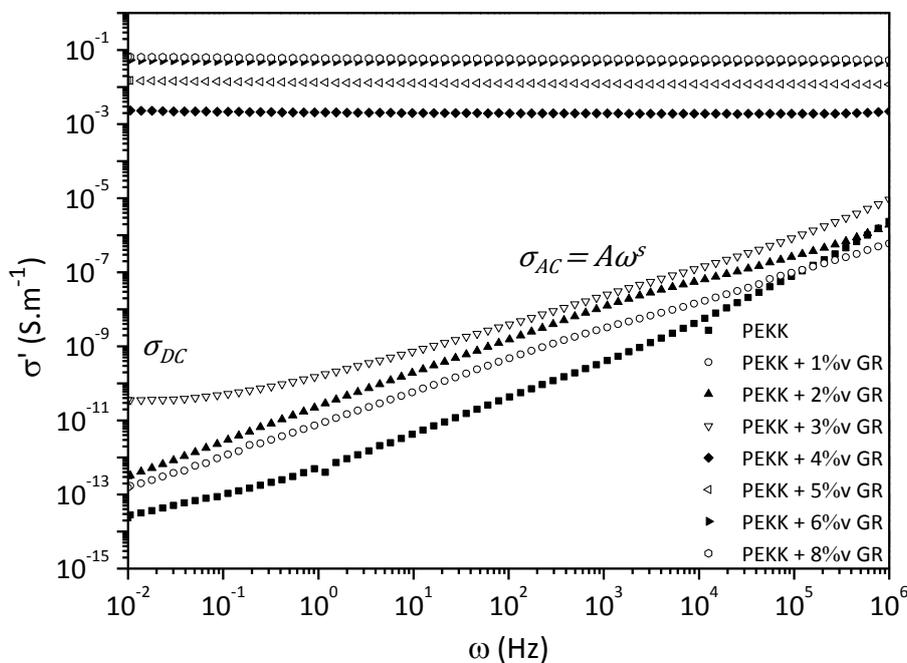


Figure 50. Evolution de la partie réelle de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence  $\omega$  pour différentes fractions volumiques de GR exfolié (laboratoire).

Deux comportements sont identifiés : en-dessous de  $p_c$  ( $< 2,99$  %v), la conductivité dépend de la fréquence, ce qui correspond à un comportement typique d'un matériau diélectrique, alors qu'au-dessus, la conductivité ne dépend pas de la fréquence, c'est un comportement conducteur.

A très basse fréquence ( $10^{-2}$  Hz), et en présence d'un plateau, la conductivité d'un matériau est considérée comme équivalente à la conductivité de courant continu ( $A\omega^s \approx 0$ ).

- *Influence de la température*

La conductivité électrique des nanocomposites PEKK/GR exfolié (laboratoire) a été étudiée en fonction de la fréquence pour différents isothermes compris entre -150 °C et 200 °C, par pas de 5 °C. La Figure 51 met en évidence cette évolution pour les nanocomposites chargés à 3 %v et 4 %v en GR, respectivement en-dessous et au-dessus du seuil de percolation électrique.

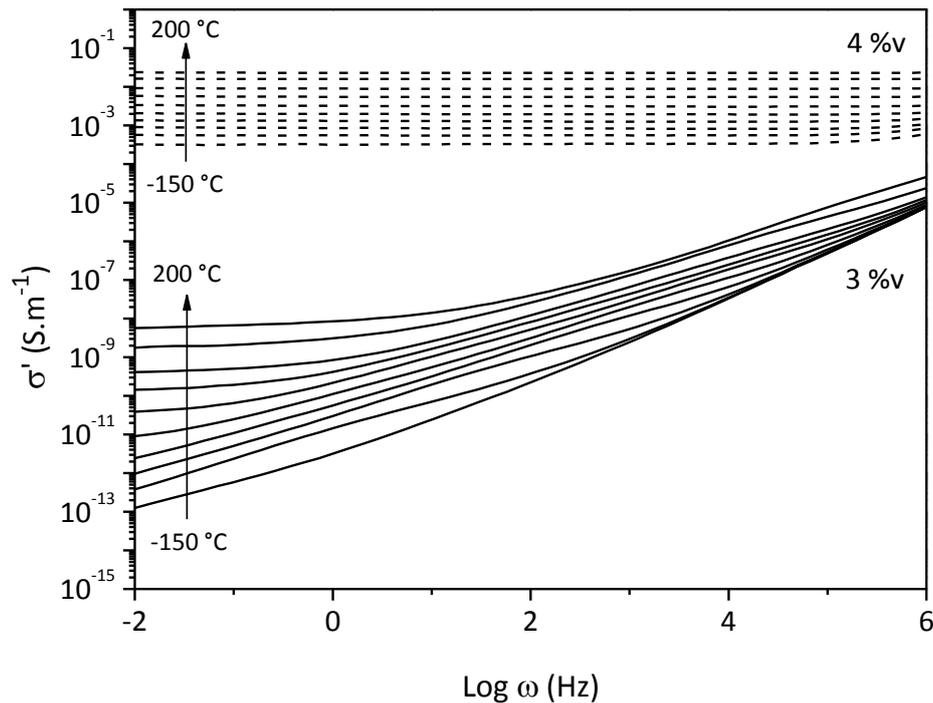


Figure 51. Evolution de la partie réelle de la conductivité  $\sigma'$  en fonction de la fréquence  $\omega$  des nanocomposites PEKK/3%v GR et PEKK/4%v GR, pour différents isothermes.

Il est intéressant de constater que la conductivité augmente avec la température sur toute la gamme de fréquence, que le matériau soit isolant ou conducteur. Ceci signifie que le processus à l'origine de la conduction électrique est thermiquement activé.

- *Phénomène de conduction électrique*

La dépendance en température de l'exposant universel critique  $s$  nous permet de préciser les mécanismes de conduction présents. La Figure 52 représente  $s$ , calculé par ajustement des données expérimentales avec une loi de puissance, en fonction de la température, pour les nanocomposites chargés à 4,5 %v, 6 %v et 8 %v en GR (initial).

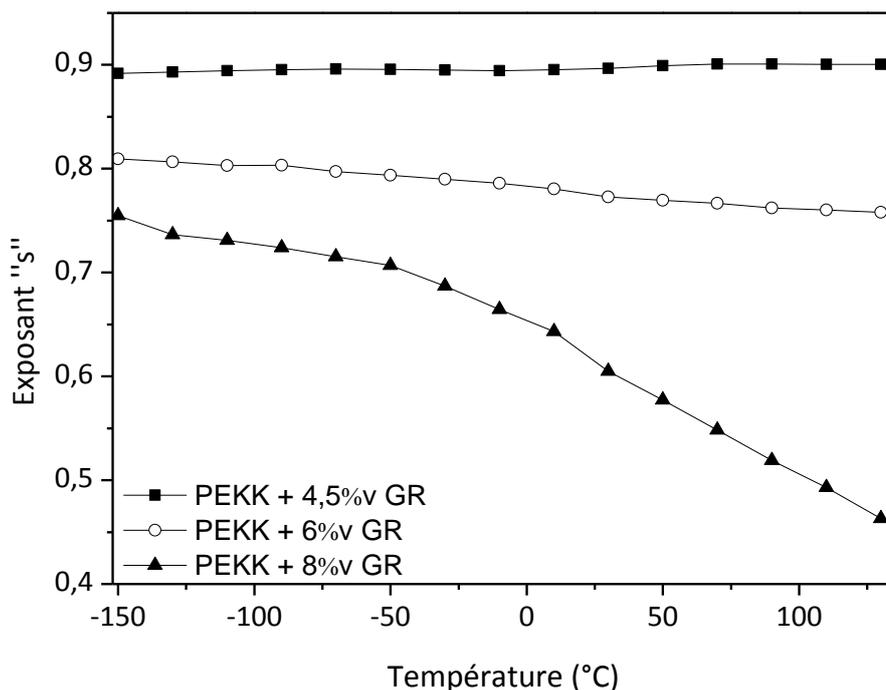


Figure 52. Evolution de l'exposant universel critique  $s$  en fonction de la température pour trois nanocomposites PEKK/GR initial.

Pour les nanocomposites PEKK/4,5%v GR, l'exposant  $s$  est indépendant de la température et proche de 1, ce qui signifie que la conduction électrique se fait majoritairement par effet tunnel et que le nanocomposite a un comportement diélectrique. Pour le nanocomposite PEKK/6%v GR,  $s$  diminue légèrement avec la température. Cette diminution est d'avantage marquée pour le nanocomposite PEKK/8%v GR à partir de -50 °C. Ceci signifie que deux phénomènes de conduction sont en compétition : l'effet tunnel, majoritaire à des températures inférieures à -50 °C et la conduction par *hopping* pour des températures supérieures à -50 °C, de plus en plus marquée lorsque la fraction de GR (et donc la conductivité électrique) augmente.

- *Influence du facteur de forme de la particule conductrice*

Le noir de carbone (CB) a été choisi comme particule conductrice à faible facteur de forme, afin d'étudier l'influence de la morphologie sur les propriétés électriques du nanocomposite conducteur. La Figure 53 présente deux images MEB d'une cryofracture de PEKK chargé à 18%v en CB, réalisées à deux échelles différentes.

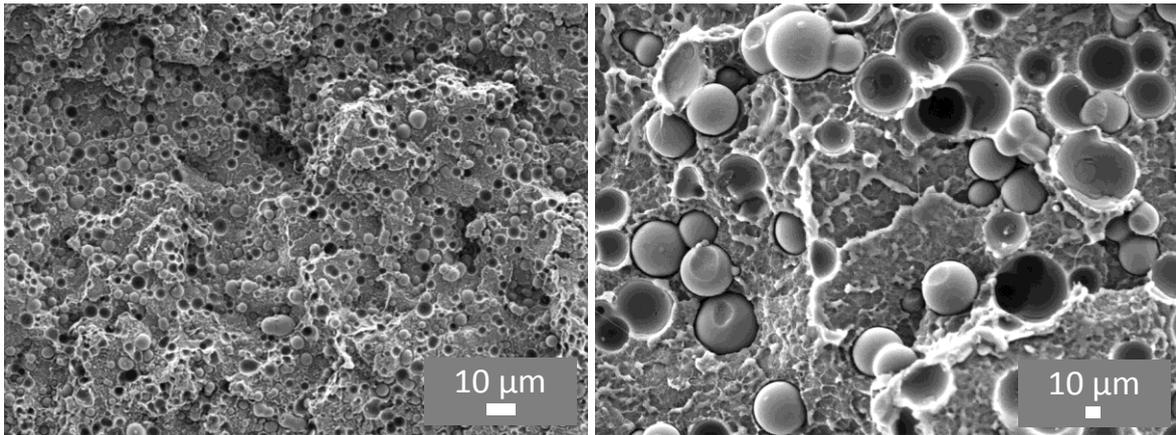


Figure 53. Images MEB d'une cryofracture du nanocomposite PEKK/18%v CB réalisées à deux échelles différentes.

Le caractère micronique et la forme sphérique des particules rendent possible leur observation par cette technique, contrairement au GR. La dispersion du CB est homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon.

L'évolution de la conductivité de courant continu  $\sigma_{DC}$ , mesurée à  $10^{-2}$  Hz par SDD, en fonction de la fraction volumique de CB, ainsi que l'ajustement suivant la loi de puissance, sont montrés Figure 54. Les nanocomposites sont mis en œuvre sous presse, suivant le même protocole que pour les nanocomposites PEKK/GR exfolié.

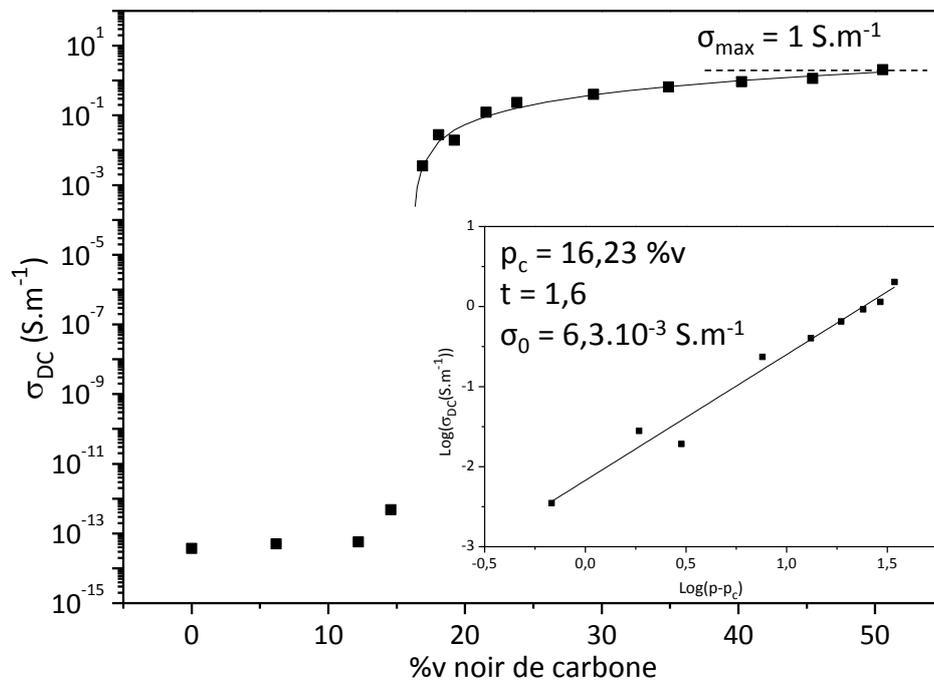


Figure 54. Evolution de la conductivité de courant continu  $\sigma_{DC}$  (à  $10^{-2}$  Hz) en fonction de la fraction volumique de CB. Insert : ajustement suivant la loi de puissance.

Le seuil de percolation électrique est déterminé à 16,23 %v, ce qui est proche de la valeur théorique obtenue avec des sphères parfaites, aléatoirement dispersées. En effet, les simulations de Scher et Zallen [155] ont montré une concentration critique de  $15,4 \pm 0,5\%v$  dans le cas de sphères, pour un système 3D.

En ce qui concerne  $\sigma_0$ , la valeur obtenue ( $6,3.10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ ) est un intermédiaire entre les nanocomposites PEKK/GR exfolié (laboratoire) et PEKK/GR exfolié (fournisseur). Le  $t$  se situe à 1,6, ce qui signifie que la conduction se fait suivant un réseau 3D [56], [57].

Enfin, que ce soit pour le GR exfolié (fournisseur) ou le CB, les valeurs de conductivité au-delà du seuil sont similaires, respectivement  $1,2 \text{ S.m}^{-1}$  à 6%v de GR et  $1,0 \text{ S.m}^{-1}$  à 50%v de CB. La conductivité électrique au-delà du seuil de percolation ne dépend que de la nature chimique de la particule conductrice, en l'occurrence le carbone dans cette étude.

Les résultats des analyses SDD sont en corrélation avec les observations MEB : les particules de CB sont dispersées de manière homogène dans la matrice polymère.

- *Estimation du facteur de forme apparent des deux particules conductrices*

Afin d'estimer le facteur de forme apparent des particules conductrices dispersées au sein de la matrice polymère, le concept du volume exclu a été utilisé (Cf. Chapitre 1-III.1).

Dans le cas du GR, deux modèles issus des travaux de Charlaix [59] peuvent être utilisés :

- le modèle de disques fins interpénétrés de Vovchenko [60] dont le volume exclu est de 2,3
- le modèle de disques fins impénétrable de Celzard [61] dont le volume exclu est de 1,8

Le modèle de sphères dures impénétrables, également proposé par Celzard [59] avec un volume exclu de 1,8, peut être pertinent dans le cas du CB. Dans tous les cas, le facteur de forme apparent  $\xi$  s'exprime par la relation :

$$\xi = -\frac{2}{\pi} \times \frac{\langle V_{ex} \rangle}{\ln(1 - \phi_c)} \quad (37)$$

Avec  $\phi_c$  la fraction volumique critique, qui correspond à la valeur du seuil de percolation et  $\langle V_{ex} \rangle$  le volume exclu moyen.

Ainsi, le facteur de forme apparent estimé du GR exfolié dispersé dans la matrice PEKK, avec un seuil de percolation de 1,89 %v, est compris entre 60 (modèle de disques fins

impénétrables) et 77 (modèle de disques fins interpénétrables). Du fait de la structure du GR (un empilement de plusieurs feuillets, souples, avec la capacité de se replier sur eux-mêmes), le modèle de disques fins interpénétrables semble plus pertinent [60].

Le facteur de forme estimé du CB est de 10, avec un seuil de percolation de 16,23 %v, ce qui semble un surestimé au vu des images MEB du nanocomposite. D'une manière générale, les modèles utilisés sont plus significatifs pour des particules à haut facteur de forme. La validité de cette estimation pour le CB peut être discutée. D'autre part, ce facteur de forme est estimé au niveau du seuil de percolation, des « grappes » se sont peut-être formées dues à la fraction volumique élevée, augmentant la valeur du facteur de forme apparent.

### b) Permittivité diélectrique

Nous avons vu, dans la première partie de ce chapitre, que la permittivité de la matrice à une grande influence sur l'efficacité de la polarisation du nanocomposite PEKK/particules piézoélectriques.

Il a été démontré que l'introduction de particules conductrices dans une matrice polymère diélectrique mène également à une augmentation de la permittivité diélectrique au voisinage du seuil de percolation [152], [156], [157].

L'objet de cette partie est d'étudier l'évolution de la permittivité  $\epsilon'$  des nanocomposites PEKK/GR initial en fonction de la température (Figure 55), de la fréquence (Figure 56) et de la fraction volumique en GR.

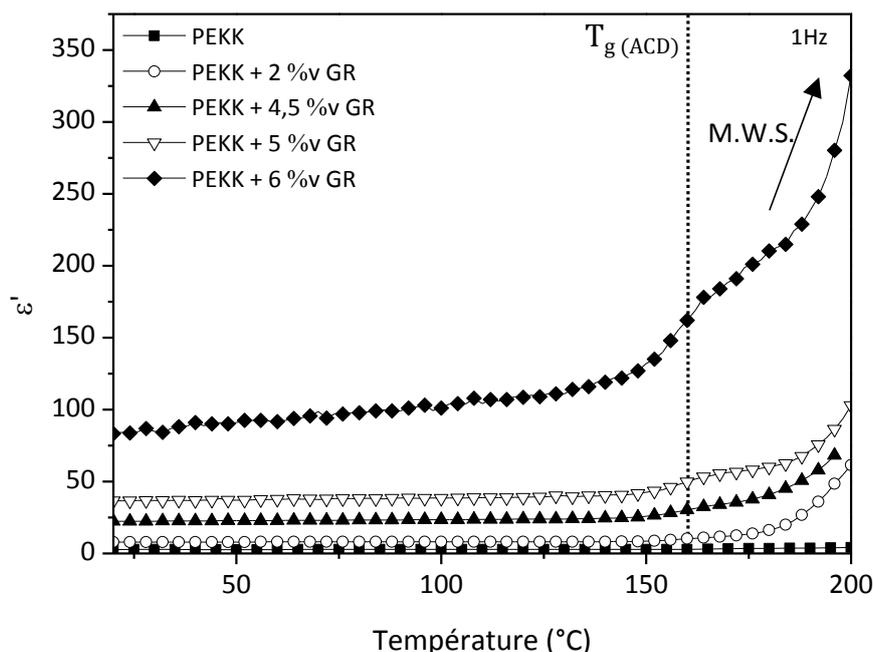


Figure 55. Evolution de la partie réelle de la permittivité  $\epsilon'$  des nanocomposites PEKK/GR en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de GR.

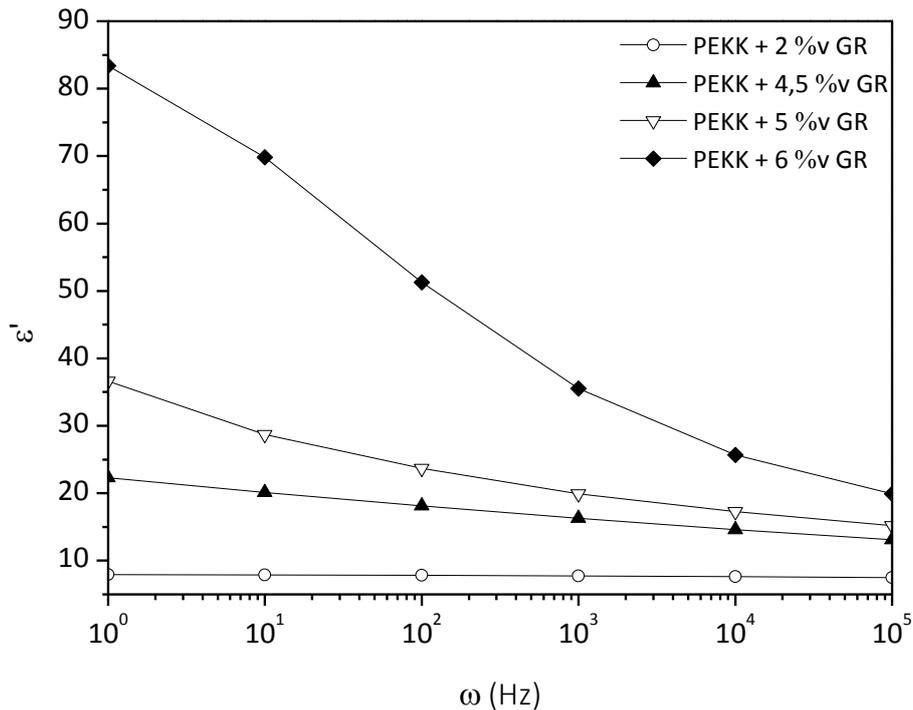


Figure 56. Evolution de la partie réelle de la permittivité  $\epsilon'$  des nanocomposites PEKK/GR en fonction de la fréquence pour différentes fractions volumiques de GR.

La Figure 55 met en évidence une augmentation de la partie réelle de la permittivité au passage de la manifestation diélectrique de la transition vitreuse ( $T_g = 162$  °C), pour toutes les fractions volumiques de GR, de 2,7 pour le PEKK, à 83 pour le nanocomposite PEKK/6%v GR, à 20 °C, et à 210 à 180 °C. A plus hautes température, la permittivité augmente fortement. Cette augmentation est associée à une polarisation de type Maxwell-Wagner-Sillars (M.W.S.) : les charges électriques sont piégées à l'interface entre les particules conductrices et la matrice, augmentant la partie réelle de la permittivité. Ce changement de comportement est également identifiable sur la partie imaginaire de la permittivité diélectrique  $\epsilon''$ , du fait de l'augmentation de la conductivité électrique  $\sigma'$  avec la température, appelée « front de conduction ».

Ce phénomène est également visible sur les basses fréquences (Figure 56) : la permittivité augmente avec la fraction volumique de GR, lorsque la fréquence diminue. Par exemple pour le nanocomposite PEKK/6%v GR, la permittivité augmente de 20 à 100 kHz, à 83 à 1 Hz.

c) Conséquences de l'introduction des particules sur le nanocomposite amortissant

- Evolution de la permittivité diélectrique

La Figure 57 met en évidence l'évolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  en fonction de la fraction volumique de GR initial pour différentes températures : 20 °C, 160 °C et 180 °C.

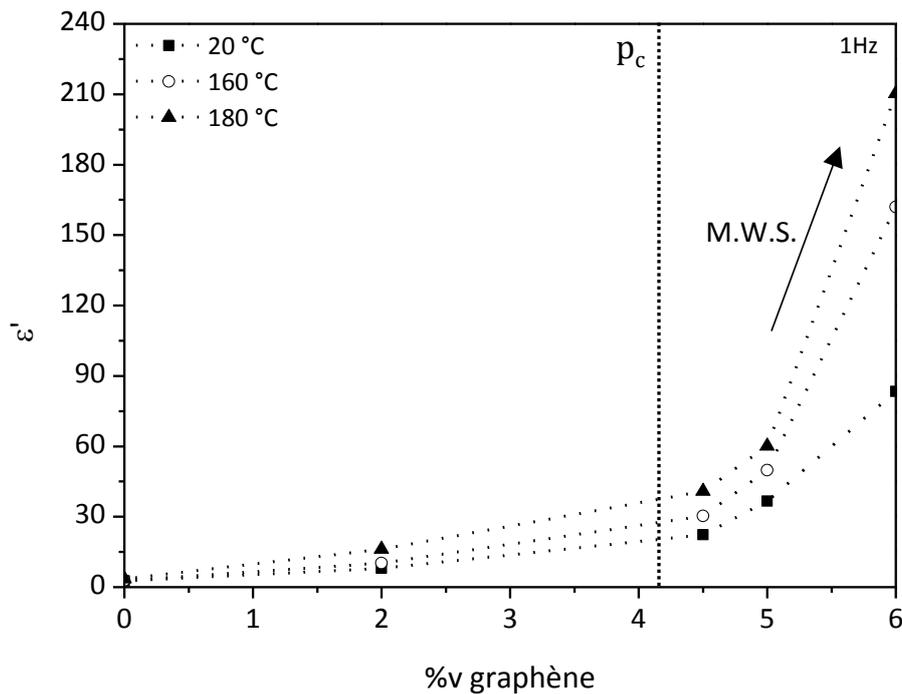


Figure 57. Evolution de la partie réelle de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  des nanocomposites PEKK/GR en fonction de la fraction volumique de GR pour différentes températures.

Comme montré précédemment,  $\epsilon'$  augmente avec la fraction de GR et la température. Cette augmentation est plus marquée pour les taux supérieurs à 4%v en GR : plus la quantité de particules est importante, plus la quantité de charges électriques piégées aux interfaces est importante (polarisation M.W.S.).

La température de 180 °C a été représentée car elle correspond à la température où la permittivité est maximale, en-dessous du front de conduction. L'efficacité de la polarisation du nanocomposite PEKK/particules piézoélectriques/particules conductrices étant très dépendante de la permittivité du matériau, la polarisation sera effectuée à 180-190 °C afin d'obtenir le coefficient piézoélectrique le plus important possible tout en limitant les risques de claquages électriques.

- Taux compatibles avec la polarisation

La polarisation des nanocomposites consiste à générer une différence de potentiel à travers l'échantillon afin d'orienter les dipôles électriques des particules ferroélectriques dans le sens du champ électrique. Pour éviter l'écoulement des charges électriques, l'échantillon doit donc être isolant. Les seuils de percolation relatifs aux nanocomposites PEKK/GR exfolié (fournisseur) et PEKK/CB sont comparés Figure 58.

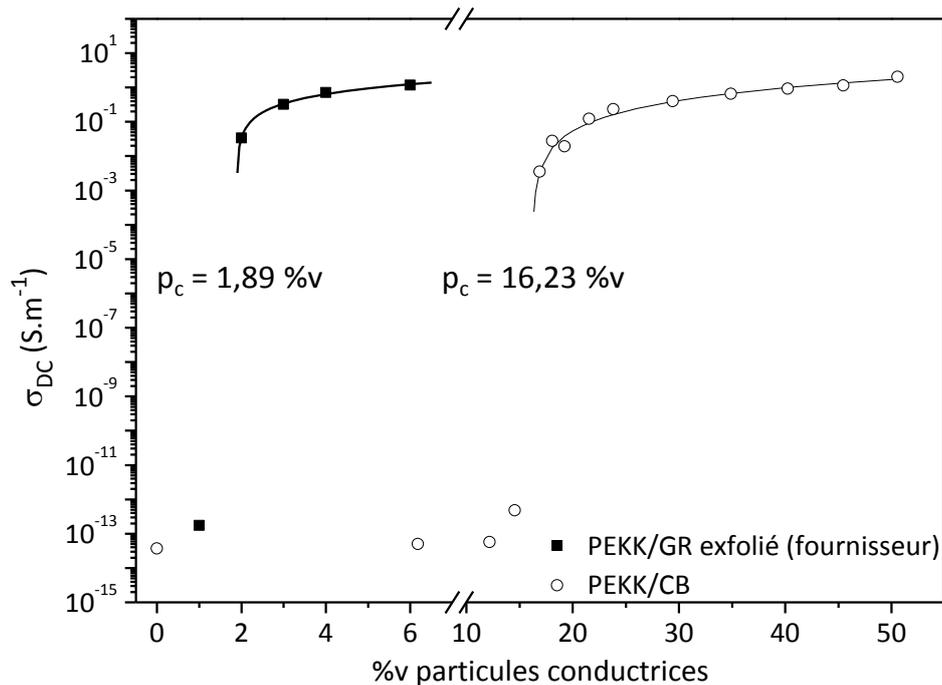


Figure 58. Position des seuils de percolation des nanocomposites PEKK/GR exfolié (fournisseur) et PEKK/CB.

De ce fait, la fraction volumique de particules conductrices doit être inférieure au seuil de percolation électrique, c'est-à-dire inférieure à 1,89 %v dans le cas du GR et 16,23 %v dans le cas du CB.

## 2. Analyse du comportement mécanique des nanocomposites PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone

Afin de vérifier que les propriétés mécaniques des nanocomposites PEKK/GR et PEKK/CB ne sont pas altérées par la présence des particules, des analyses AMD ont été réalisées. Trois analyses de chaque nanocomposite, chargés à 2%v GR, 4%v GR, 6%v GR et 4%v CB, ont été effectuées. Les Figure 59 et Figure 60 montrent l'évolution des modules  $G'$  et  $G''$  de ces nanocomposites en fonction de la température.

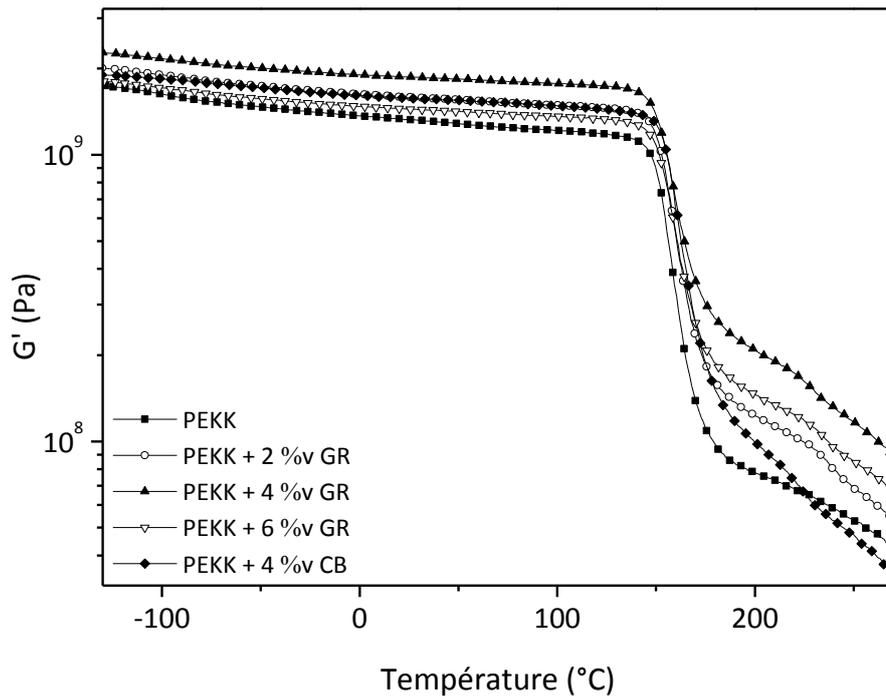


Figure 59. Evolution du module conservatif  $G'$  des nanocomposites PEKK/GR initial et PEKK/CB.

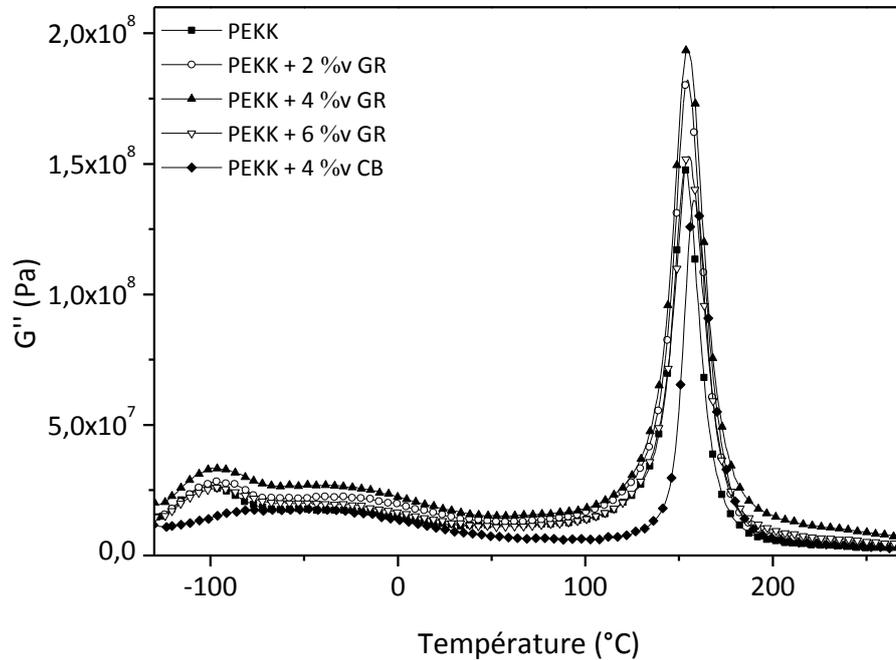


Figure 60. Evolution du module dissipatif  $G''$  des nanocomposites PEKK/GR initial et PEKK/CB.

Les thermogrammes sont similaires, que ce soit pour le PEKK ou les nanocomposites. Le module conservatif  $G'$  augmente légèrement par introduction de GR ou CB sur toute la

gamme de température. A titre d'exemple,  $G'$  évolue de 1,3 GPa pour le PEKK à 1,9 GPa pour le nanocomposite PEKK/4%v GR, à 20 °C (plateau vitreux), et de 52,7 MPa à 116,7 MPa à 250 °C (plateau caoutchoutique). En ce qui concerne le module dissipatif  $G''$ , l'amplitude du mode associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse augmente légèrement également : de 147,6 MPa pour le PEKK à 193,7 MPa pour le nanocomposite PEKK/4%v GR à 20 °C.

L'histogramme de la Figure 61 met en évidence, de manière plus quantitative, l'augmentation de  $G'$  à  $T_\alpha - 50$  °C et  $T_\alpha + 50$  °C, ainsi que  $G''$  à  $T_\alpha$ .

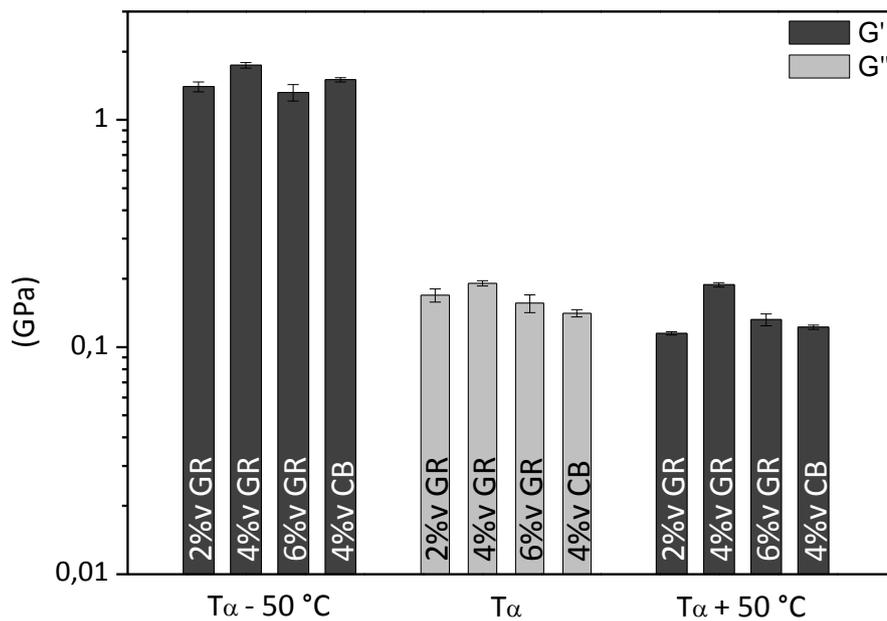


Figure 61. Evolution des modules conservatif  $G'$  et dissipatif  $G''$  des nanocomposites PEKK/GR initial et PEKK/CB, à  $T_\alpha - 50$  °C,  $T_\alpha$  et  $T_\alpha + 50$  °C.

En considérant les barres d'erreur, la présence des particules conductrices n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques de ces nanocomposites aussi bien avec des particules à haut ou faible facteur de forme. Les propriétés mécaniques ( $G'$  et  $G''$ ) de la matrice polymère sont ainsi maintenues.

L'objectif de cette partie était de déterminer les fractions volumiques de particules conductrices (graphène et noir de carbone) compatibles avec l'étape de polarisation du nanocomposite amortissant : inférieur au seuil de percolation électrique (situé à 1,89 %v pour le graphène et 16,23 %v pour le noir de carbone). L'influence des particules conductrices sur les propriétés électriques (conductivité électrique, permittivité diélectrique) a également permis d'ajuster le protocole de polarisation, et notamment la température : supérieure à la température de transition vitreuse mais inférieure au front de conduction (risques de claquages électriques). En conséquence, une température de polarisation de l'ordre de 180-190 °C est retenue.

L'analyse des nanocomposites piézoélectriques (PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ ) et conducteurs (PEKK/GR et PEKK/CB) a permis d'améliorer la maîtrise et la compréhension des différents mécanismes (transduction mécanique-électrique et dissipation locale), qui seront ensuite associés dans le nanocomposite amortissant (Cf. Chapitre 4).



# CHAPITRE 4 : COMPOSITES AMORTISSANTS AUX VIBRATIONS

---

---

Les exigences liées à la composition (proportions de particules piézoélectriques et conductrices), compatibles avec l'étape de polarisation électrique des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /graphène (GR) et PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /noir de carbone (CB) ont été exprimées dans le chapitre 3.

La première partie de ce chapitre concerne l'analyse de la matrice chargée de particules piézoélectriques et de particules conductrices. L'influence de la configuration de pli amortissant visco-contraint sur le comportement mécanique et la réponse dynamique sont présentées dans une deuxième partie, en fonction de la nature de la particule conductrice, de la température ainsi que de la fréquence. L'influence de la configuration de l'échantillon ainsi que l'apport du concept sur la dissipation d'énergie et donc sur la capacité du matériau à amortir les vibrations de manière passive font l'objet d'une discussion.

## I. ANALYSE DES NANOCOMPOSITES EN CONFIGURATION FILM LIBRE

### 1. Dispersion des particules

Le protocole de mise en œuvre des nanocomposites a été défini dans le Chapitre 2-IV.1. La qualité de dispersion des particules de  $\text{NaNbO}_3$  et CB a été observée au MEB, à partir de cryofractures. Seul le nanocomposite PEKK/CB est présenté du fait des dimensions trop faibles du GR, inférieures à la résolution du microscope.

La Figure 62 présente deux images MEB d'une cryofracture du PEKK chargé à 30%v en  $\text{NaNbO}_3$  et 4%v en CB. L'observation des électrons rétrodiffusés de l'image a) met d'avantage en évidence les particules céramiques, qui présentent un contraste plus marqué avec le polymère, du fait de la valeur élevée du numéro atomique du niobate. En ce qui concerne l'image b), la détection des électrons secondaires souligne la morphologie des particules sphériques de CB. Ainsi, la dispersion des deux types de particules est homogène, malgré la présence de quelques agglomérats de  $\text{NaNbO}_3$ , de taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ .

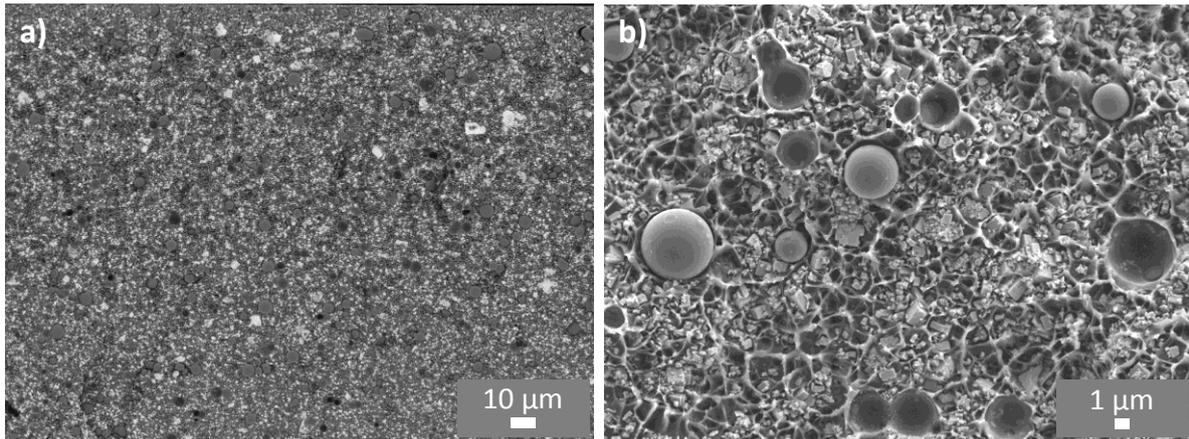


Figure 62. Images MEB d'une cryofracture du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB réalisées avec a) le détecteur d'électrons rétrodiffusés, b) le détecteur d'électrons secondaires.

La qualité de la dispersion a une grande influence sur la polarisation : les agglomérats constituent une source de claquage électrique potentielle lors de l'application du champ.

## 2. Taux expérimental de NaNbO<sub>3</sub>

Des analyses ATG ont été réalisées sur les nanocomposites chargés à 30%v en NaNbO<sub>3</sub> et 0,01%v en GR ou 4%v en CB (Figure 63).

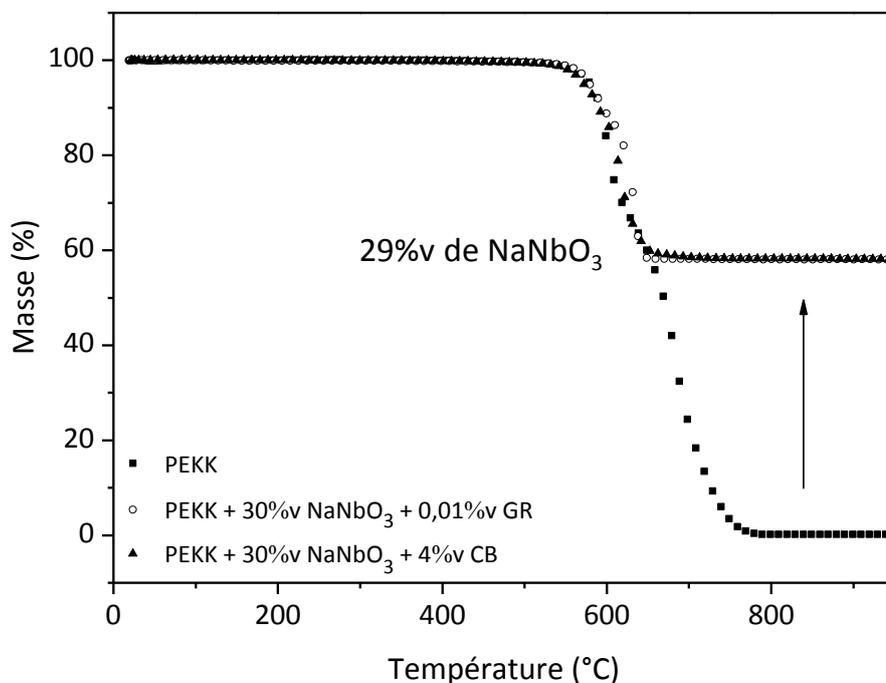


Figure 63. Thermogrammes ATG du PEKK 7003 et des nanocomposites PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR et PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB.

Les particules carbonées se dégradent aux mêmes températures que le PEKK lors de la rampe en température. Il n'est donc pas possible de mesurer le taux expérimental de GR ou CB par cette méthode. Des analyses ATG complémentaires via l'application de paliers isothermes pourraient permettre de séparer les différents événements thermiques. A partir du taux de résidu, mesuré à 900 °C, la fraction volumique expérimentale de phase inorganique a été déterminée à  $29 \pm 1\%$ .

### 3. Influence de la polarisation sur le comportement mécanique

Comme établi dans le Chapitre 3-II.1, la polarisation n'est possible que sur des échantillons isolants. Dans le cas de nanocomposites polymère/particules piézoélectriques/particules conductrices, présentant un taux de charges élevé, le seuil de percolation peut être abaissé par rapport à un système bi-phasique polymère/particules conductrices. Les travaux de Zhang *et al.* [96] ont montré une diminution importante du seuil de percolation électrique avec 40%v de BaTiO<sub>3</sub>. Les particules conductrices s'agrègent autour des particules piézoélectriques. La conductivité reste néanmoins faible car le chemin percolant n'est pas complet [16]. Ainsi, les amas, plus présents proche du seuil de percolation, génèrent inévitablement des claquages électriques. La fraction de particules conductrices compatible avec la polarisation doit donc être bien inférieure à la valeur du seuil de percolation des nanocomposites PEKK/GR et PEKK/CB, afin d'éviter que les charges électriques ne s'écoulent à travers un chemin conducteur [98].

D'autre part, le champ électrique appliqué doit être suffisant (supérieur au champ coercitif de la céramique) afin de polariser les particules de NaNbO<sub>3</sub>. Un compromis champ électrique/taux de particules conductrices a donc été choisi. Le champ appliqué dans le cas des nanocomposites et composites est compris entre  $1 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$  et  $4 \text{ kV} \cdot \text{mm}^{-1}$ , à une température de 190 °C.

Différentes fractions volumiques de GR (2%v, 1%v, 0,5%v, 0,2%v, 0,1%v, 0,01%v et 0,02%v) et de CB (1%v, 2%v, 4%v et 6%v) ont été testées. Les fractions volumiques ont été choisies les plus importantes possibles tout en limitant le risque de claquages électriques : 0,01%v pour le GR et 4%v pour le CB. La grande surface spécifique du GR ainsi que la faible valeur du seuil de percolation (1,89%v) ont limité le taux de GR accessible pour la polarisation. Le seuil de percolation atteint avec le CB (16,23%v) donne accès à une gamme de fraction volumique plus importante.

Le comportement mécanique de ces nanocomposites a été analysé par AMD, en fonction de la température pour des échantillons non polarisés et polarisés dans le cas du GR (Figure 64), et du CB (Figure 65).

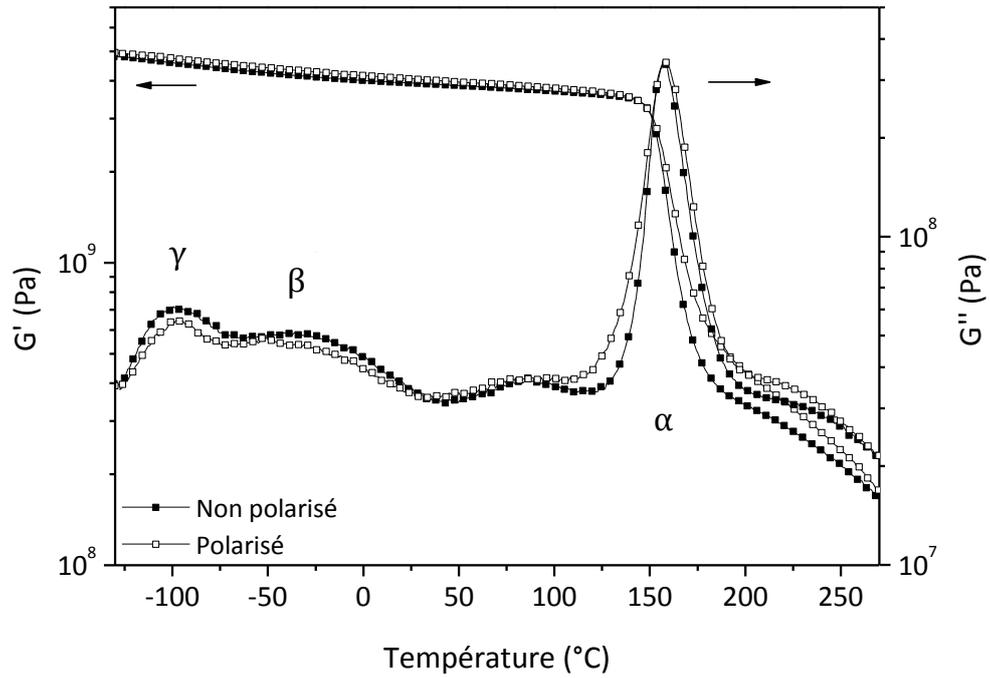


Figure 64. Thermogrammes AMD du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR, non polarisé et polarisé, à 0,1% de déformation, 1 rad.s<sup>-1</sup>.

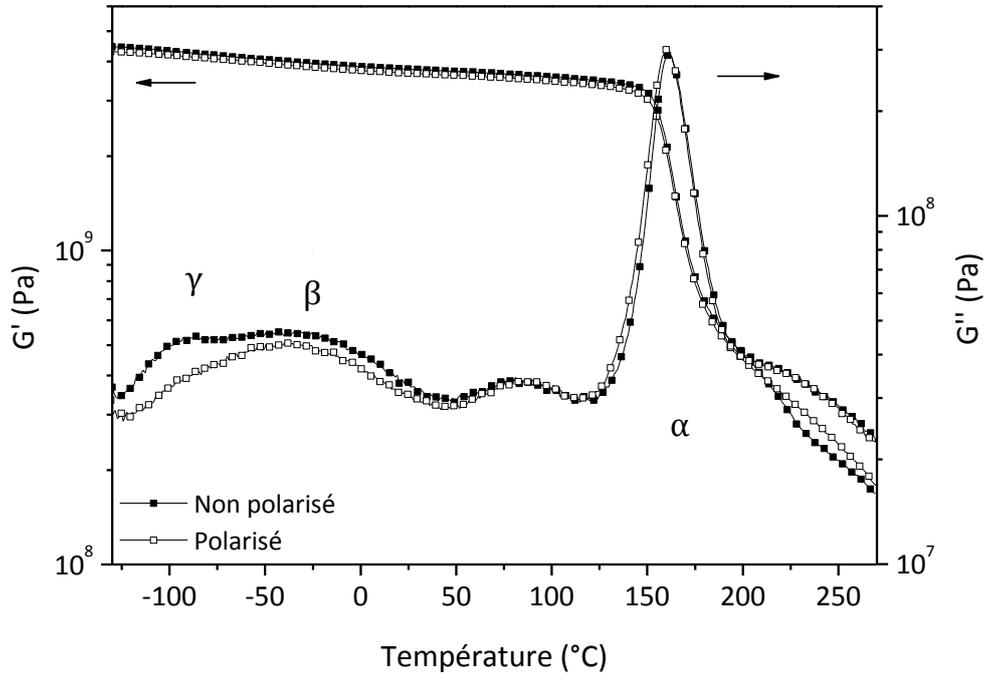


Figure 65. Thermogrammes AMD du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB, non polarisé et polarisé, à 0,1% de déformation, 1 rad.s<sup>-1</sup>.

Indépendamment de la nature de la particule conductrice, la polarisation n'a pas d'influence sur le module conservatif  $G'$ . Concernant le module dissipatif  $G''$ , la présence de GR semble mener à un élargissement modeste, et donc à une légère dissipation d'énergie supplémentaire, au niveau du mode  $\alpha$ , relatif à la manifestation mécanique de la transition vitreuse.

Ces résultats montrent que cette configuration ne sollicite pas suffisamment le film de matrice chargée. Il est nécessaire de l'intégrer entre deux surfaces de module plus important, comme des clinquants aluminium ou des plis composites fibres de carbone/matrice polymère. Cette configuration devrait générer des contraintes de cisaillement supplémentaires à l'interface entre le substrat et le film amortissant [99]–[101]. Les travaux de Carponcin [8] ont montré la pertinence de ce type de configuration sur le phénomène de transduction-dissipation local, par l'intégration du film amortissant entre deux clinquants aluminium.

La dissipation d'énergie peut également être quantifiée par des analyses AMD à déformations plus importantes (jusqu'à 1%) à travers la détermination de l'aire des boucles d'hystérésis à une température donnée. Les boucles du nanocomposite PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ /4%v CB, dont la contrainte  $\sigma'$  est calculées à partir de l'équation (16), à une pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , sont représentées à  $25 \text{ °C}$  sur la Figure 66, et  $162 \text{ °C}$  sur la Figure 67, avant et après polarisation.

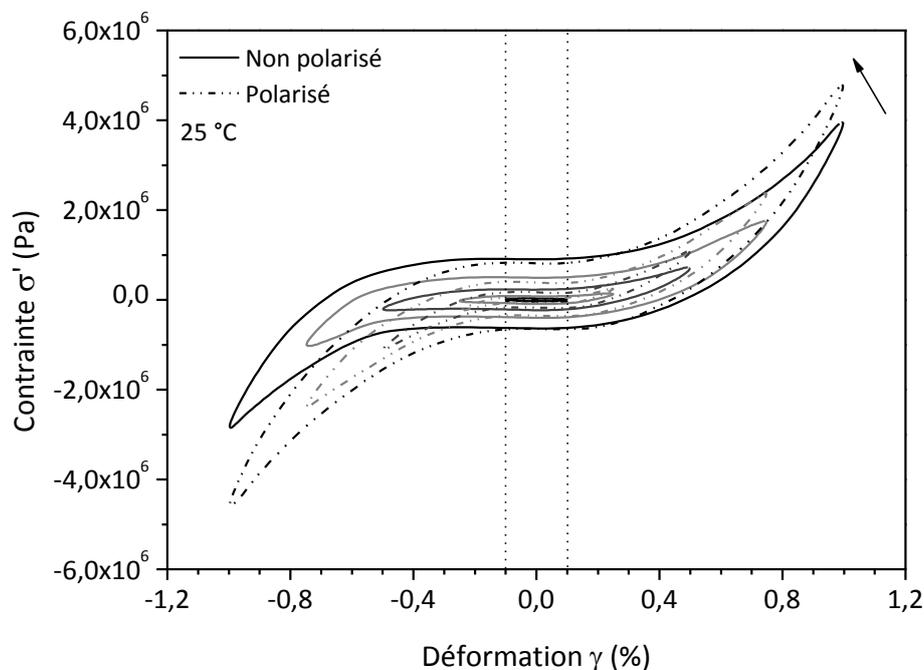


Figure 66. Boucles d'hystérésis du nanocomposite PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ /4%v CB à  $25 \text{ °C}$  et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , non polarisé et polarisé, après soustraction de la composante linéaire.

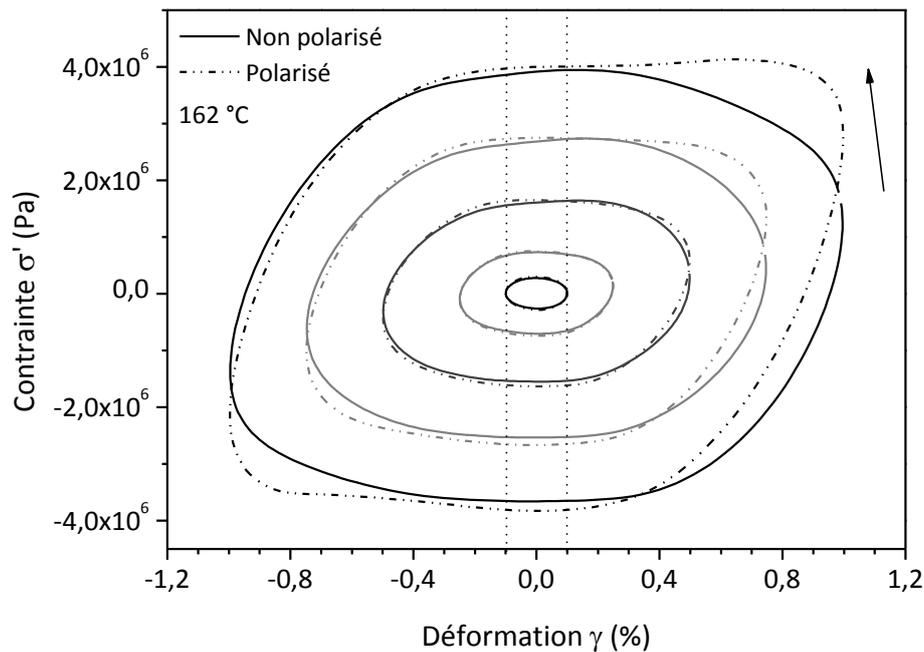


Figure 67. Boucles d'hystérésis du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB à 162 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>, non polarisé et polarisé, après soustraction de la composante linéaire.

Tout d'abord, la forme des boucles est très différente entre l'analyse à température ambiante (domaine vitreux) et à 162 °C (transition viscoélastique). La forme ellipsoïde à 162 °C montre que la dissipation est majoritairement liée à un amortissement visqueux [120]. A  $T_g$  est observée une dissipation d'énergie, 5 à 10 fois plus importante en fonction de la déformation.

Dans le cas d'une dissipation non-linéaire, la boucle présente une forme plus complexe. Le caractère « pointu » des boucles à 25 °C peut être associé à un amortissement structural. Piollet et *al.* [158] ont étudié le comportement en vibration d'un matériau sandwich dont l'âme était constituée de fibres courtes, enchevêtrées et réticulées à partir d'une résine époxyde. Le changement de comportement aux grandes déformations a été attribué à un frottement sec entre les fibres qui glissent les unes par rapport aux autres.

Pour les deux isothermes étudiées, l'aire des boucles est supérieure après polarisation, ce qui signifie que le phénomène de dissipation par transduction-dissipation local est présent. En effet, les aires sont augmentées de 9% à 25% à 25 °C, et de 2% à 8% à 162 °C, après polarisation. L'apport du concept sur la dissipation d'énergie est plus marqué lorsque le PEKK est à l'état vitreux. En effet, la différence de module mécanique entre les particules et la matrice est plus importante à 25 °C. Le transfert local des contraintes mécaniques à la surface des particules piézoélectriques est favorisé [159].

D'autre part, la raideur du nanocomposite, qui se manifeste par l'augmentation de la pente entre l'origine et la pointe de la boucle, est augmentée légèrement suite à l'étape de polarisation.

La dissipation d'énergie par transduction-dissipation locale ainsi que l'augmentation de raideur sont difficilement identifiables sur les thermogrammes des analyses AMD classiques. Les boucles d'hystérésis sont plus sensibles, dû au fait qu'elles sont tracées directement à partir de la déformation imposée et de la contrainte induite par le matériau, pour chaque temps  $t$ , au sein d'une seule période de déformation, alors que chaque point des thermogrammes est déterminé à partir d'une moyenne de plusieurs périodes.

## II. ANALYSE MECANIQUE DES EMPILEMENTS COMPOSITES

Les différentes configurations et dimensions d'empilements composites ainsi que le procédé de mise en œuvre sont présentés dans le Chapitre 2-IV.2. Les films nanocomposites PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR et PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB sont visco-contraints entre deux (configuration symétrique) ou trois plis (configuration asymétrique) UD fibres de carbone/PEKK. La mise en œuvre est réalisée sous presse uniaxiale à 360 °C.

### 1. Réponse mécanique dynamique linéaire

La réponse linéaire du matériau est caractérisée par analyse AMD à faible déformation. Suite à une étude préliminaire, la déformation a été fixée à 0,1% (Annexe 3).

#### a) *Influence de la polarisation et de la nature de la particule conductrice*

La mise en œuvre des composites est réalisée par voie fondue. L'étape de polarisation ne peut être réalisée qu'après la mise en œuvre des empilements afin d'éviter de perdre le caractère piézoélectrique macroscopique du film amortissant. La conductivité des plis UD fibres de carbone/PEKK est suffisante pour permettre leur utilisation comme électrodes lors de la polarisation. De manière identique aux nanocomposites, la polarisation est effectuée à 190 °C sous un champ électrique compris entre 1 kV.mm<sup>-1</sup> et 4 kV.mm<sup>-1</sup>.

Les Figure 68 et Figure 69 représentent respectivement les thermogrammes AMD des empilements composites constitués du film à base de GR et de CB, suivant une déformation de 0,1% et une pulsation de 1 rad.s<sup>-1</sup>.

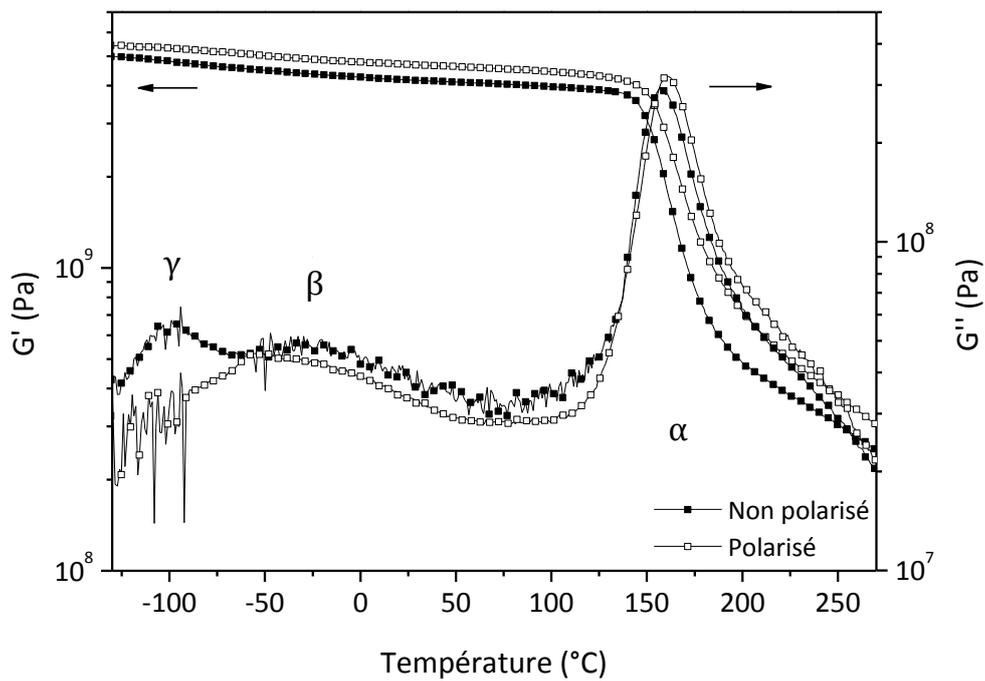


Figure 68. Thermogrammes AMD du composite constitué d'un film PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR, non polarisé et polarisé, à 0,1% de déformation, 1 rad.s<sup>-1</sup>.

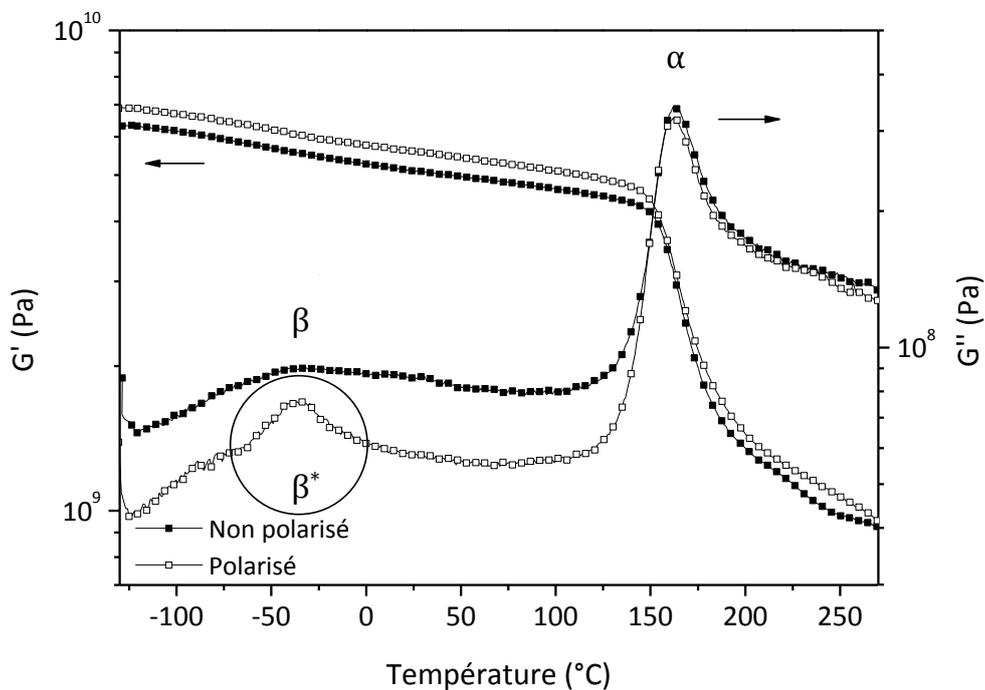


Figure 69. Thermogrammes AMD du composite constitué d'un film PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB, non polarisé et polarisé, à 0,1% de déformation, 1 rad.s<sup>-1</sup>.

Indépendamment de la nature de la particule conductrice, le module conservatif  $G'$  augmente légèrement après polarisation, de 4,2 GPa à 4,7 GPa avec 0,01%v de GR et de 5,1 GPa à 5,6 GPa avec 4%v de CB, à 25 °C. L'origine de cette augmentation n'est pas clairement identifiée. Un recuit systématique des échantillons est effectué à la température de cristallisation du PEKK (250 °C), supérieure à la température de polarisation. La vitesse de montée en température est faible (3 °C.min<sup>-1</sup>). Aucun phénomène de cristallisation froide n'est observé. Cette augmentation n'est donc pas liée à une augmentation du taux de cristallinité au cours du premier balayage en température (échantillon non polarisé).

Par ailleurs, dans le cas du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR, la polarisation ne semble pas avoir d'influence significative sur la valeur du module dissipatif  $G''$ . La seule différence sur le thermogramme se situe au niveau du mode de relaxation mécanique  $\gamma$ , dont l'origine est attribuée à des interactions de type hydrogène entre des molécules d'eau et les fonctions cétone de la macromolécule. Il n'est donc pas lié à la polarisation. La faible proportion de GR (0,01%v) n'est pas suffisante pour participer à la dissipation locale des charges électriques générées par les particules piézoélectriques. C'est pour cette raison que l'introduction de CB à hauteur de 4%v peut être intéressante.

Sur le thermogramme AMD de la Figure 69, le module  $G''$  est décalé après polarisation. Un mode de relaxation mécanique présent aux mêmes températures (et donc aux mêmes temps de relaxation) que le mode  $\beta$ , à -36,6 °C, est visible. Il sera noté  $\beta^*$  par la suite. Afin de comparer les deux courbes de  $G''$  et ainsi déterminer si la polarisation a une influence sur le comportement mécanique du composite, l'établissement d'une ligne de base a été nécessaire.

#### b) Analyse du module dissipatif

L'évolution du module dissipatif  $G''$  du composite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB visco-contraint entre deux plis UD, non polarisé et polarisé, a été ajustée suivant une fonction polynomiale de degré 5. L'objectif est de déterminer une ligne de base pour comparer uniquement les modes  $\alpha$  ainsi que le mode additionnel  $\beta^*$  de l'échantillon, avant et après polarisation. La Figure 70 met en évidence les ajustements (lignes continues) des données expérimentales (points noirs) avec la loi polynomiale de degré 5. Les pointillés correspondent aux thermogrammes complets afin de situer les points expérimentaux plus aisément.

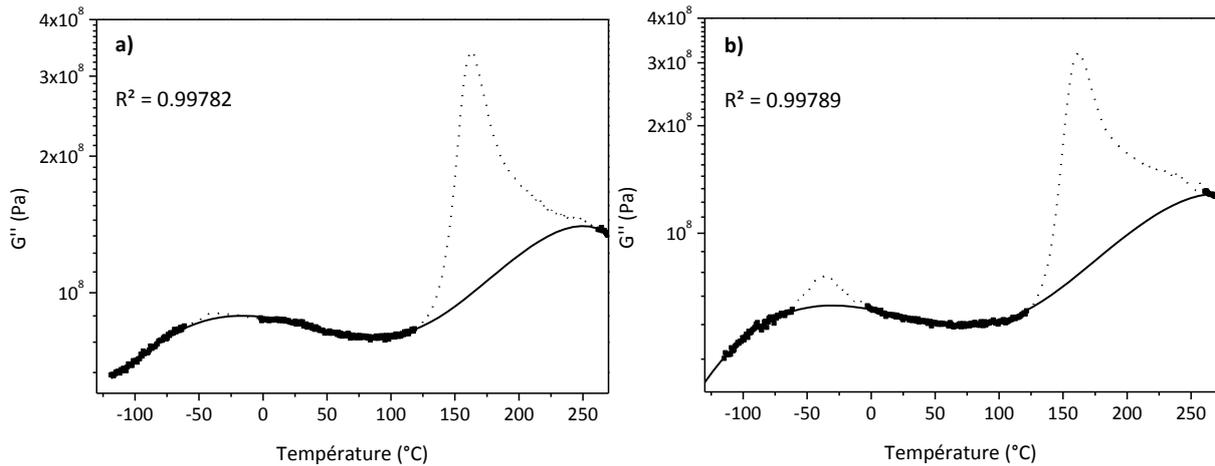


Figure 70. Ajustement des données expérimentales du module dissipatif  $G''$  suivant une loi polynomiale de degré 5, a) avant et b) après polarisation.

Les thermogrammes expérimentaux complets du module  $G''$  ont ensuite été normalisés par rapport aux lignes de bases extraites de l'ajustement (Figure 71). Ainsi, les points expérimentaux qui se superposent avec les lignes de base sont rapportés à 1 et les modes de relaxation mécanique peuvent être comparés.

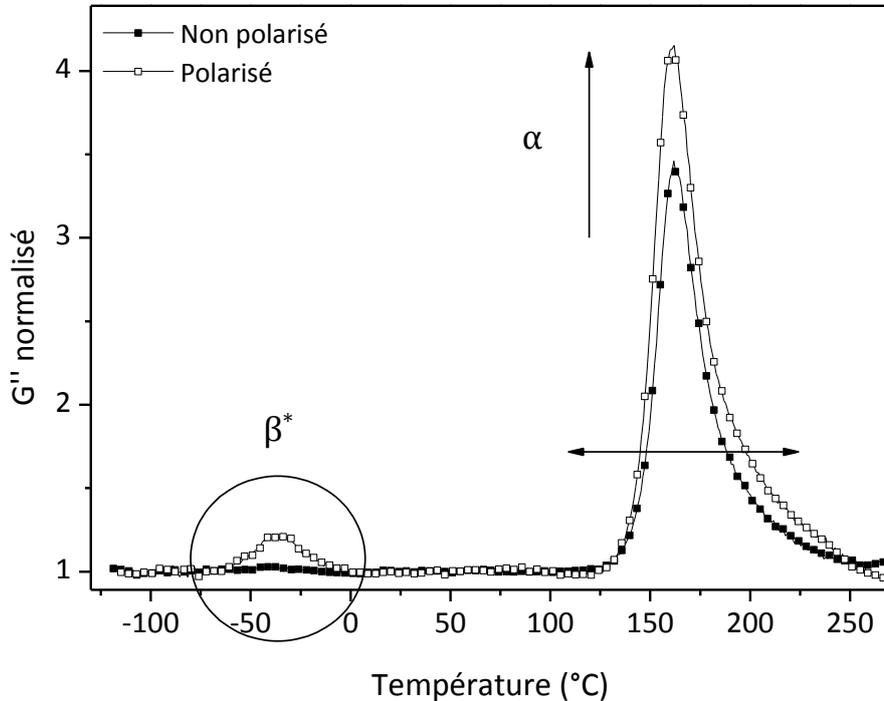


Figure 71. Normalisation des modules  $G''$  du composite constitué d'un film PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ /4%v CB, non polarisé et polarisé.

Après polarisation, l'amplitude du mode  $\alpha$  est plus importante. Un élargissement du pic est également observé. La détermination de l'aire sous le mode de relaxation  $\alpha$  a permis de mettre en évidence une augmentation de 18% après polarisation. L'étape de polarisation induit une augmentation significative de l'énergie dissipée lors de l'essai, démontrant la présence du phénomène de transduction-dissipation local. Ainsi, la fraction volumique de CB semble suffisante pour la dissipation des charges électriques. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Carponcin [8], qui avait obtenu jusqu'à 10% d'augmentation d'amplitude ainsi qu'un élargissement du mode  $\alpha$ , après polarisation, dans le cas d'un nanocomposite PA11/30%v PZT/0,2%v NTC visco-contraint entre deux clinquants aluminium.

Le mode de relaxation additionnel  $\beta^*$ , qui apparaît uniquement après polarisation à -36,6 °C, pourrait être attribué à des interactions dipolaires à courte distance, qui s'établissent pendant la polarisation et sont stables dans le temps. Ce mode de relaxation peut être associé à la manifestation mécanique d'un effet coopératif de ces domaines locaux.

Dans la suite des travaux seuls les résultats relatifs au composite constitué d'un film PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB seront présentés.

## 2. Réponse mécanique dynamique aux grandes déformations

L'analyse AMD se fait classiquement dans le domaine de linéarité : la pulsation ( $1 \text{ rad.s}^{-1}$ ) ainsi que la déformation (0,1%) sont choisis de telle sorte que l'évolution du module de cisaillement soit constante en fonction de la fréquence et de la déformation imposée (Annexe 3). La détermination des boucles d'hystérésis n'est pas une méthode classique dans l'analyse des matériaux, ce qui explique le faible nombre d'articles dans la littérature. Elle est davantage utilisée dans le cas de systèmes complexes (composites, structures sandwichs, assemblages) pour des pièces généralement de grandes dimensions, afin d'analyser l'amortissement de la structure [122], [158], [160]. Dans le cadre de ces travaux, la déformation imposée a été volontairement augmentée jusqu'à 1%, afin de mettre en évidence les phénomènes de non-linéarité à l'échelle du matériau [161], visibles par la forme complexe (non-ellipsoïde) des boucles d'hystérésis.

L'influence de la température et de la fréquence sur la dissipation d'énergie ont été étudiées par la détermination des aires des boucles d'hystérésis.

### a) Influence de la température

Les Figure 72 et Figure 73 représentent respectivement les boucles d'hystérésis du composite dont le film visco-contraint est chargé de 30 %v de NaNbO<sub>3</sub> et 4%v de CB, à température ambiante et  $T_g$ .

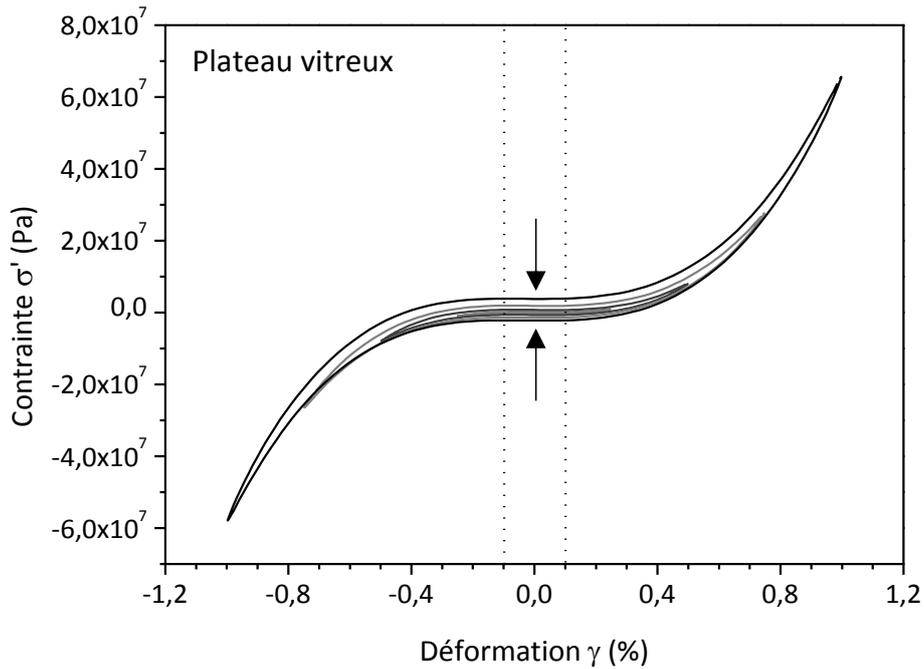


Figure 72. Boucles d'hystérésis du composite constitué d'un film PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ /4%v CB à 25 °C et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , après soustraction de la composante linéaire.

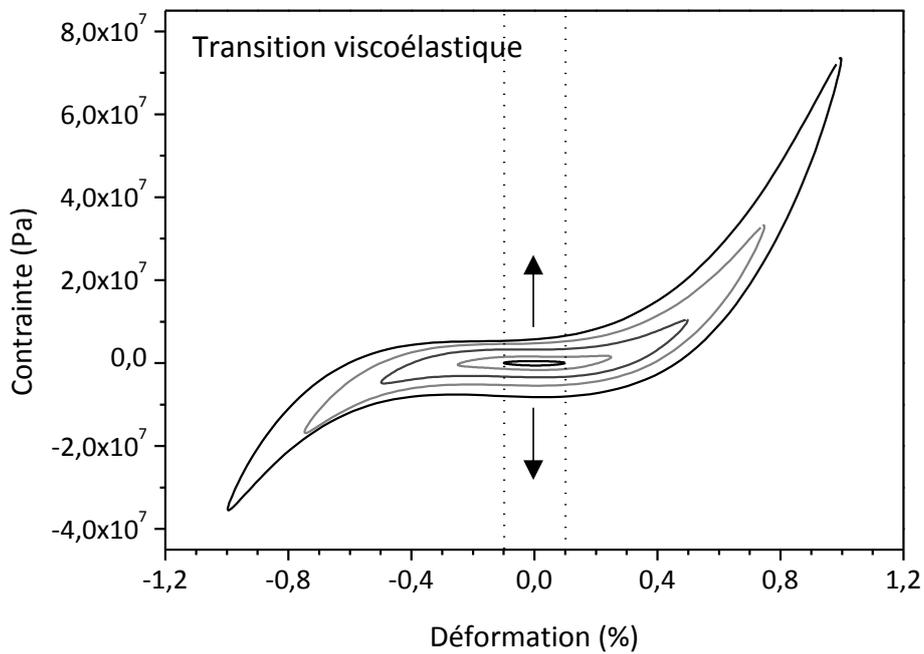


Figure 73. Boucles d'hystérésis du composite constitué d'un film PEKK/30%v  $\text{NaNbO}_3$ /4%v CB à 162 °C et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ , après soustraction de la composante linéaire.

De manière analogue aux nanocomposites, les boucles présentent des aires plus importantes à 162 °C qu'à 25 °C du fait de l'augmentation de la viscoélasticité du polymère

au niveau de sa température de transition vitreuse. A 162 °C, la dissipation d'énergie est alors gouvernée par les propriétés de la matrice PEKK. La Figure 74 met en évidence l'augmentation de l'aire des boucles d'hystérésis avec la température pour les différentes déformations imposées.

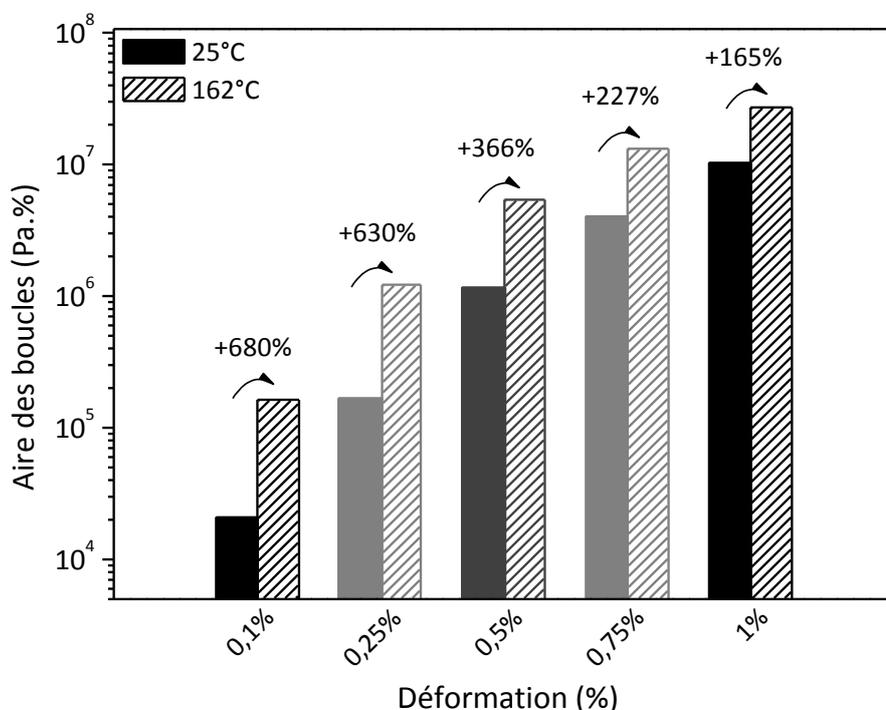


Figure 74. Evolution de l'aire des boucles d'hystérésis en fonction de la température et de la déformation.

A la température de la transition viscoélastique du PEKK, l'échantillon composite à la capacité de dissiper entre 2,7 et 7,8 fois plus d'énergie qu'à 25 °C. La présence des fibres réduit la proportion de matrice polymère dans l'échantillon, ce qui explique la différence moins marquée entre ces deux températures par rapport au PEKK chargé non visco-contraint (Figure 66 et Figure 67) et par rapport au PEKK seul (Cf. Chapitre 2, Figure 19 et Figure 20).

#### b) Influence de la fréquence de sollicitation

Trois fréquences ont été appliquées afin de couvrir une large gamme (accessible par l'appareil) : 0,16 Hz (soit une pulsation de 1 rad.s<sup>-1</sup>), qui est la fréquence de référence communément utilisée lors des analyses AMD, puis 1 Hz et 10 Hz.

Les boucles d'hystérésis du composite à 0,1% de déformation sont présentées Figure 75 pour chaque fréquence.

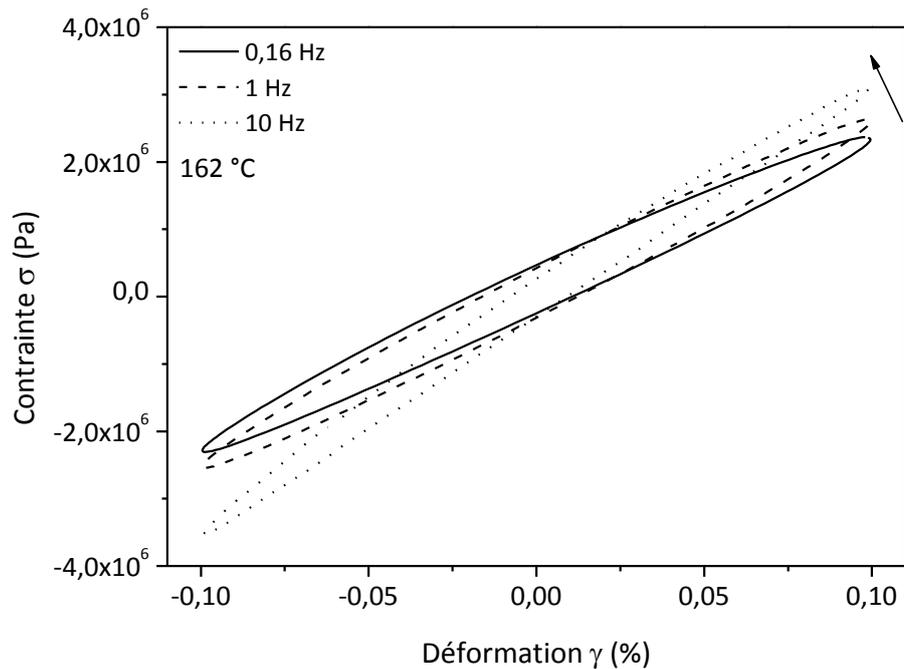


Figure 75. Boucles d'hystérésis du composite constitué d'un film PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB à 162 °C, 0,1% de déformation à 0,16 Hz, 1 Hz et 10 Hz.

La pente de chaque boucle augmente lorsque la fréquence de sollicitation augmente. Une rigidification est ainsi observée avec la fréquence, comme montré dans les travaux de Wielage et *al.* [162], dans le cas du polypropylène renforcé de fibres naturelles, à une température supérieure à la température de transition vitreuse.

Sur la Figure 76 sont représentées les aires des boucles d'hystérésis en fonction de la fréquence, à 25 °C et 162 °C pour 0,5% de déformation.

A 25 °C, l'aire augmente avec la fréquence : la quantité d'énergie dissipée est plus importante, jusqu'à 70% à 10 Hz. Ceci suggère que les interactions fibres/fibres, fibres/matrice ou particules/matrice ont une influence prépondérante sur l'amortissement dans le domaine vitreux [163]. A 162 °C, la dissipation est plus importante à 1 Hz qu'à 0,16 Hz, de 8,5%. A la transition vitreuse, les phénomènes de frictions sont moins présents et la dissipation d'énergie est dominée par les propriétés de la matrice [163]. Le dernier point, à 10 Hz, est difficile à interpréter car le caractère ductile du polymère rend plus difficile la mesure du couple de torsion.

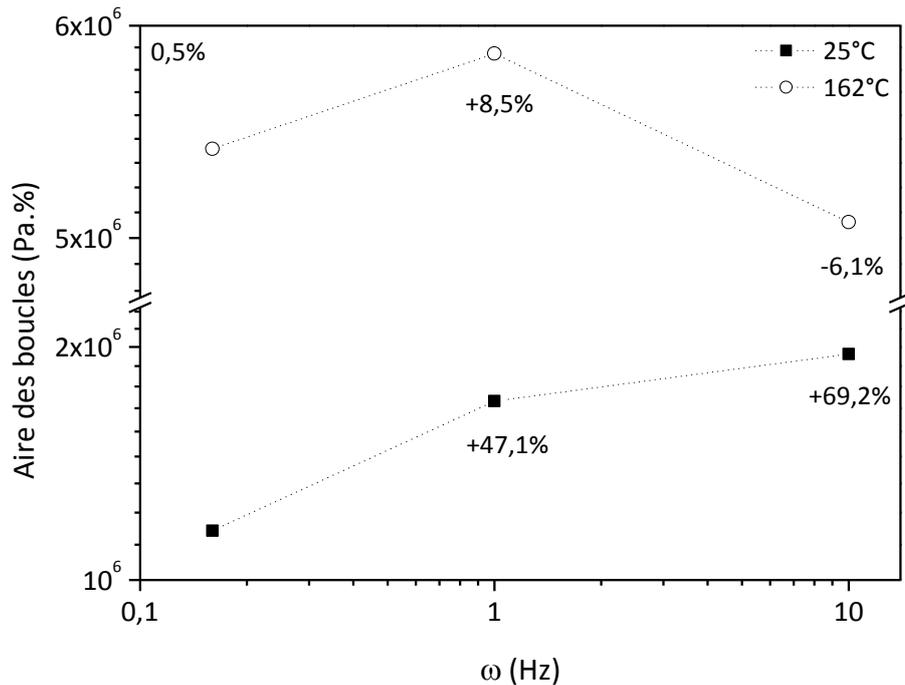


Figure 76. Evolution de l'aire des boucles d'hystérésis en fonction de la fréquence, à 25 °C et 162 °C.

### 3. Essais vibratoires

Les essais vibratoires sont réalisés à partir d'échantillons mis en œuvre suivant deux configurations différentes, comme présentées dans le Chapitre 2-IV.2 : une configuration symétrique où le film amortissant est disposé entre deux plis UD FC/PEKK, une configuration asymétrique où le film est visco-contraint avec un pli UD d'un côté et deux de l'autre. Les 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes de résonance en flexion sont étudiés pour des éprouvettes non polarisées et polarisées.

#### a) 1<sup>er</sup> mode de résonance

Le 1<sup>er</sup> mode de résonance se situe entre 100 Hz et 200 Hz pour la géométrie des éprouvettes considérées. La fréquence de résonance dépend à la fois de la raideur et de la masse de l'éprouvette (Equation (27)). La Figure 77 représente la Fonction de Réponse en Fréquence (FRF), avant et après polarisation, d'une éprouvette en configuration symétrique, pour son premier mode de résonance et différentes accélérations (entre 0,25g et 4g).

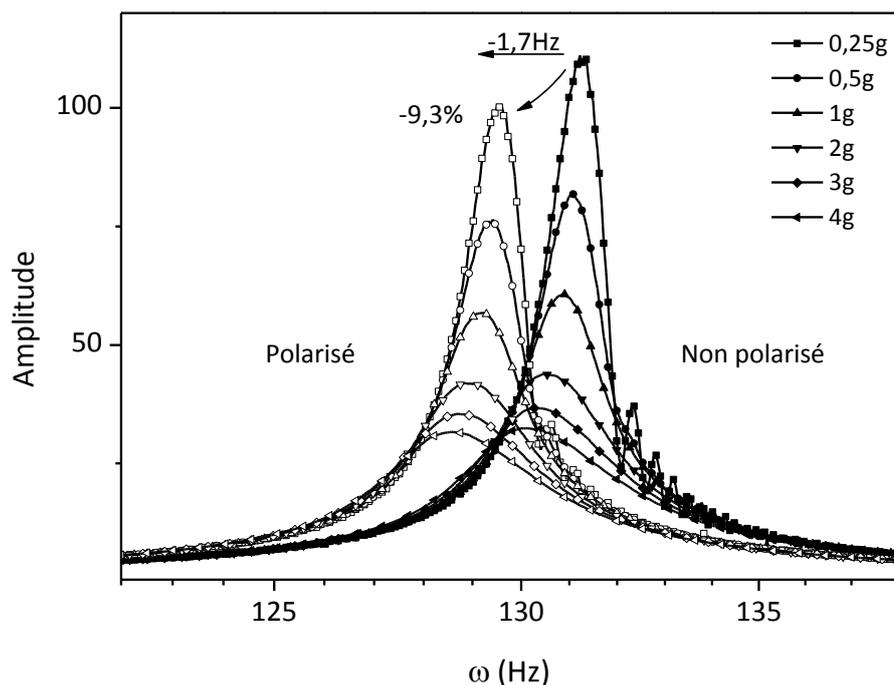


Figure 77. FRF du 1<sup>er</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration symétrique, non polarisée et polarisée.

Tout d'abord, l'amplitude du mode de résonance diminue lorsque l'accélération imposée augmente. L'origine de cette diminution n'est pas clairement attribuée mais traduit un comportement non-linéaire du matériau. Une asymétrie du mode est également observée pour les accélérations les plus importantes.

Après polarisation de l'éprouvette, le mode de résonance se décale vers les plus basses fréquences, avec une diminution d'environ 1,7 Hz pour chaque accélération. Il a été vérifié que cette diminution n'est pas liée au montage de l'éprouvette dans le mors, ni à l'application d'une température supérieure à  $T_g$  lors de la polarisation (Annexes 9 et 10).

La baisse d'amplitude, de 9,3% à 0,25g, après polarisation, traduit un amortissement du matériau lié au phénomène de transduction-dissipation local. Dans le cas de l'éprouvette constituée de trois plis UD et du film amortissant, Figure 78, la baisse d'amplitude du premier mode de résonance après polarisation, est de 24,7% à 0,25g. L'éprouvette en configuration asymétrique (3 plis) présente un pic de résonance décalé vers les plus hautes fréquences, d'environ 50 Hz pour les éprouvettes non polarisées, par rapport à l'éprouvette en configuration symétrique (2 plis). L'ajout d'un pli rigidifie l'éprouvette et augmente également sa masse. Le Tableau 5 présente les valeurs des masses et des fréquences de résonance du 1<sup>er</sup> mode pour les deux configurations d'éprouvette. La raideur est calculée suivant l'équation (27).

	Masse $m$ (g)	Fréquence de résonance $\omega$ (Hz)	Raideur $k$ (kg.m.s <sup>-2</sup> )
Eprouvette symétrique (2 plis)	1,74	131,2	30,0
Eprouvette asymétrique (3 plis)	2,17	180,7	70,9

Tableau 5. Masses, fréquences de résonance et raideurs des éprouvettes en configuration symétrique (2 plis) et asymétrique (3 plis).

Par l'ajout d'un pli, la masse de l'éprouvette est augmentée d'un facteur 1,2, et la raideur d'un facteur 2,4. Ainsi, l'augmentation de la raideur a un impact plus important que l'augmentation de la masse : la fréquence de résonance est donc plus importante sur l'éprouvette asymétrique que symétrique.

Dans l'analyse des boucles d'hystérésis, nous avons montré que la dissipation d'énergie est plus importante lorsque la fréquence augmente. Il est ainsi cohérent d'observer une diminution d'amplitude, et donc un amortissement, plus important sur l'éprouvette la plus rigide.

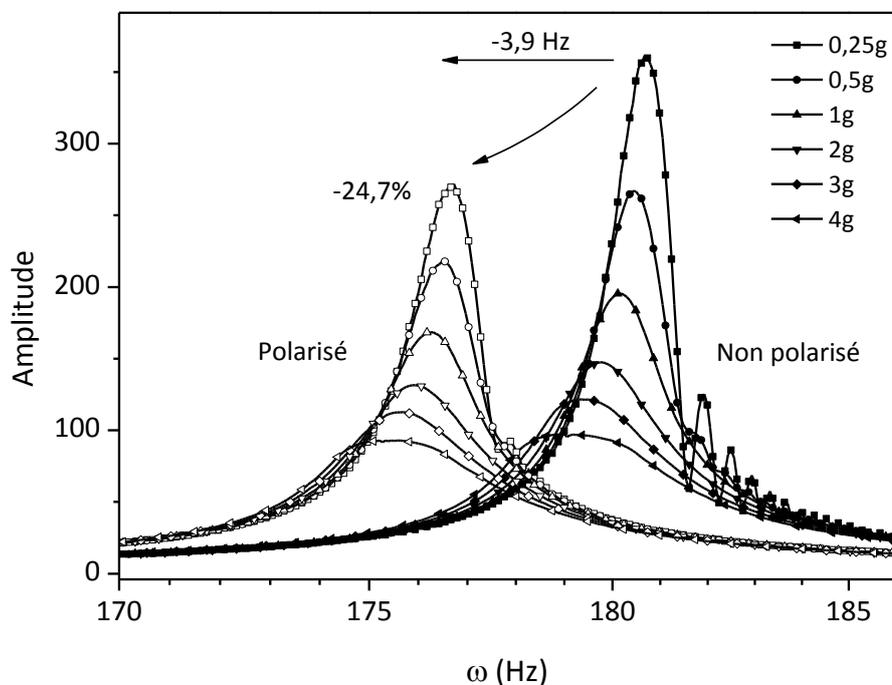


Figure 78. FRF du 1<sup>er</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration asymétrique, non polarisée et polarisée.

b) 2<sup>ème</sup> mode de résonance

Le 2<sup>ème</sup> mode de résonance se situe à plus haute fréquence, entre 800 Hz et 1200 Hz pour les géométries d'éprouvettes considérées (soit environ 6,3 fois la fréquence du 1<sup>er</sup> mode). Sur la Figure 79 sont présentées les FRF de l'éprouvette constituée du film amortissant positionnée entre deux plis UD, avant et après polarisation, pour différentes accélérations.

De manière analogue au 1<sup>er</sup> mode, l'amplitude des pics diminue lorsque l'accélération imposée augmente. Après polarisation, la fréquence du mode de résonance diminue de manière importante, de 28,6 Hz. La baisse d'amplitude est, quant à elle, bien plus marquée (-51,8%) que pour le 1<sup>er</sup> mode de résonance : le phénomène de transduction dissipation local semble ainsi beaucoup plus efficace à haute fréquence. Une légère asymétrie des pics est également observée, liée à des phénomènes de non-linéarité.

Concernant l'éprouvette constituée de trois plis UD et du film amortissant (Figure 80), la baisse d'amplitude du 2<sup>ème</sup> mode de résonance est de 54%, ce qui est légèrement plus important du fait de sa plus haute raideur.

Une discussion en fin de chapitre apportera quelques éléments de réponse quant à la différence d'efficacité du concept d'amortissement vibratoire passif entre le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>ème</sup> mode de résonance.

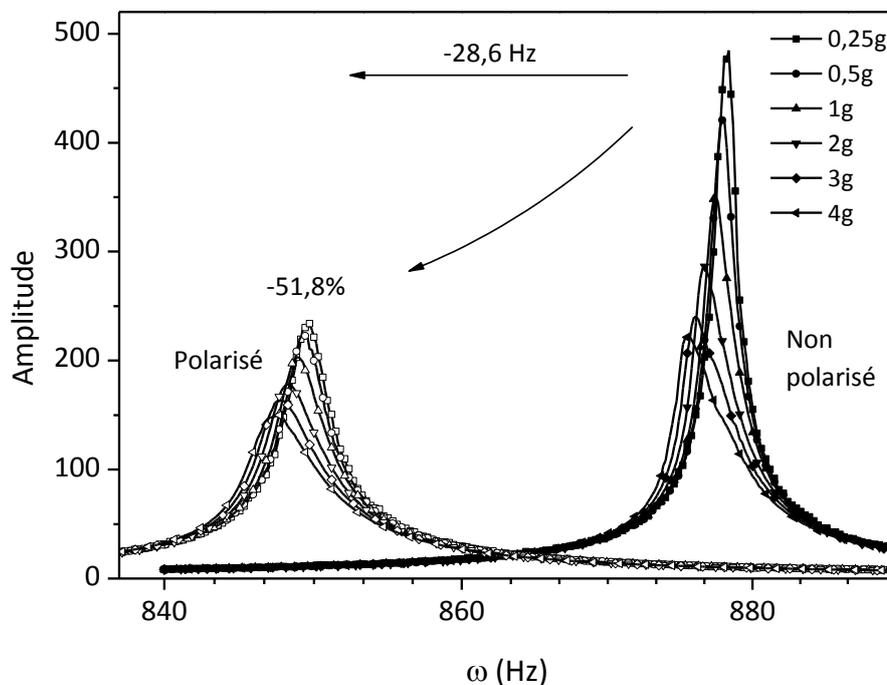


Figure 79. FRF du 2<sup>ème</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration symétrique, non polarisée et polarisée.

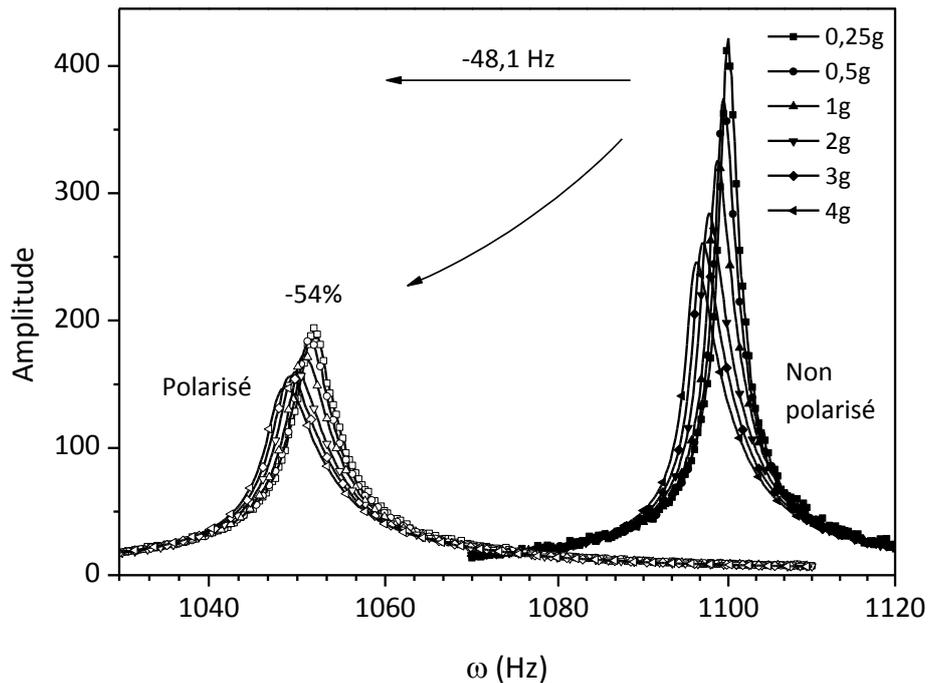


Figure 80. FRF du 2<sup>ème</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration asymétrique, non polarisée et polarisée.

### III. DISCUSSION

#### 1. Influence de la configuration sur les mécanismes de dissipation

L'introduction de particules piézoélectriques et conductrices, à hauteur de 34%v au total, ainsi que l'ajout de plis UD constitués de fibres de carbone influencent les propriétés mécaniques du matériau. Dans cette partie, seront comparés les résultats des deux types d'essais AMD (thermogrammes et boucles d'hystérésis), à 0,1% de déformation et 25 °C, pour chaque configuration d'échantillon.

##### a) Rigidification ( $G'$ vs pente des boucles d'hystérésis)

La Figure 81 met en évidence l'évolution du module conservatif  $G'$  en fonction de la température pour les trois configurations d'éprouvettes étudiées : la matrice PEKK seule, la matrice chargée PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB, seule (nanocomposite) et visco-contrainte (composite) entre deux plis UD.

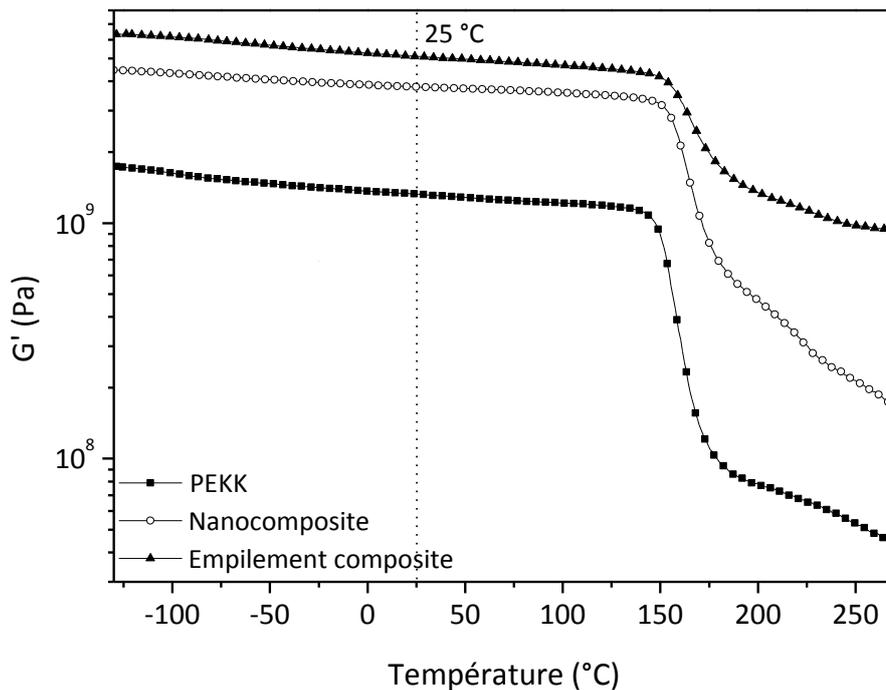


Figure 81. Evolution du module conservatif  $G'$  du PEKK, du nanocomposite et de l'empilement composite en fonction de la température, à 0,1% de déformation,  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

La présence des particules entraîne une rigidification du matériau, comme démontré dans le Chapitre 3-1.3 [86], [144].  $G'$  augmente de 1,3 GPa pour le PEKK à 3,8 GPa pour le nanocomposite à 25 °C. L'utilisation de fibres de carbone élève  $G'$  à une valeur de 5,1 GPa, soit 4 fois supérieur à la matrice seule. Carponcin et *al.* ont montré une augmentation importante de la valeur du plateau vitreux par l'introduction de 30%v de PZT et 0,2%v CNT dans une matrice PA11 [87], du fait du haut module des particules céramiques utilisées. Elles ont également pour effet de stabiliser le plateau caoutchoutique et ainsi retarder l'écoulement.

Dans le cas des boucles d'hystérésis, la raideur du matériau peut être évaluée suivant la pente de la boucle. Plus la pente est importante, plus la raideur de l'échantillon est importante. L'histogramme de la Figure 82 compare les évolutions de la pente des boucles d'hystérésis et du module conservatif  $G'$  en fonction de la configuration de l'échantillon, pour une déformation de 0,1%, une pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$  et une température de 25 °C. Les pentes sont calculées comme étant le rapport entre les coordonnées de l'extrémité des boucles et le centre des boucles (0,0).

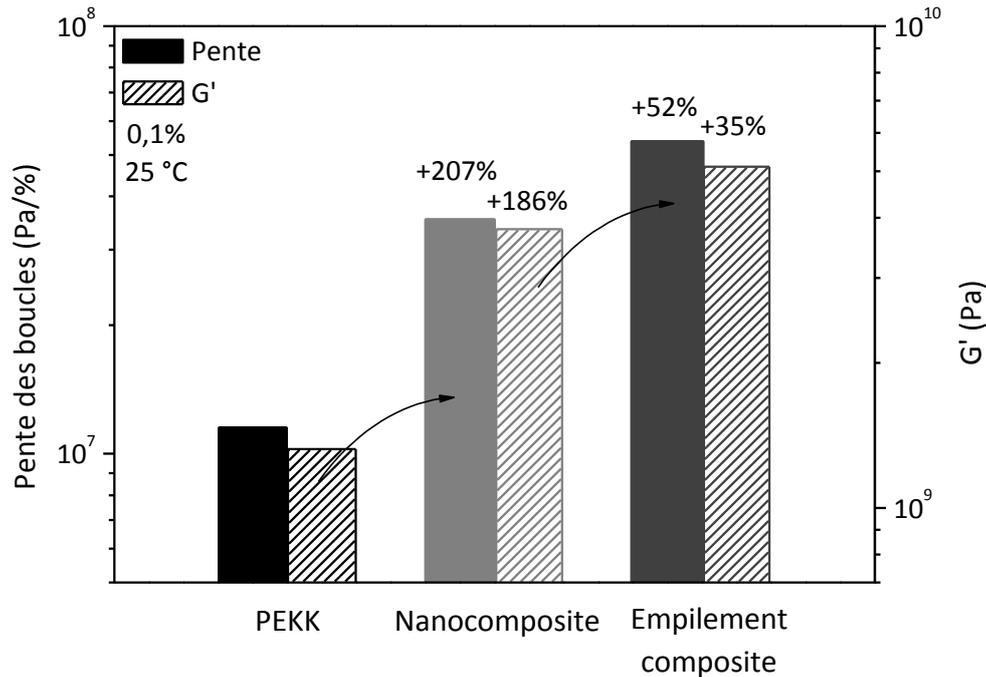


Figure 82. Evolution de la pente des boucles et du module conservatif  $G'$  en fonction de la configuration des éprouvettes, à 0,1%, 25 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>.

Le nanocomposite est environ 3 fois plus rigide que le PEKK seul. La présence des fibres de carbone mène à une raideur plus importante de 52%. Il est intéressant de noter que les contributions à l'augmentation de la raideur sont du même ordre de grandeur que ce soit pour la pente des boucles ou le module conservatif  $G'$ . Ces deux représentations sont cohérentes.

b) Dissipation d'énergie ( $G''$  vs aire des boucles d'hystérésis)

La Figure 83 met en évidence l'évolution du module dissipatif  $G''$  en fonction de la température pour les trois configurations d'éprouvettes étudiées : la matrice PEKK seule, la matrice chargée PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB, seule (nanocomposite) et visco-contrainte (composite) entre deux plis UD.

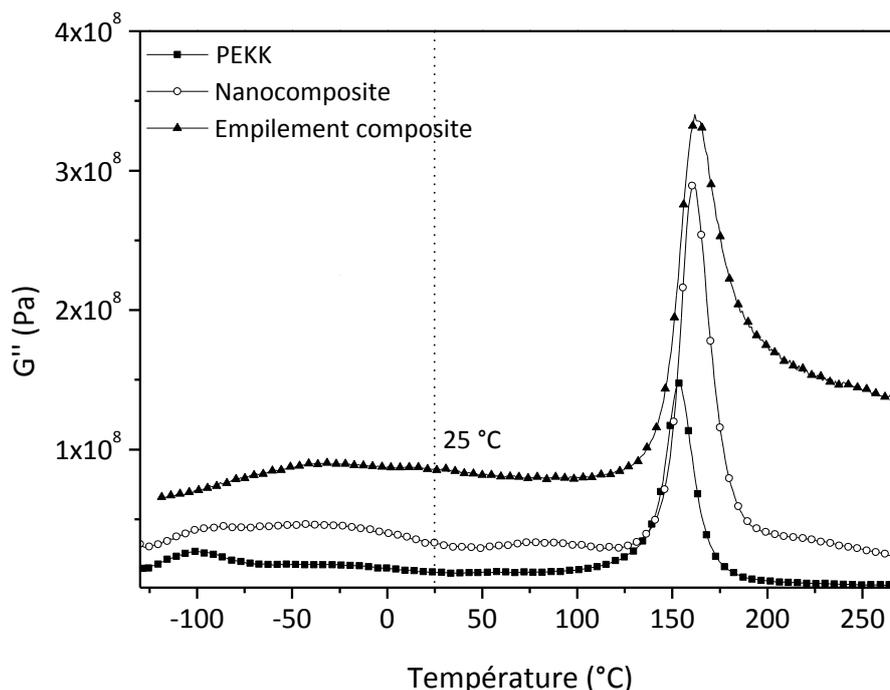


Figure 83. Evolution du module dissipatif  $G''$  du PEKK, du nanocomposite et de l'empilement composite en fonction de la température, à 0,1% de déformation,  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

La dispersion de particules dans la matrice PEKK mène à une augmentation du module dissipatif  $G''$ , de 12,2 MPa à 33,2 MPa à 25 °C, ce qui signifie qu'un phénomène de dissipation supplémentaire à la viscoélasticité du polymère est présent.  $G''$  de l'empilement composite à 25 °C est augmenté à 86,5 MPa, soit 7 fois supérieur au polymère seul.

L'histogramme de la Figure 84 compare l'évolution du module dissipatif  $G''$ , obtenue à partir des thermogrammes AMD, avec l'aire des boucles d'hystérésis, pour une déformation de 0,1%, une température de 25 °C ainsi qu'une pulsation de  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

L'énergie dissipée par l'éprouvette est environ 3 fois plus importante lorsque les particules de  $\text{NaNbO}_3$  et CB sont dispersées dans la matrice PEKK. Ce phénomène est attribué à un phénomène *de stick-slip* à l'interface entre les particules rigides et la matrice plus ductile [14]. Avec l'ajout de fibres de carbone, une dissipation supplémentaire, d'environ 150% est présente. Elle est liée d'une part aux contraintes de cisaillement intervenant aux interfaces entre les plis UD et le film visco-contraint [103] ainsi qu'au phénomène de *stick-slip* entre les fibres et la matrice PEKK. A 162 °C, les différentes contributions à la dissipation sont présentes mais moins marquées qu'à 25 °C (plateau vitreux) : le caractère ductile de la matrice PEKK, à sa transition viscoélastique, réduit les contraintes présentes à l'interface entre les particules et la matrice, et limite également le cisaillement des plis sur le film visco-contraint [103].

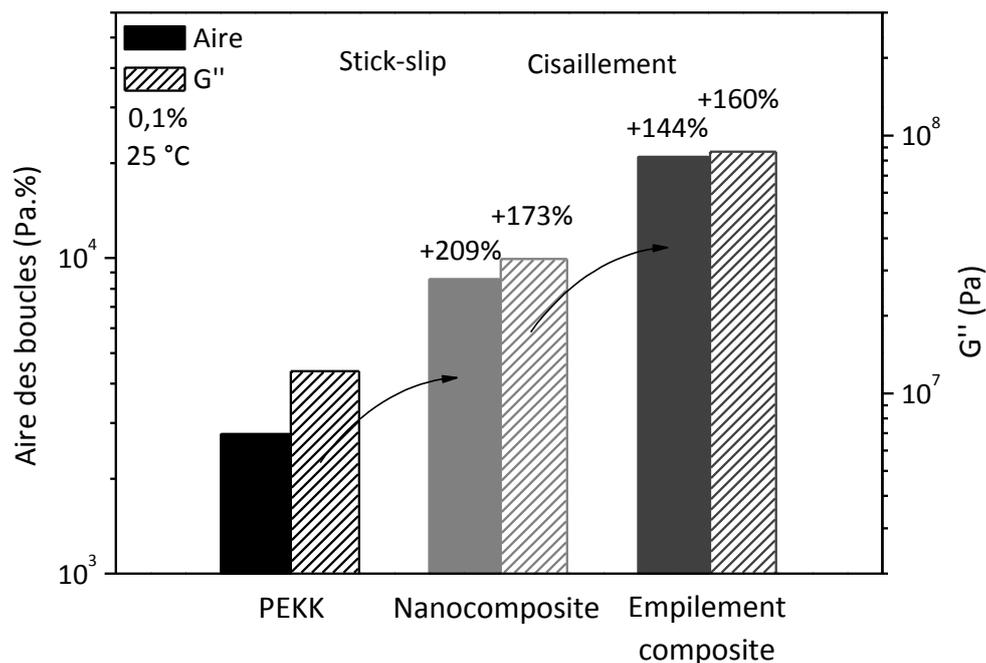


Figure 84. Evolution de l'aire des boucles et du module dissipatif  $G''$  en fonction de la configuration des éprouvettes, à 0,1%, 25 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>.

D'autre part, les différents phénomènes observés en analyse AMD classique ou à travers les boucles d'hystérésis sont tout à fait cohérents. Ces deux techniques d'analyse sont deux manières différentes de représenter les mêmes phénomènes de relaxation mécanique et apportent des informations complémentaires, que ce soit sur la raideur ou la dissipation d'énergie du matériau.

## 2. Influence de la polarisation sur l'amortissement du composite

### a) Mise en évidence du phénomène de transduction-dissipation local

Le phénomène de dissipation par transduction-dissipation local ne peut être mis en évidence qu'après l'étape de polarisation, lorsque les particules céramiques sont piézoélectriques. La contribution de ce phénomène a été étudiée à travers l'aire des boucles d'hystérésis. La Figure 85 met en évidence l'évolution de l'aire des boucles, et donc de la quantité d'énergie dissipée, après l'étape de polarisation, en fonction de la déformation imposée, à 25 °C.

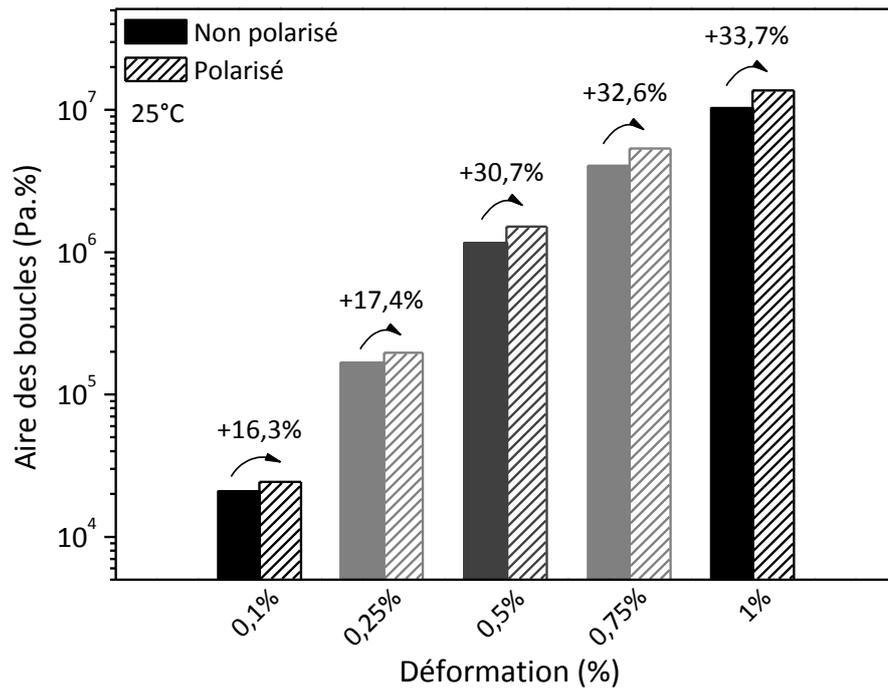


Figure 85. Evolution de l'aire des boucles, avant et après polarisation, en fonction de la déformation, à 25 °C et 1 rad.s<sup>-1</sup>.

En plus de la dissipation viscoélastique, du *stick-slip* et du cisaillement, le phénomène de transduction-dissipation local mène à une dissipation supplémentaire de 16%, à 0,1% de déformation, à 34%, à 1% de déformation. La contribution de ce dernier phénomène est moins marquée mais significative. La viscoélasticité du polymère, la friction ainsi que l'amortissement piézoélectrique ont également été mis en évidence par Zhang et *al.* [96], pour un composite polyéthylène chloré/BaTiO<sub>3</sub>/fibres courtes de carbone et Carponcin [8] pour un composite polyamide 11/PZT/nanotubes de carbone.

Les essais vibratoires ont montré une diminution de l'amplitude importante après polarisation, sur le 2<sup>ème</sup> mode de résonance en flexion. La Figure 86 précise les diminutions d'amplitude observées, en fonction de l'accélération imposée.

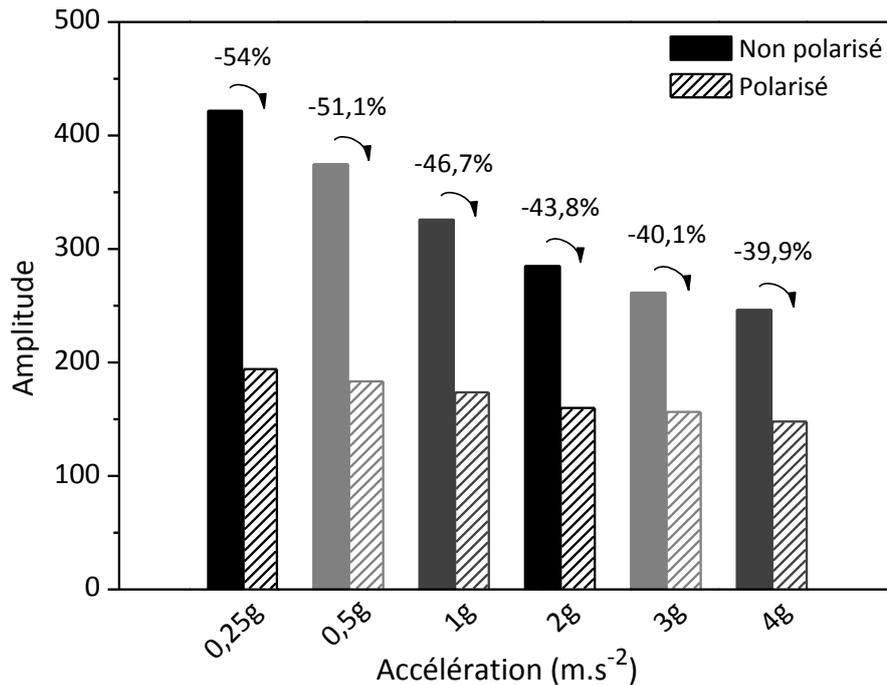


Figure 86. Evolution de l'amplitude du 2<sup>ème</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration asymétrique, non polarisée et polarisée.

Le phénomène de transduction-dissipation local mène à une diminution de l'amplitude du mode de résonance de 54%, à 0,25g d'accélération, à 40% à 4g d'accélération. Le maximum du pic semble se stabiliser vers une valeur limite à plus fortes sollicitations. La diminution d'amplitude observée après polarisation par Carponcin [8] est du même ordre de grandeur (-50% à 0,5g d'accélération) pour un nanocomposite PA11/30%v PZT/0,2%v NTC visco-contraint entre deux clinquants aluminium, de dimension 4 fois inférieure (5x1 cm<sup>2</sup>) aux éprouvettes considérées ici (10x2 cm<sup>2</sup>).

Ainsi, le concept d'amortissement vibratoire passif étudié dans ces travaux de thèse a été mis en évidence à travers trois analyses différentes, par comparaison entre les comportements des mêmes échantillons non polarisés et polarisés :

- Par analyse AMD (quasi-statique) anisotherme, à travers l'augmentation de 18% de l'aire du mode de relaxation mécanique  $\alpha$ , et de l'apparition du mode  $\beta^*$
- Par analyse AMD (quasi-statique) isotherme, à travers l'augmentation de l'aire des boucles d'hystérésis allant jusqu'à 34%
- Par essais vibratoires (dynamique), à travers la diminution de l'amplitude du 2<sup>ème</sup> mode de résonance jusqu'à 54%

b) *Mesure des déformées*

Lors de l'essai vibratoire, un maillage virtuel peut également être réalisé sur les éprouvettes. Ainsi, le vibromètre laser scanne la surface de l'éprouvette au cours de l'essai, puis le logiciel reconstitue la déformation de l'éprouvette. Les déformées des 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> modes sont représentées Figure 87, pour des sollicitations de 3g.

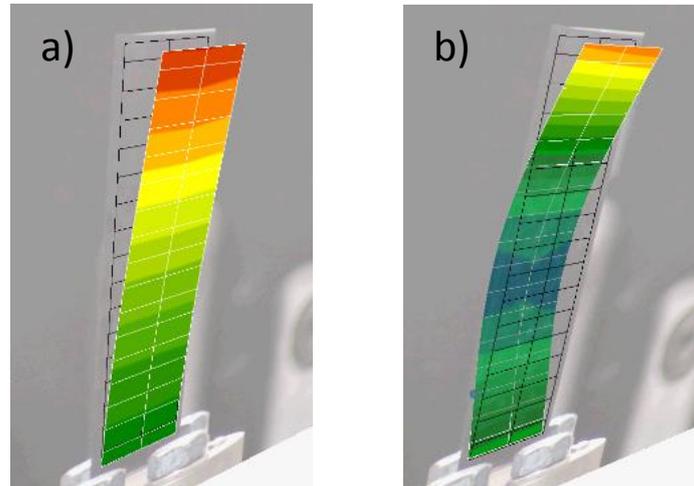


Figure 87. Représentation des déformées a) du 1<sup>er</sup> et b) du 2<sup>ème</sup> mode de résonance d'une poutre encastrée libre en configuration asymétrique.

La Figure 88 schématise les déformées théoriques pour les trois premiers modes de résonance  $n$ , dans le cas d'une poutre encastrée libre [164].

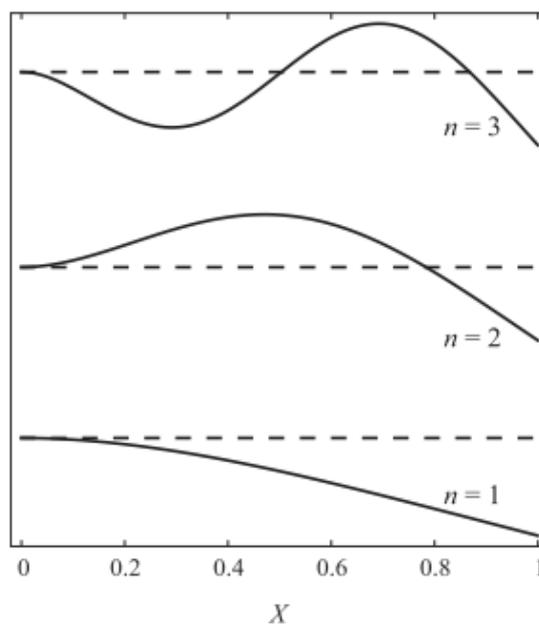


Figure 88. Schématisation de l'amplitude d'une poutre encastrée libre pour les trois premiers modes de résonance  $n$ . L'amplitude de déformation est arbitraire [164].

Les déformées observées au cours de l'essai vibratoire sont tout à fait classiques dans le cas de poutres encastrées libres [164], [165]. Des essais complémentaires de mesures de champs de contraintes pour chaque mode seraient pertinents afin de déterminer si le 2<sup>ème</sup> mode sollicite davantage l'éprouvette en cisaillement. Ceci pourrait expliquer pourquoi la dissipation est plus importante pour le 2<sup>ème</sup> mode de résonance (Figure 80) que pour le 1<sup>er</sup> (Figure 78).

### c) Cohérence des essais mécaniques

Le principe d'équivalence temps/température (cf. Chapitre 2-1.4) peut également permettre de justifier la différence de dissipation entre les deux modes de résonance.

Les modules mécaniques peuvent être représentés en fonction de la température ou en fonction du temps  $t$  [117]. Chaque mode de relaxation est ainsi associé à une température  $T$  et un temps de relaxation mécanique  $\tau$ , comme schématisé sur la Figure 89 (module dissipatif  $G''$ ).

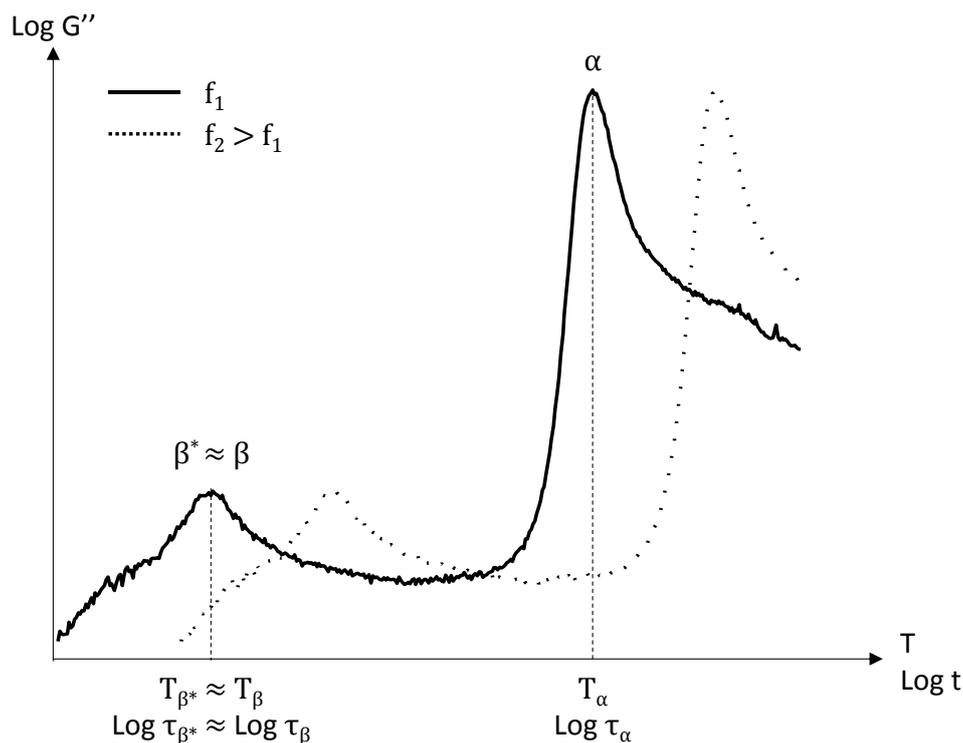


Figure 89. Evolution du module dissipatif  $G''$  en fonction de la température et du temps.

Lorsque la fréquence de sollicitation  $f$  augmente, les phénomènes de relaxation sont décalés vers les plus hautes températures (en pointillé). Ainsi, le mode de relaxation additionnel  $\beta^*$  peut se déplacer vers les plus hautes températures si la fréquence de sollicitation augmente.

Nous avons vu précédemment (Chapitre 2-1.5) que les temps de relaxation mécaniques sont corrélés avec les temps de relaxation diélectriques, déterminés en SDD. De ce fait, à partir des données extraites de la loi de comportement de type **Arrhenius** (Equation (24)) du mode  $\beta$ , il est possible de calculer à quelle fréquence il se manifeste, à 25 °C, température à laquelle sont réalisés les essais vibratoires. Le facteur  $\tau_0$  ainsi que l'enthalpie d'activation  $\Delta H$ , ont été respectivement déterminés à  $4,28 \cdot 10^{-15}$  s et  $65,06$  kJ.mol<sup>-1</sup>. Ainsi,  $\tau_\beta$ , à 25 °C, est calculé à 0,00107 s, ce qui équivaut à une fréquence de 933 Hz.

Or, les modes  $\beta$  et  $\beta^*$  sont situés aux mêmes températures. Dans l'hypothèse où ils présentent des évolutions similaires avec la température, de type Arrhenius, on peut supposer que le mode  $\beta^*$  apparaîtrait aux alentours du kilohertz à température ambiante.

La position du 2<sup>ème</sup> mode de résonance lors des analyses dynamiques dépend directement du dimensionnement des éprouvettes. Dans le cas présent, il se situe entre 900 Hz et 1100 Hz. L'efficacité plus importante du concept d'amortissement vibratoire passif, sur le 2<sup>ème</sup> mode de résonance, peut donc être reliée au déplacement du mode de relaxation mécanique  $\beta^*$  vers la température ambiante. Des essais complémentaires d'analyses AMD à différentes fréquences, ou d'essais vibratoires avec des éprouvettes de différentes dimensions pourraient confirmer cette hypothèse.

**L'analyse du comportement mécanique des nanocomposites PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR et PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB, avant et après polarisation, n'a pas montré d'influence significative sur la capacité du matériau à dissiper de l'énergie. La configuration visco-contrainte a été nécessaire afin de mettre en évidence le phénomène de transduction-dissipation local. Il a été montré que la proportion de GR maximale (0,01%v), compatible avec la polarisation, n'était pas suffisante pour dissiper les charges électriques générées par les particules piézoélectriques. L'analyse des différentes configurations d'éprouvette a permis d'identifier les différentes contributions sur la dissipation d'énergie. La transduction-dissipation locale est mise en évidence de manière significative à travers l'étude du comportement mécanique et de la réponse dynamique du composite constitué du film PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/4%v CB polarisé, visco-contraint entre des plis UD fibres de carbone/PEKK.**

# CONCLUSION GENERALE

---

---

L'amortissement d'un matériau est associé à sa capacité de **dissipation d'énergie mécanique**. L'objectif de cette thèse était de mettre en œuvre un **composite structural amortissant aux vibrations**, qui pourrait être utilisé comme matériau de structure d'avion ou de lanceur. Pour cela, le concept d'amortissement vibratoire passif a été étudié. Il consiste à disperser deux types de particules, **piézoélectriques et conductrices**, dans une matrice thermoplastique haute performance. Ainsi, les particules céramiques piézoélectriques assurent la **transduction mécanique-électrique** de la vibration mécanique et les particules conductrices **dissipent** les charges électriques générées, au sein de la matrice polymère, par effet Joule. Le phénomène de **transduction-dissipation local** est présent lorsque ces deux types de particules sont associés.

De par ses performances mécaniques élevées, le **poly(éther cétone cétone) (PEKK)** a été choisi comme matrice polymère. Le **niobate de sodium** ( $\text{NaNbO}_3$ ) a été sélectionné comme particule céramique piézoélectrique submicronique sans plomb et présentant une température de Curie élevée, supérieure à la température de transition vitreuse du PEKK. Le **graphène** et le **noir de carbone** ont été utilisés comme particules conductrices du fait de leur différent facteur de forme.

L'intégration de ce type de film chargé **entre deux interfaces de module plus important** a montré, dans la littérature, un réel intérêt : la solution active est d'avantage sollicitée, ce qui favorise le phénomène de transduction-dissipation local. Dans le cas présent, des **plis composites unidirectionnels**, composés de fibres de carbone pré-imprégnées d'une matrice polymère thermoplastique haute performance ont été choisis comme substrats.

Lors de la mise en œuvre, **l'étape de polarisation**, nécessaire à l'obtention de la piézoélectricité macroscopique du composite a été particulièrement déterminante. Les paramètres de polarisation (champ, température, temps) ont été optimisés afin de limiter l'apparition de claquages électriques. Les **fractions volumiques de particules** ont été choisies les plus importantes possible afin de mettre en évidence la dissipation d'énergie tout en permettant la polarisation.

La démarche engagée dans cette thèse a été tout d'abord d'analyser chaque matériau séparément. La compréhension des différents phénomènes a été appréhendée à travers l'analyse des nanocomposites à deux constituants (PEKK/ $\text{NaNbO}_3$  et PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone) puis trois (PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /graphène et PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ /noir de carbone) pour terminer par l'analyse des empilements composites en configuration visco-contrainte.

La structure physique du PEKK est caractérisée par une température de transition vitreuse élevée, 162,7 °C, ainsi qu'une température de fusion de 330 °C. L'analyse du comportement mécanique nous a permis de confirmer son caractère haute performance à travers la mesure du module conservatif  $G'$  de 1,5 GPa, à 20 °C, i.e. dans le domaine d'utilisation (plateau vitreux). La dissipation d'énergie liée à sa **viscoélasticité** a été déterminée grâce à l'aire des boucles d'hystérésis, 30 fois plus importante au niveau de la transition anélastique qu'à 25 °C. Le  $\text{NaNbO}_3$ , synthétisé à l'échelle laboratoire, présente une **haute température de Curie** (287 °C), nécessaire pour la polarisation. Le noir de carbone présente une morphologie sphérique, très régulière, de 1 à 3  $\mu\text{m}$  de diamètre. Enfin, le graphène est constitué d'un empilement de plusieurs feuillets. Un protocole d'**exfoliation** par une voie éthanol ajoutée à une étape de **sélection par décantation**, nous a permis de limiter la distribution en taille du graphène.

L'analyse du **nanocomposite PEKK/ $\text{NaNbO}_3$**  a montré une faible influence des particules céramiques sur la température de transition vitreuse. Néanmoins la présence des particules gêne le réarrangement des chaînes polymère et diminue la cohésion de la phase cristalline. Cela a pour conséquences une diminution de la température de fusion du PEKK de 4 °C et du taux de cristallinité de 10%. L'introduction des particules augmente le module de cisaillement conservatif  $G'$  jusqu'à 3,7 GPa à 20 °C avec 30%v de  $\text{NaNbO}_3$ . L'énergie dissipée au cours de l'essai a été calculée à partir de l'aire du mode de relaxation mécanique  $\alpha$ , associé à la manifestation mécanique de la transition vitreuse. L'aire augmente avec la fraction volumique de particules, liée au phénomène de **stick-slip**, ou de frottement/glisement, à l'interface entre les particules, de module plus important, et la matrice. D'autre part, l'étape de polarisation n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques du nanocomposite PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , ce qui signifie que la seule présence des particules piézoélectriques ne suffit pas à dissiper l'énergie mécanique. Le **coefficient piézoélectrique**  $d_{33}$  est faible (0,5  $\text{pC.N}^{-1}$  avec 30%v de  $\text{NaNbO}_3$ ) mais cohérent avec les données théoriques issues du modèle de Furukawa. Il dépend fortement de la **permittivité de la matrice** : 2,7 à 20 °C. Afin de mettre en évidence le concept d'amortissement vibratoire passif, une plus haute valeur du  $d_{33}$  a été privilégiée : la fraction volumique de 30%v en  $\text{NaNbO}_3$  a donc été retenue pour la mise en œuvre du nanocomposite amortissant.

L'analyse des **nanocomposites PEKK/graphène et PEKK/noir de carbone** a mis en évidence l'importance de la **qualité de la dispersion** sur les propriétés électriques. La dispersion du graphène dans la matrice polymère a été améliorée suite à des étapes d'exfoliation et de sélection. Ainsi, la valeur du **seuil de percolation** a été abaissée de 4,16%v à 1,89%v, avec des conductivités maximales allant jusqu'à 1,2  $\text{S.m}^{-1}$ . D'autre part, pour une fraction volumique de graphène donnée, la conductivité diminue avec la fréquence mais augmente lorsque la température augmente. Ceci signifie que le processus à l'origine de la conduction

électrique est **thermiquement activé**. Le phénomène de conduction par **hopping** prend le pas sur l'**effet tunnel**. Le seuil de percolation du nanocomposite PEKK/noir de carbone a été déterminé à 16,23%v avec une conductivité au-delà du seuil du même ordre de grandeur que pour le graphène. Cette différence s'explique par le faible facteur de forme du noir de carbone, proche de 1, contre un facteur de forme estimé de 77 pour le graphène. Ainsi, le noir de carbone offre une gamme de taux accessible plus importante que pour le graphène. L'introduction de particules conductrices a pour effet d'**augmenter la permittivité** de la matrice, de 2,7 à 83 pour le nanocomposite chargé à 6%v en graphène. L'efficacité de la polarisation étant très dépendante de la permittivité du nanocomposite, la température de polarisation a été déterminée à 180-190 °C, i.e. au-delà de la température de transition vitreuse du PEKK, où la permittivité augmente de manière importante, mais pas trop importante afin de limiter les risques de claquages électriques. Les fractions volumiques retenues compatibles avec l'étape de polarisation ont été 0,01%v dans le cas du graphène et 4%v dans le cas du noir de carbone. Enfin, il a été vérifié que la présence des particules conductrices n'a pas d'influence significative sur les propriétés mécaniques (modules conservatifs et dissipatifs) des nanocomposites.

L'analyse des films **nanocomposites PEKK/NaNbO<sub>3</sub>/graphène et PEKK/NaNbO<sub>3</sub>/noir de carbone**, avant et après polarisation, n'a pas montré d'influence significative sur la capacité du matériau à dissiper l'énergie mécanique. La **configuration visco-contrainte**, lorsque le film amortissant est placé entre des plis UD fibres de carbone/PEKK, a été nécessaire afin de mettre en évidence le phénomène de transduction-dissipation local. Il a été montré que la proportion de graphène n'était peut-être pas suffisante pour dissiper les charges électriques générées par les particules piézoélectriques.

La détermination des **boucles d'hystérésis** en analyse mécanique dynamique pour les différentes configurations d'éprouvettes nous a permis d'identifier les **différentes contributions** à la dissipation d'énergie. Les contributions suivantes sont identifiées : la **viscoélasticité** intrinsèque à la matrice polymère, le **stick-slip** à l'interface entre les particules et la matrice, les contraintes de **cisaillement** et le **stick-slip** induits par les fibres de carbone sur le film amortissant ainsi que le phénomène de **transduction-dissipation local**, lié à l'association des particules piézoélectriques et conductrices. L'amortissement vibratoire associé à ce dernier phénomène a été mis en évidence de manière significative par l'étude du comportement mécanique et de la réponse dynamique des empilements composites non polarisés et polarisés. L'aire sous le module de cisaillement dissipatif  $G''$  du mode de relaxation mécanique  $\alpha$  est augmentée de **18%**, l'aire des boucles d'hystérésis de **16% à 34%** et les amplitudes des modes de résonance sont diminuées, jusqu'à **54%** pour le 2<sup>ème</sup> mode.

Il apparait donc qu'une proportion minimale de particules conductrices est nécessaire pour la dissipation des charges électriques et évite la saturation des charges en surface des particules piézoélectriques. La configuration visco-contrainte a permis d'accentuer les contraintes de cisaillement sur le film amortissant, favorisant ainsi le phénomène de transduction-dissipation local.

Le concept d'amortissement vibratoire passif étudié dans cette thèse a été démontré à l'échelle **laboratoire**. Un certain nombre de points nécessiteront un approfondissement pour envisager son utilisation sur les structures d'avions ou de lanceurs :

- Une étude complémentaire, quant à la détermination des **champs de contrainte** dans l'éprouvette lors des essais vibratoires, serait pertinente afin de mettre en évidence la déformée qui sollicite davantage l'éprouvette en cisaillement. Ceci permettrait d'affiner le type de géométrie, par rapport à la position des modes de résonances, compatible avec l'application.
- La **modélisation** de ce type de système pourrait fournir d'avantage d'informations pour la compréhension des différents phénomènes, par exemple, de quelle manière le transfert des charges électriques entre les particules piézoélectriques et les particules conductrices se réalise ; ou encore si la dissipation par effet Joule entraîne une élévation locale de la température qui pourrait avoir un effet sur la réponse dynamique du matériau. Les différentes proportions de particules pourront être optimisées.
- D'autre part, il serait intéressant d'effectuer un **changement d'échelle**, plus particulièrement concernant la quantité de matériaux disponibles (particules) et les procédés de mise en œuvre et de polarisation, afin de réaliser une pièce polarisée, de dimension plus importante, plus représentative d'une structure réelle.

# REFERENCES

---

---

- [1] P. Lueg, "Process of silencing sound oscillations," US patent n°2043416, 1936.
- [2] Y. K. Kang, H. C. Park, J. K. U, and S. Choi, "Interaction of active and passive vibration control of laminated composite beams with piezoceramic sensors/actuators," *Mater. Des.*, vol. 23, pp. 277–286, 2002.
- [3] M. Arafa and A. Baz, "Dynamics of active piezoelectric damping composites," *Compos. Part B*, vol. 31, pp. 255–264, 2000.
- [4] R. L. Forward, "Electronic damping of vibrations in optical structures," *Appl. Opt.*, vol. 18, no. 5, pp. 690–697, 1979.
- [5] R. L. Forward, "Electronic damping of orthogonal bending modes in a cylindrical mass-experiment," *J. Spacecr.*, vol. 18, no. 1, pp. 11–17, 1981.
- [6] N. W. Hagoog and A. Von Flotow, "Damping in structural vibrations with piezoelectric materials and passive electrical networks," *J. Sound Vib.*, vol. 146, no. 2, pp. 243–268, 1991.
- [7] G. Chevallier, S. Ghorbel, and A. Benjeddou, "Piezoceramic shunted damping concept: testing, modelling and correlation," *Mécanique Ind.*, vol. 10, pp. 397–411, 2009.
- [8] D. Carponcin, "Composite hybride à matrice polymère pour l'amortissement de vibrations par transduction-dissipation locale," Thèse, Université de Toulouse, 2012.
- [9] C. W. de Silva, "Vibration damping," in *Vibration damping, control, and design*, 2007.
- [10] E. Piollet, "Amortissement non-linéaire des structures sandwichs à matériau d'âme en fibres enchevêtrées," Thèse, Université de Toulouse, 2014.
- [11] C. D. Johnson, "Design of passive damping systems," *J. Vib. Acoust.*, vol. 117, pp. 171–176, 1995.
- [12] G. D. Gounaris, E. Antonakakis, and C. A. Papadopoulos, "Hysteretic damping of structures vibrating at resonance: An iterative complex eigensolution method based on damping-stress relation," *Comput. Struct.*, vol. 85, pp. 1858–1868, 2007.
- [13] S. H. Crandall, "The hysteretic damping model in vibration theory," *J. Mech. Eng. Sci.*, vol. 205, pp. 23–28, 1991.
- [14] S. T. Latibari, M. Mehrali, L. Mottahedin, A. Fereidoon, and H. S. C. Metselaar, "Investigation of interfacial damping nanotube-based composite," *Compos. Part B*, vol. 50, pp. 354–361, 2013.
- [15] M. Kireitseu, D. Hui, and G. Tomlinson, "Advanced shock-resistant and vibration damping of nanoparticle-reinforced composite material," *Compos. Part B*, vol. 39, pp. 128–138, 2008.
- [16] M. Sumita, H. Gohda, S. Asai, K. Miyasaka, A. Furuta, Y. Suzuki, and K. Uchino, "New damping materials composed of piezoelectric and electro-conductive, particle-filled polymer composites: Effect of the electromechanical coupling factor," *Makromol. Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 657–661, 1991.
- [17] J. Curie and P. Curie, "Développement par compression de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées," *Bull. la Société Minéralogie Fr.*, vol. 3, pp. 90–93, 1880.
- [18] M. G. Lippman, "Notice sur les travaux scientifiques," *Bibliothèque numérique Medica*, vol. VIII, no. 3, 1882.
- [19] P. Papet, "Matériaux piézoélectriques," *Tech. l'ingénieur*, vol. K740, no. 2, 2012.
- [20] G. Godefroy, "Ferroélectricité," *Tech. l'ingénieur*, vol. E1870, no. 2, 1996.

- [21] B. Jaffe, R. S. Roth, and S. Marzullo, "Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 25, pp. 809–810, 1954.
- [22] "Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council of the European Union," *Off. J. Eur. Union*, vol. 37, pp. 19–51, 2003.
- [23] J. Rödel, W. Jo, K. T. P. Seifert, E. M. Anton, T. Granzow, and D. Damjanovic, "Perspective on the development of lead-free piezoceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 92, pp. 1153–1177, 2009.
- [24] J. Dubois, "Propriétés diélectriques des plastiques," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM3140, 2001.
- [25] W. Margaret, "Sodium potassium niobate based piezoelectric ceramics," Thesis, University of Manchester, 2012.
- [26] J. F. Capsal, "Elaboration et analyse des propriétés physiques de nanocomposites hybrides ferroélectriques," Thèse, Université de Toulouse, 2008.
- [27] D. Guyomar, L. Lebrun, and C. Richard, "Les matériaux piézoélectriques actuels : céramiques - monocristaux - composites," *Ann. Chim. Sci. Mat.*, vol. 29, no. 6, pp. 13–22, 2004.
- [28] "Piezoelectricity-Technical publication TP-238," *Morgan Electro Ceram.*
- [29] T. Wada, K. Tsuji, T. Saito, and Y. Matsuo, "Ferroelectric NaNbO<sub>3</sub> ceramics fabricated by spark plasma sintering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 9B, pp. 6110–6114, 2003.
- [30] T. Mino, S. Kuwajima, T. Suzuki, I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa, "Piezoelectric Properties of Epitaxial NaNbO<sub>3</sub> Thin Films Deposited on (001)SrRuO<sub>3</sub>/Pt/MgO Substrates," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10B, pp. 6960–6963, 2007.
- [31] H. Ge, Y. Hou, C. Xia, M. Zhu, H. Wang, and H. Yan, "Preparation and piezoelectricity of NaNbO<sub>3</sub> high-density ceramics by molten salt synthesis," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, pp. 4329–4334, 2011.
- [32] R. H. Dungan and D. Golding, "Metastable ferroelectric sodium niobate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 2, pp. 73–76, 1964.
- [33] T. Saito, H. Adachi, T. Wada, and H. Adachi, "Pulsed-laser deposition of ferroelectric NaNbO<sub>3</sub> thin films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 44, no. 9B, pp. 6969–6972, 2005.
- [34] Y. Yoneda, D. Fu, and S. Kohara, "Local structure analysis of NaNbO<sub>3</sub>," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 502, p. 012022, 2014.
- [35] M. Tyunina, A. Dejneka, D. Rytz, I. Gregora, F. Borodavka, M. Vondracek, and J. Honolka, "Ferroelectricity in antiferroelectric NaNbO<sub>3</sub> crystal," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 26, no. 12, pp. 1–8, 2014.
- [36] Y. I. Yuzyuk, P. Simon, E. Gagarina, L. Hennet, D. Thiaudière, V. I. Torgashev, S. I. Raevskaya, I. P. Raevskii, L. A. Reznitchenko, and J. L. Sauvajol, "Modulated phases in NaNbO<sub>3</sub>: Raman scattering, synchrotron x-ray diffraction, and dielectric investigations," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 17, no. 33, pp. 4977–4990, 2005.
- [37] A. Moure, T. Hungría, A. Castro, and L. Pardo, "Microstructural effects on the phase transitions and the thermal evolution of elastic and piezoelectric properties in highly dense, submicron-structured NaNbO<sub>3</sub> ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 5, pp. 1211–1219, 2009.
- [38] A. Molak and J. Kubacki, "Structure of NaNbO<sub>3</sub>: xMn single crystals at room temperature," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 36, no. 8–10, pp. 893–902, 2001.
- [39] H. Pan, G. Zhu, X. Chao, L. Wei, and Z. Yang, "Properties of NaNbO<sub>3</sub> powders and ceramics prepared by hydrothermal reaction," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 126, pp. 183–187, 2011.

- [40] G. Lee, Y. H. Shin, and J. Y. Son, "Strain-induced high polarization of a KNbO<sub>3</sub> thin film on a single crystalline Rh substrate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 9, pp. 2773–2776, 2012.
- [41] D. Fasquelle, A. Rousseau, M. Guilloux-Viry, S. Députier, A. Perrin, and J. C. Carru, "Dielectric and structural characterization of KNbO<sub>3</sub> ferroelectric thin films epitaxially grown by pulsed laser deposition on Nb doped SrTiO<sub>3</sub>," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 3432–3438, 2010.
- [42] H. Nagata, K. Matsumoto, T. Hirose, Y. Hiruma, and T. Takenaka, "Fabrication and electrical properties of potassium niobate ferroelectric ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 10B, pp. 7084–7088, 2007.
- [43] D. G. Lim, B. S. Jang, S. I. Moon, C. Y. Won, and J. Yi, "Characteristics of LiNbO<sub>3</sub> memory capacitors fabricated using a low thermal budget process," *Solid. State. Electron.*, vol. 45, pp. 1159–1163, 2001.
- [44] W. Weng, H. Wang, N. Ma, Y. Wu, and J. Li, "Effect of domain structure on the damping properties of LiNbO<sub>3</sub>/Al composites," *Mater. Des.*, vol. 31, no. 9, pp. 4116–4121, 2010.
- [45] S. Mishra, N. Choudhury, S. Chaplot, P. Krishna, and R. Mittal, "Competing antiferroelectric and ferroelectric interactions in NaNbO<sub>3</sub>: Neutron diffraction and theoretical studies," *Phys. Rev. B*, vol. 76, pp. 1–8, 2007.
- [46] T. Furukawa, K. Fujino, and E. Fukada, "Electromechanical properties in the composites of epoxy resin and PZT ceramics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 15, no. 11, pp. 2119–2129, 1976.
- [47] R. A. Moreno and B. Gross, "Measurement of potential buildup and decay, surface charge density, and charging currents of corona-charged polymer foil electrets," *J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 8, pp. 3397–3402, 1976.
- [48] D. Waller, T. Iqbal, and A. Safari, "Poling of lead zirconate titanate ceramics and flexible piezoelectric composites by the corona discharge technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 72, pp. 322–324, 1989.
- [49] C. J. Dias and D. K. Das-Gupta, "Ferroelectric ceramic polymer composite films for pyroelectric sensors," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 3, no. 5, pp. 393–396, 1996.
- [50] H. L. W. Chan, M. C. Cheung, and C. L. Choy, "Study on BaTiO<sub>3</sub>/P(VDF-TrFE) 0-3 composites," *Ferroelectrics*, vol. 224, pp. 113–120, 1999.
- [51] G. Sa-Gong, A. Safari, and R. E. Newnham, "Poling study of PbTiO<sub>3</sub>-polymer composites," *IEEE 6th Int. Symp. Appl. Ferroelectr.*, pp. 281–284, 1986.
- [52] D. Carponcin, E. Dantras, L. Laffont, J. Dandurand, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues, and C. Lacabanne, "Integrated piezoelectric function in a high thermostable thermoplastic PZT/PEEK composite," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 388, pp. 32–36, 2014.
- [53] C. David, J. F. Capsal, L. Laffont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Piezoelectric properties of polyamide 11/NaNbO<sub>3</sub> nanowire composites," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 1–7, 2012.
- [54] B. Sapoval, *Universalités et fractales*. 1997.
- [55] J. M. Hammersley, "Percolation processes: Lower bounds for the critical probability," *United Kingdom At. Energy Res. Establ.*, pp. 790–795, 1957.
- [56] D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to percolation theory*. 2nd Revised Edition, Taylor & Francis, 2003.
- [57] S. Kirkpatrick, "Percolation and conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, 1973.

- [58] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, 1984.
- [59] E. Charlaix, "Percolation threshold of a random array of discs: A numerical simulation," *J. Phys. A. Math. Gen.*, vol. 19, pp. L533–L536, 1986.
- [60] L. Vovchenko and V. Vovchenko, "Simulation of percolation threshold in composites filled with conducting particles of various morphologies," *Materwiss. Werksttech.*, vol. 42, no. 1, pp. 70–74, 2011.
- [61] A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze, M. Dufort, G. Furdin, and J. Marêché, "Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler," *Phys. Rev. B*, vol. 53, no. 10, pp. 6209–6214, 1996.
- [62] A. I. Medalia, "Electrical conduction in carbon black composites," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 59, pp. 432–454, 1986.
- [63] E. Tkalya, M. Ghislandi, R. Otten, M. Lotya, A. Alekseev, P. Van Der Schoot, J. Coleman, G. De With, and C. Koning, "Experimental and theoretical study of the influence of the state of dispersion of graphene on the percolation threshold of conductive graphene/polystyrene nanocomposites," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 15113–15121, 2014.
- [64] D. Carponcin, E. Dantras, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues, and C. Lacabanne, "Evolution of dispersion of carbon nanotubes in Polyamide 11 matrix composites as determined by DC conductivity," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 72, pp. 515–520, 2012.
- [65] P. Van Durmen, "Étude de l'influence de la dispersion de nanotubes de carbone sur les propriétés électriques de composites à matrice PEEK," Thèse, Université de Toulouse, 2014.
- [66] A. Lonjon, "Nanocomposite Conducteur polymère/nanofils métalliques : Elaboration et analyse des propriétés physiques," Thèse, Université de Toulouse, 2010.
- [67] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, and N. R. Gleizes, "Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites," *Eur. Polym. J.*, vol. 85, pp. 115–125, 2016.
- [68] S. Kwon, H. W. Cho, G. Gwon, H. Kim, and B. J. Sung, "Effects of shape and flexibility of conductive fillers in nanocomposites on percolating network formation and electrical conductivity," *Phys. Rev. E*, vol. 93, pp. 1–9, 2016.
- [69] J. Audoit, L. Laffont, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Percolative silver nanoplates/PVDF nanocomposites: Bulk and surface electrical conduction," *Polymer*, vol. 78, pp. 104–110, 2015.
- [70] L. Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 391, pp. 106–111, 2014.
- [71] D. Untereker, S. Lyu, J. Schley, G. Martinez, and L. Lohstreter, "Maximum conductivity of packed nanoparticles and their polymer composites," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 97–101, 2009.
- [72] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. 1979.
- [73] P. J. F. Harris, "New perspectives on the structure of graphitic carbons," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, pp. 235–253, 2005.
- [74] P. J. F. Harris, "Fullerene-related structure of commercial glassy carbons," *Philos. Mag.*, vol. 84, no. 29, pp. 3159–3167, 2004.
- [75] G. Jenkins, K. Kawamura, and L. Ban, "Formation and structure of polymeric carbons," *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 327, pp. 501–517, 1972.

- [76] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley, "C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene," *Nature*, vol. 318, pp. 162–163, 1985.
- [77] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and R. Saito, "Carbon fibers based on C<sub>60</sub> and their symmetry," *Phys. Rev. B*, vol. 45, no. 11, pp. 6234–6242, 1992.
- [78] S. Iijima, T. Ichihashi, and Y. Ando, "Pentagons, heptagons and negative curvature in graphite microtubule growth," *Nature*, vol. 356, pp. 776–778, 1992.
- [79] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric field effect in atomically thin carbon films," *Science*, vol. 306, pp. 666–669, 2004.
- [80] F. Qin and C. Brosseau, "A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, pp. 1–24, 2012.
- [81] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [82] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, pp. 351–355, 2008.
- [83] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and a. K. Geim, "Fine structure constant defines visual transparency of graphene," *Science*, vol. 320, p. 1308, 2008.
- [84] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Two-dimensional phonon transport in supported graphene," *Science*, vol. 328, pp. 213–216, 2010.
- [85] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, "Measurement of elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene," *Science*, vol. 321, pp. 385–388, 2008.
- [86] D. Carponcin, E. Dantras, J. Dandurand, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues, and C. Lacabanne, "Electrical and piezoelectric behavior of polyamide/PZT/CNT multifunctional nanocomposites," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 8, pp. 1018–1025, 2014.
- [87] D. Carponcin, E. Dantras, G. Michon, J. Dandurand, G. Aridon, F. Levallois, L. Cadiergues, and C. Lacabanne, "New hybrid polymer nanocomposites for passive vibration damping by incorporation of carbon nanotubes and lead zirconate titanate particles," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 409, pp. 20–26, 2015.
- [88] M. Hori, T. Aoki, Y. Ohira, and S. Yano, "New type of mechanical damping composites composed of piezoelectric ceramics, carbon black and epoxy resin," *Compos. Part A*, vol. 32, pp. 287–290, 2001.
- [89] S. Y. Kim, T. Tanimoto, K. Uchino, C. H. Nam, S. Nam, and W. Il Lee, "Effects of PZT particle-enhanced ply interfaces on the vibration damping behavior of CFRP composites," *Compos. Part A*, vol. 42, no. 10, pp. 1477–1482, 2011.
- [90] X. F. Liu, C. X. Xiong, H. J. Sun, L. J. Dong, R. Li, and Y. Liu, "Piezoelectric and dielectric properties of PZT/PVC and graphite doped with PZT/PVC composites," *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 127, pp. 261–266, 2006.
- [91] M. Ma and X. Wang, "Preparation, microstructure and properties of epoxy-based composites containing carbon nanotubes and PMN-PZT piezoceramics as rigid piezo-damping materials," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 116, pp. 191–197, 2009.
- [92] T. Tanimoto, "A new vibration damping CFRP material with interlayers of dispersed piezoelectric ceramic particles," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, pp. 213–221, 2007.

- [93] S. Tian, F. Cui, and X. Wang, "New type of piezo-damping epoxy-matrix composites with multi-walled carbon nanotubes and lead zirconate titanate," *Mater. Lett.*, vol. 62, pp. 3859–3861, 2008.
- [94] S. Tian and X. Wang, "Fabrication and performances of epoxy/multi-walled carbon nanotubes/piezoelectric ceramic composites as rigid piezo-damping materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 43, pp. 4979–4987, 2008.
- [95] X. Liu, X. Chuanxi, S. Huajun, D. Lijie, L. Rui, and L. Yang, "Characterization of PZT/PVC composites added with carbon black," *J. Wuhan Univ. Technol. Sci. Ed.*, vol. 20, no. 4, pp. 60–64, 2005.
- [96] C. Zhang, J. F. Sheng, C. A. Ma, and M. Sumita, "Electrical and damping behaviors of CPE/BaTiO<sub>3</sub>/VGCF composites," *Mater. Lett.*, vol. 59, pp. 3648–3651, 2005.
- [97] S. Banerjee and K. A. Cook-Chennault, "An investigation into the influence of electrically conductive particle size on electromechanical coupling and effective dielectric strain coefficients in three phase composite piezoelectric polymers," *Compos. Part A*, vol. 43, pp. 1612–1619, 2012.
- [98] N. Saber, S. Araby, Q. Meng, H. Y. Hsu, C. Yan, S. Azari, S. H. Lee, Y. Xu, J. Ma, and S. Yu, "Superior piezoelectric composite films: Taking advantage of carbon nanomaterials," *Nanotechnology*, vol. 25, pp. 1–10, 2014.
- [99] T. Tanimoto, "Interleaving methodology for property tailoring of CFRP laminates," *Compos. Interfaces*, vol. 9, no. 1, pp. 25–39, 2002.
- [100] A. Treviso, B. Van Genechten, D. Mundo, and M. Tournour, "Damping in composite materials: Properties and models," *Compos. Part B Eng.*, vol. 78, pp. 144–152, 2015.
- [101] E. M. J. Kerwin, "Damping of Flexural Waves by a Constrained Viscoelastic Layer," *J. Acoust. Soc. Am.*, vol. 31, pp. 952–962, 1959.
- [102] T. Tanimoto, "Carbon-fiber reinforced plastic passive composite damper by use of piezoelectric polymer/ceramic," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 11B, pp. 7166–7169, 2002.
- [103] F. S. Liao, A. C. Su, and T. C. J. Hsu, "Vibration damping of interleaved carbon fiber-epoxy composite beams," *J. Compos. Mater.*, vol. 28, no. 18, pp. 1840–1854, 1994.
- [104] J.-M. Berthelot, "Damping analysis of orthotropic composites with interleaved viscoelastic layers: Modeling," *J. Compos. Mater.*, vol. 40, no. 21, pp. 1889–1909, 2006.
- [105] Y. Sefrani, "Analyse de l'amortissement de matériaux composites à fibres unidirectionnelles," Thèse, Université du Maine, 2002.
- [106] D. A. Saravanos and J. M. Pereira, "Effects of interply damping layers on the dynamic characteristics of composite plates," *AIAA J.*, vol. 30, no. 12, 1992.
- [107] M. Segiet and D. D. L. Chung, "Discontinuous surface-treated submicron-diameter carbon filaments as an interlaminar filler in carbon fiber polymer-matrix composites for vibration reduction," *Compos. Interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 257–275, 2000.
- [108] D. D. L. Chung, "Materials for vibration damping," *J. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 5733–5737, 2001.
- [109] A. K. Lall, N. T. Asnani, and B. C. Nakra, "Damping analysis of partially covered sandwich beams," *J. Sound Vib.*, vol. 123, pp. 247–259, 1988.
- [110] C. Cai, H. Zheng, and G. R. Liu, "Vibration analysis of a beam with PCLD patch," *Appl. Acoust.*, vol. 65, pp. 1057–1076, 2004.
- [111] D. Granger and A. Ross, "Effects of partial constrained viscoelastic layer damping parameters on the initial transient response of impacted cantilever beams: Experimental and numerical results," *J. Sound Vib.*, vol. 321, pp. 45–64, 2009.

- [112] J. H. Yim, S. Y. Cho, Y. J. Seo, and B. Z. Jang, "A study on material damping of 0° laminated composite sandwich cantilever beams with a viscoelastic layer," *Compos. Struct.*, vol. 60, pp. 367–374, 2003.
- [113] K. H. Gardner, B. S. Hsiao, R. R. Matheson, and B. A. Wood, "Structure, crystallization and morphology of poly(aryl ether ketone)," *Polymer*, vol. 33, no. 12, pp. 2483–2495, 1992.
- [114] T. Sasuga and M. Hagiwara, "Molecular motions of non-crystalline poly(aryl ether ether ketone) PEEK and influence of electron beam irradiation," *Polymer*, vol. 26, pp. 501–505, 1985.
- [115] L. David and S. Etienne, "Sub-Tg relaxation phenomena in poly(aryl ether ether ketone)," *Macromolecules*, vol. 25, no. 17, pp. 4302–4308, 1992.
- [116] C. Carrot and J. Guillet, "Viscoélasticité linéaire des polymères fondus," *Tech. l'ingénieur*, vol. AM3620, 1999.
- [117] J. D. Ferry, *Viscoelastic properties of polymers*, 3rd Editio. Wiley, 1980.
- [118] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, pp. 3701–3707, 1955.
- [119] M. Kitagawa, J. Qui, K. Nishida, and T. Yoneyama, "Cyclic stress-strain curves at finite strains under high pressures in crystalline polymers," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, pp. 1449–1456, 1992.
- [120] M. Kitagawa, T. Mori, and T. Matsutani, "Rate-dependent nonlinear constitutive equation of polypropylene," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 27, pp. 85–95, 1989.
- [121] S. B. Lang and S. Muensit, "Review of some lesser-known applications of piezoelectric and pyroelectric polymers," *Appl. Phys. A*, vol. 85, pp. 125–134, 2006.
- [122] C. Barbier, R. Dendievel, and D. Rodney, "Role of friction in the mechanics of nonbonded fibrous materials," *Phys. Rev. E*, vol. 80, pp. 1–5, 2009.
- [123] C. Hsieh and Y. C. Pan, "Dynamic behavior and modelling of the pre-sliding static friction," *Wear*, vol. 242, pp. 1–17, 2000.
- [124] C. H. Menq, J. H. Griffin, and J. Bielak, "The influence of microslip on vibratory response, Part I: A new microslip model," *J. Sound Vib.*, vol. 107, no. 2, pp. 295–307, 1986.
- [125] E. Syerko, S. Comas-Cardona, and C. Binetruy, "Models of mechanical properties/behavior of dry fibrous materials at various scales in bending and tension: A review," *Compos. Part A*, vol. 43, pp. 1365–1388, 2012.
- [126] A. Schönhals, "Dielectric spectroscopy on the dynamics of amorphous polymeric systems," *Novocontrol Appl. Note Dielectr. 1*, pp. 1–17, 1998.
- [127] F. Kremer and A. Schönhals, *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, 2003.
- [128] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems," *J. Polym. Sci. Part C*, vol. 14, pp. 99–117, 1966.
- [129] A. Goodwin and R. Marsh, "Dielectric and dynamic mechanical relaxation of poly(ether ether ketone)/poly(ether imide) blends below the glass transition," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 17, pp. 475–480, 1996.
- [130] A. Leonardi, E. Dantras, J. Dandurand, and C. Lacabanne, "Dielectric relaxations in PEEK by combined dynamic dielectric spectroscopy and thermally stimulated current," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, pp. 807–814, 2013.
- [131] L. E. Quiroga Cortes, "Composites thermoplastiques conducteurs à finalité aéronautique PEKK/fibres de carbone/fils submicroniques d'argent : de l'élaboration aux comportements électrique et mécanique," Thèse, Université de Toulouse, 2016.

- [132] T. A. Ezquerro, M. Zolotukhin, V. P. Privalko, F. J. Baltá-Calleja, G. Nequiqueo, C. García, J. G. de la Campa, and J. de Abajo, "Relaxation behavior in model compounds of poly(aryl ether ketone ketone) as revealed by dielectric spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 20, pp. 10134–10140, 1999.
- [133] G. K. L. Goh, F. F. Lange, S. M. Haile, and C. G. Levi, "Hydrothermal synthesis of KNbO<sub>3</sub> and NaNbO<sub>3</sub> powders," *J. Mater. Res.*, vol. 18, pp. 338–345, 2003.
- [134] H. Zhu, Z. Zheng, X. Gao, Y. Huang, Z. Yan, J. Zou, H. Yin, Q. Zou, S. H. Kable, J. Zhao, Y. Xi, W. N. Martens, and R. L. Frost, "Structural evolution in a hydrothermal reaction between Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NaOH solution: From Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grains to microporous Na<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 2/3 H<sub>2</sub>O fibers and NaNbO<sub>3</sub> cubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, pp. 2373–2384, 2006.
- [135] M. Alexandre, C. Bessagnet, C. David, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Piezoelectric properties of polymer/lead-free ceramic composites," *Phase Transitions*, vol. 89, no. 7–8, pp. 708–716, 2016.
- [136] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. G. U. N. Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman, "High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, pp. 563–568, 2008.
- [137] X. Li, H. Deng, Z. Li, H. Xiu, X. Qi, Q. Zhang, K. Wang, F. Chen, and Q. Fu, "Graphene/thermoplastic polyurethane nanocomposites: Surface modification of graphene through oxidation, polyvinyl pyrrolidone coating and reduction," *Compos. Part A*, vol. 68, pp. 264–275, 2015.
- [138] P. Yang and F. Liu, "Understanding graphene production by ionic surfactant exfoliation : A molecular dynamics simulation study," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, pp. 1–7, 2014.
- [139] S. Wang, M. Yi, Z. Shen, and X. Zhang, "Adding ethanol can effectively enhance the graphene concentration in water – surfactant," *R. Soc. Chem.*, vol. 4, pp. 25374–25378, 2014.
- [140] C. Yeon, K. Lee, and J. W. Lim, "High-yield graphene exfoliation using sodium dodecyl sulfate accompanied by alcohols as surface-tension-reducing agents in aqueous solution," *Carbon*, vol. 83, pp. 136–143, 2015.
- [141] E. Bessard, "Matériaux composites structuraux à base PEEK élaborés par thermo-compression dynamique : relation procédé-propriétés," Thèse, Université de Toulouse, 2012.
- [142] J. L. Thomason and A. A. Van Rooyen, "Transcrystallized interphase in thermoplastic composites - Part I Influence of fibre type and crystallization temperature," *J. Mater. Sci.*, vol. 27, pp. 889–896, 1992.
- [143] S. L. Gao and J. K. Kim, "Cooling rate influences in carbon fibre/PEEK composites. Part 1. Crystallinity and interface adhesion," *Compos. Part A*, vol. 31, pp. 517–530, 2000.
- [144] E. H. Kerner, "The elastic and thermo-elastic properties of composite media," *Proc. Phys. Soc.*, vol. 69, pp. 808–813, 2002.
- [145] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, pp. 525–536, 1978.
- [146] T. Furukawa, K. Ishida, E. Fukada, T. Furukawa, K. Ishida, and E. Fukada, "Piezoelectric properties in the composite systems of polymers and PZT ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 7, pp. 4904–4912, 1979.

- [147] H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, "Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 11, pp. 3441–3450, 2010.
- [148] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials," *Nature*, vol. 442, pp. 282–286, 2006.
- [149] L. Yang, S. Zhang, Z. Chen, Y. Guo, J. Luan, Z. Geng, and G. Wang, "Design and preparation of graphene/poly(ether ether ketone) composites with excellent electrical conductivity," *J Mater Sci*, vol. 49, pp. 2372–2382, 2014.
- [150] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, N. H. Kim, K. Y. Rhee, and J. H. Lee, "Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly(methyl methacrylate)/graphene nanocomposites," *Compos. Part A*, vol. 42, pp. 1856–1861, 2011.
- [151] Y. V. Syurik, M. G. Ghislandi, E. E. Tkalya, G. Paterson, D. McGrouther, O. A. Ageev, and J. Loos, "Graphene network organisation in conductive polymer composites," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 1251–1258, 2012.
- [152] P. Fan, L. Wang, J. Yang, F. Chen, and M. Zhong, "Graphene/poly(vinylidene fluoride) composites with high dielectric constant and low percolation threshold," *Nanotechnology*, vol. 23, pp. 1–8, 2012.
- [153] C. Gao, S. Zhang, F. Wang, B. Wen, C. Han, Y. Ding, and M. Yang, "Graphene networks with low percolation threshold in ABS nanocomposites: Selective localization and electrical and rheological properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 12252–12260, 2014.
- [154] A. K. Jonscher, "The 'universal' dielectric response," *Nature*, vol. 267, pp. 673–679, 1977.
- [155] H. Scher and R. Zallen, "Critical density in percolation processes," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, pp. 3759–3761, 1970.
- [156] M. H. Al-Saleh and S. Abdul Jawad, "Graphene nanoplatelet–polystyrene nanocomposite: Dielectric and charge storage behaviors," *J. Electron. Mater.*, vol. 45, pp. 3532–3539, 2016.
- [157] J. X. J. Xu, M. Wong, and C. P. Wong, "Super high dielectric constant carbon black-filled polymer composites as integral capacitor dielectrics," *2004 Electron. Components Technol. Conf.*, vol. 1, pp. 536–541, 2004.
- [158] E. Piollet, D. Poquillon, and G. Michon, "Dynamic hysteresis modelling of entangled cross-linked fibres in shear," *J. Sound Vib.*, vol. 383, pp. 248–264, 2016.
- [159] J. Choi, H. Shin, S. Yang, and M. Cho, "The influence of nanoparticle size on the mechanical properties of polymer nanocomposites and the associated interphase region: A multiscale approach," *Compos. Struct.*, vol. 119, pp. 365–376, 2015.
- [160] F. Al-Bender, W. Symens, J. Swevers, and H. Van Brussel, "Theoretical analysis of the dynamic behavior of hysteresis elements in mechanical systems," *Int. J. Non. Linear. Mech.*, vol. 39, pp. 1721–1735, 2004.
- [161] Y. Breaux, "Viscoélasticité Non-Linéaire," *Plasturgie de l'INSA-Lyon*, 2004.
- [162] B. Wielage, T. Lampke, H. Utschick, and F. Soergel, "Processing of natural-fibre reinforced polymers and the resulting dynamic-mechanical properties," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 139, pp. 140–146, 2003.
- [163] F. Duc, P. E. Bourdan, C. J. G. Plummer, and J. A. E. Manson, "Damping of thermoset and thermoplastic flax fibre composites," *Compos. Part A*, vol. 64, pp. 115–123, 2014.
- [164] J. E. Sader, J. Lee, and S. R. Manalis, "Energy dissipation in microfluidic beam resonators: Dependence on mode number," *J. Appl. Phys.*, vol. 108, pp. 1–14, 2010.

## REFERENCES

- [165] L. Bernard, G. Michon, R. El Fatmi, and B. Castanié, "Static and dynamic analysis of bending–torsion coupling of a CFRP sandwich beam," *Compos. Struct.*, vol. 145, pp. 26–36, 2016.

# ANNEXE 1 : ANALOGIE DU CONCEPT D'AMORTISSEMENT VIBRATOIRE PASSIF AVEC UN SYSTEME MECANIQUE SIMPLE

L'attribution des différents mécanismes de dissipation d'énergie peut se révéler difficile dans le cas de structures complexes. Il est ainsi possible de représenter l'amortissement vibratoire à travers des modèles simplifiés constitués de raidisseurs et d'amortisseurs. Le système présenté ici est un système à un degré de liberté (Figure 90).

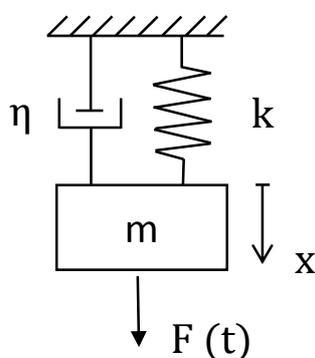


Figure 90. Schéma de principe d'un système amorti.

Soit  $x$  le déplacement de la masse  $m$  à partir de la position d'équilibre déterminée par l'action de la pesanteur,  $k$  la raideur du ressort produisant sur la masse une force  $-kx$ ,  $\eta$  le coefficient d'amortissement visqueux de l'amortisseur produisant sur la masse une force  $-\eta x'$ . La force extérieure, fonction du temps, agissant sur la masse est notée  $F(t)$ .

L'application des théorèmes généraux de la dynamique fournit l'équation différentielle traduisant le comportement du système :

$$mx'' + \eta x' + kx = F(t) \quad (38)$$

En l'absence de force extérieure (mouvement libre), l'équation devient :

$$mx'' + \eta x' + kx = 0 \quad (39)$$

Les solutions de cette équation linéaire à coefficients constants sont de la forme :

$$x = Ae^{rt} = A_1e^{r_1t} + A_2e^{r_2t} \quad (40)$$

En reportant (40) dans (39), l'équation caractéristique suivante est obtenue :

$$mr^2 + \eta r + k = 0 \quad (41)$$

Dont les solutions  $r_1$  et  $r_2$  sont :

$$r_{1,2} = \frac{1}{2} \left[ -\frac{\eta}{m} \pm \sqrt{\left(\frac{\eta}{m}\right)^2 - \frac{4k}{m}} \right] \quad (42)$$

On définit  $\omega$ , la pulsation naturelle en  $\text{rad.s}^{-1}$ ,  $\alpha$  le facteur d'amortissement visqueux tels que :

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (43)$$

$$\alpha = \frac{\eta}{\eta_c} \quad (44)$$

Où  $\eta_c$  est le coefficient d'amortissement critique, défini par l'annulation du discriminant de (42) :

$$\left(\frac{\eta_c}{m}\right)^2 - \frac{4k}{m} = 0 \quad (45)$$

D'où :

$$\eta = 2\alpha m\omega \quad (46)$$

A travers les relations (43), (42) et (46), on peut en déduire :

$$r_{1,2} = -\alpha\omega \pm \omega\sqrt{\alpha^2 - 1} \quad (47)$$

Il apparait donc que le comportement du système est caractérisé par le facteur d'amortissement visqueux  $\alpha$  et la pulsation (ou fréquence)  $\omega$ .

Ainsi ce système est représentatif du comportement viscoélastique d'un matériau : le ressort représente la composante purement élastique, et l'amortisseur la composante visqueuse.

## ANNEXE 2 : ANALYSE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU PEKK 7003 EN ISOTHERME

Afin de vérifier que la mise en œuvre des échantillons, par extrusion ou pressage, ne dégrade pas le polymère PEKK 7003, des analyses ATG ont été réalisées en isotherme à 360 °C (température de mise en œuvre). La Figure 91 présente le thermogramme ATG réalisé sous air sur le PEKK 7003, après une montée à 360 °C en 15 min.

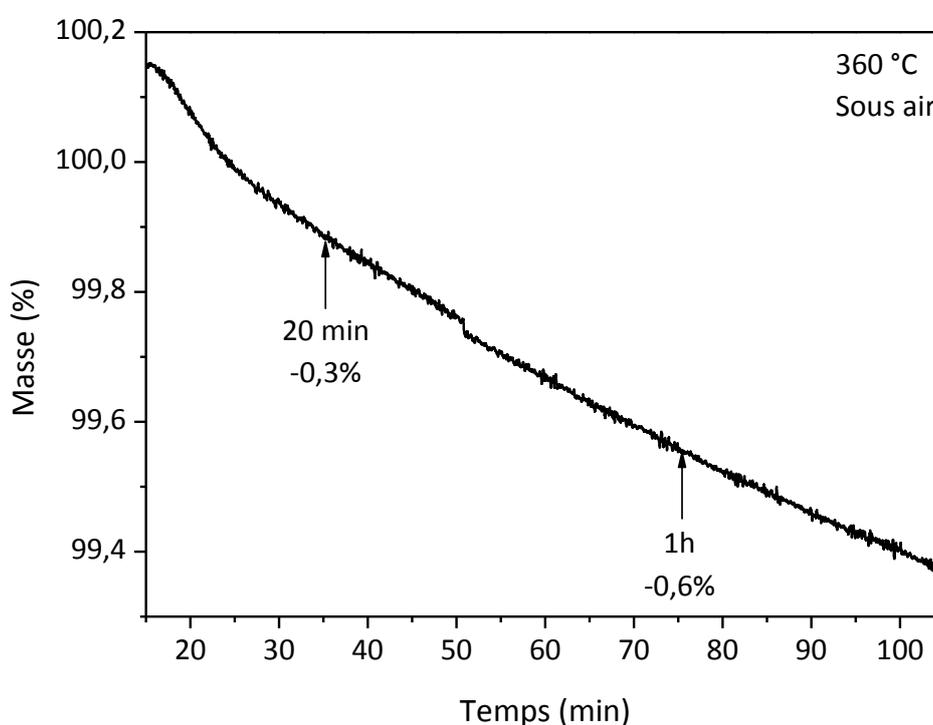


Figure 91. Thermogramme ATG du PEKK 7003 en isotherme à 360 °C, sous air.

La perte de masse du PEKK est de 0,3% après 20 min à 360 °C et 0,6% après 1h de palier. Ainsi, la mise en œuvre des éprouvettes n'entraîne qu'une légère dégradation du polymère, en termes de perte de masse. Des ruptures ou réarrangements de chaînes sont possibles mais non identifiables par analyse ATG car ils n'entraînent pas de perte de masse.



# ANNEXE 3 : IDENTIFICATION DU DOMAINE DE LINEARITE POUR LES ANALYSES AMD

Les thermogrammes des analyses AMD sont réalisés dans le domaine de réponse linéaire du matériau. La déformation et la fréquence (ou pulsation) appliquées sont déterminées à partir de la mesure du couple de torsion en fonction de la déformation (Figure 92) et de la fréquence (Figure 93) pour la matrice PEKK seule.

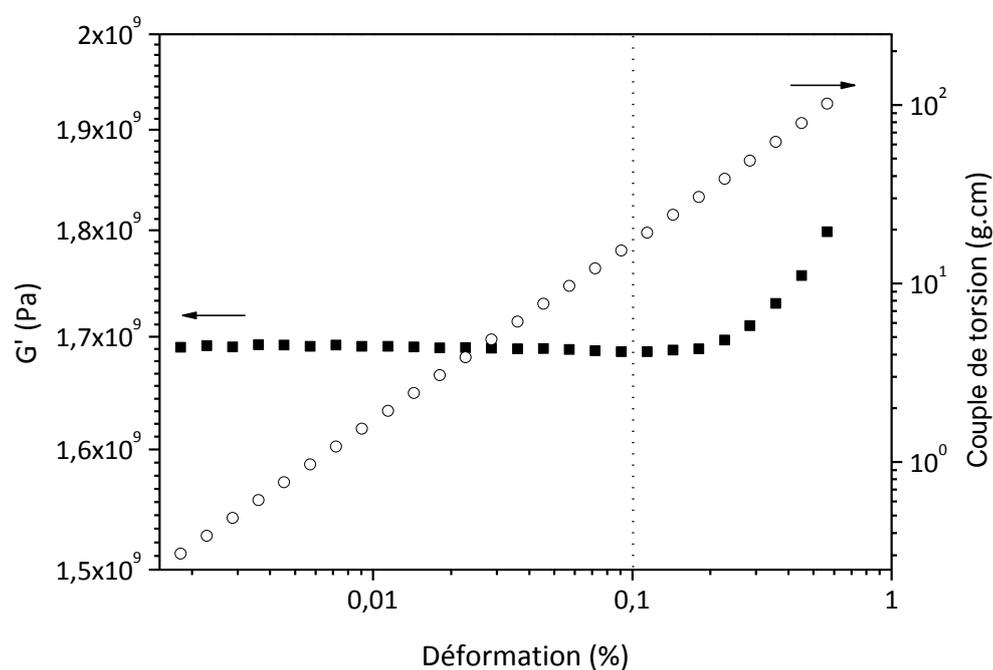


Figure 92. Balayage en déformation.

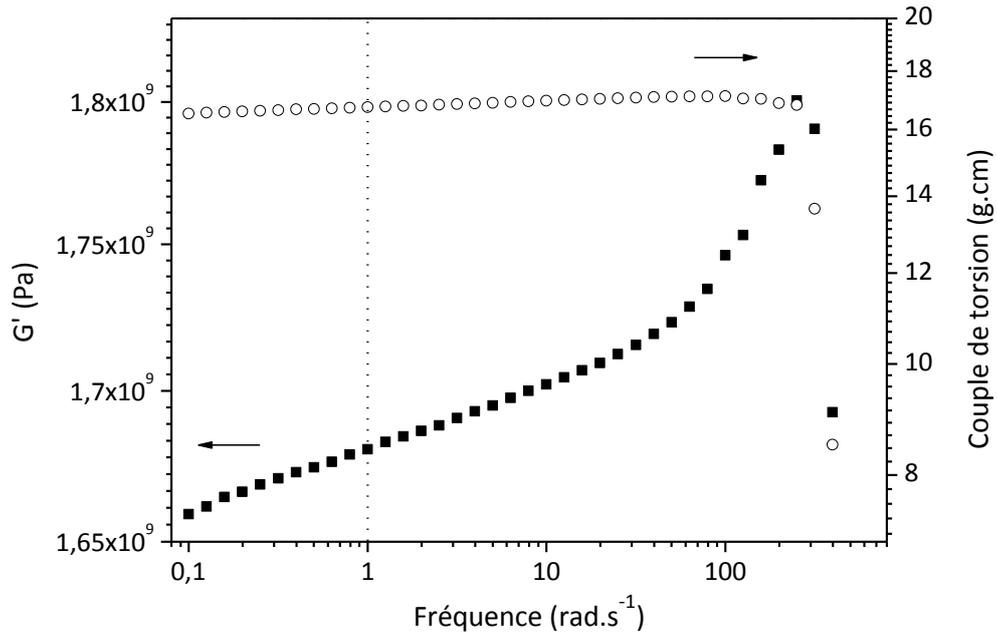


Figure 93. Balayage en fréquence.

La déformation ainsi que la fréquence ont été fixées respectivement à 0,1% et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ . La non-linéarité débute vers 0,2-0,3% de déformation. D'autre part, le balayage en fréquence montre une augmentation du module conservatif  $G'$ . Ces deux observations sont cohérentes avec les observations des boucles d'hystérésis (Chapitre 4).

# ANNEXE 4 : INFLUENCE DE LA CRISTALLISATION FROIDE SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DU PEKK 7003

La Figure 94 présente l'évolution des modules conservatifs  $G'$  et dissipatifs  $G''$ , mesurés par analyse AMD du PEKK 7003, lors du premier et du deuxième balayage en température, juste après la mise en œuvre des échantillons.

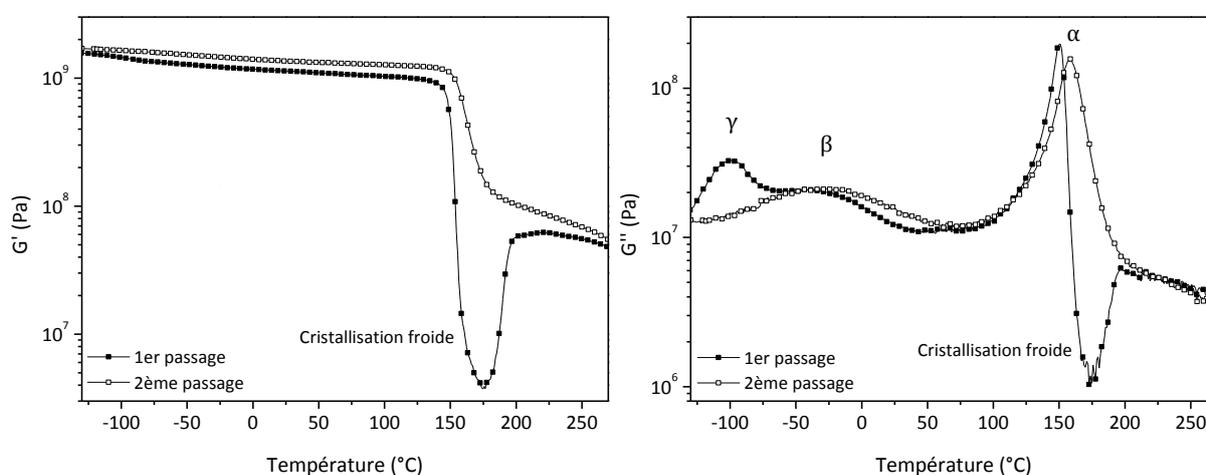


Figure 94. Thermogrammes AMD du PEKK 7003 lors des 1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> balayages en température, suivant une déformation de 0,1% et une pulsation de 1 rad.s<sup>-1</sup>.

Lors du premier balayage en température, un phénomène de cristallisation froide est identifiable, entre 150 °C et 200 °C, par la chute des modules  $G'$  et  $G''$ . Les modes de relaxation mécanique,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ , décrit au Chapitre 2, sont présents.

Lors du deuxième passage, la cristallisation froide n'est plus présente, ce qui signifie que la phase cristalline du PEKK est complètement cristallisée. Le module  $G'$  augmente légèrement du fait de la création des cristallites, qui agissent comme des nœuds topologiques. Le premier passage a également pour effet de sécher l'échantillon. Ainsi, le mode  $\gamma$ , lié aux interactions entre les fonctions cétone et les molécules d'eau, n'est plus présent au deuxième passage.

Afin de limiter l'influence de la cristallinité sur les propriétés mécaniques du polymère, un recuit systématique des échantillons est effectué à 250 °C (température de cristallisation mesurée en analyse ACD) pendant 30 min.



# ANNEXE 5 : EVOLUTION DES BOUCLES D'HYSTERESIS EN FONCTION DU NOMBRE DE CYCLES

Lors de la détermination des boucles d'hystérésis, plusieurs périodes de déformation sont tracées afin de s'assurer que la mesure est stabilisée. La Figure 95 représente les 10 premiers cycles de déformation du PEKK 7003 à 162 °C pour une pulsation de 1 rad.s<sup>-1</sup>.

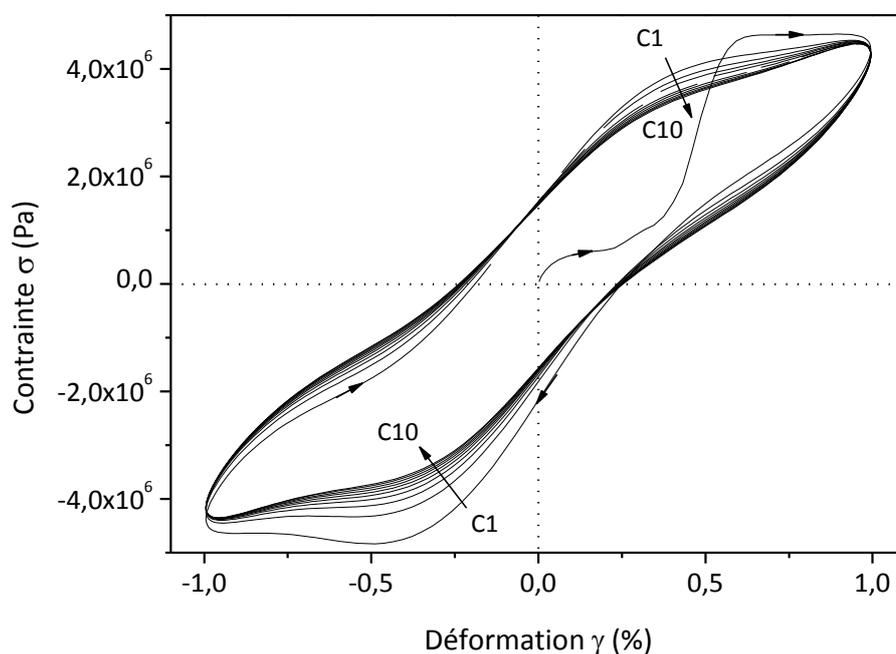


Figure 95. 10 premières boucles d'hystérésis du PEKK 7003 à 162 °C.

Après quelques cycles la boucle se stabilise.

La Figure 96 met en évidence l'évolution de l'aire des boucles d'hystérésis en fonction du nombre de cycles, pour le PEKK à 25 °C et 162 °C. Le premier cycle n'est pas représenté car il correspond à la mise en position de l'appareil.

L'aire diminue de manière importante au cours des six premiers cycles, puis se stabilise. Cette diminution peut être attribuée à la stabilisation de l'appareil et de la température. Le 10<sup>ème</sup> cycle a été retenu pour toutes les mesures d'aire des boucles d'hystérésis.

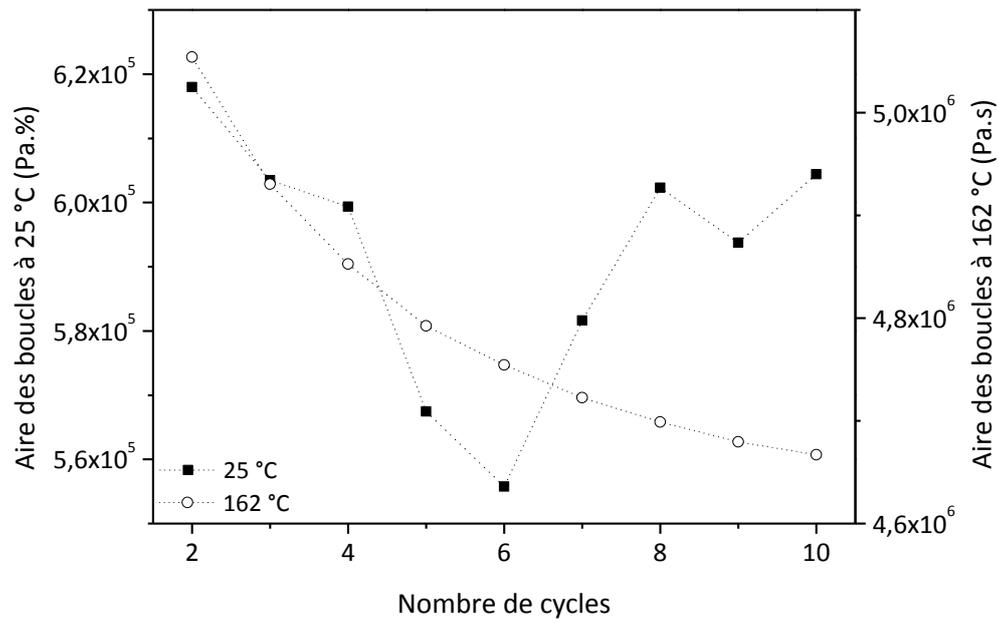


Figure 96. Evolution de l'aire des boucles d'hystérésis du PEKK à 25 °C et 162 °C, en fonction du nombre de cycles.

# ANNEXE 6 : MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE DU NaNbO<sub>3</sub>

---

---

La masse volumique du NaNbO<sub>3</sub> a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à eau présentant un volume de  $5,0483 \pm 0,0100 \text{ cm}^3$ . Cinq mesures ont été effectuées avec en moyenne 0,25g de NaNbO<sub>3</sub> par mesure.

La masse volumique  $\rho_{NaNbO_3}$  est calculée suivant l'équation suivante :

$$\rho_{NaNbO_3} = \frac{M3 - M1}{(M2 - M1) - (M4 - M3)} \times d_{eau} \quad (48)$$

Avec :

- M1 : la masse de la fiole sèche
- M2 : la masse de la fiole remplie d'eau
- M3 : La masse de la fiole sèche et de l'échantillon
- M4 : la masse de la fiole remplie d'eau, avec l'échantillon
- $d_{eau}$  : la densité de l'eau

La masse volumique du NaNbO<sub>3</sub> est de  $4,4 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette valeur a été retenue pour le calcul des masses de chaque nanocomposite.



## ANNEXE 7 : IDENTIFICATION DU $\text{NaNbO}_3$ SUR LES CLICHES MEB PAR ANALYSE EDX

L'analyse EDX (« *Energy Dispersive X-ray* » en anglais) permet de réaliser une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'échantillon, à travers la détection des photons X, dont l'énergie (en eV) dépend de l'élément duquel il est émis. C'est une analyse à la fois quantitative et locale.

La Figure 97 met en évidence l'analyse EDX de la particule identifiée sur le cliché MEB d'une cryofracture de PEKK, chargé à 5%v en  $\text{NaNbO}_3$ .

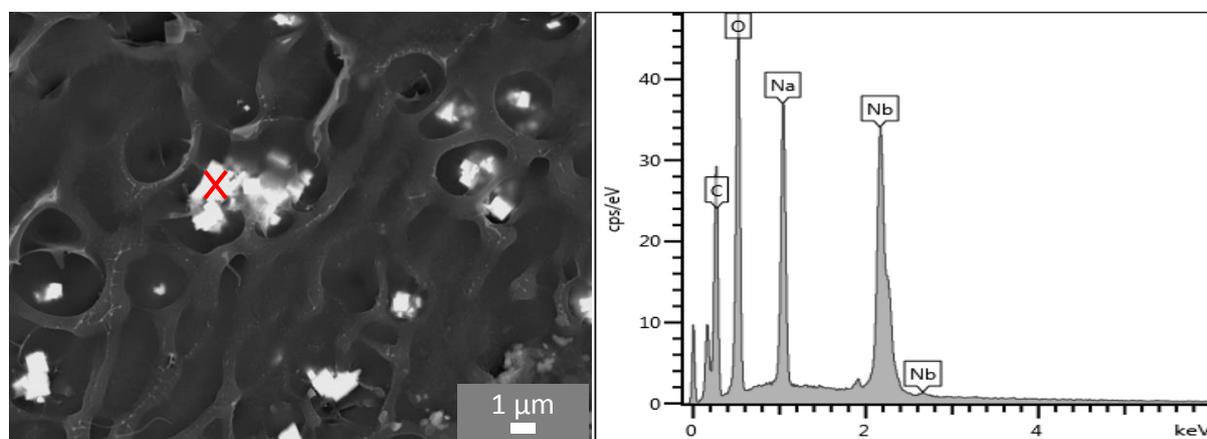


Figure 97. Microanalyse EDX de la particule identifiée sur le cliché MEB de gauche (cryofracture d'un nanocomposite PEKK/5%v  $\text{NaNbO}_3$ ).

L'énergie caractéristique des photons permet d'attribuer les différentes raies à un élément chimique. Ainsi sont détectés le carbone, l'oxygène, le sodium et le niobate. La particule analysée est donc effectivement du niobate de sodium,  $\text{NaNbO}_3$ . Le carbone, toujours présent, est relié au scotch carbone utilisé pour fixer l'échantillon sur le plot d'observation MEB.



# ANNEXE 8 : INFLUENCE DE LA FRACTION VOLUMIQUE DE $\text{NaNbO}_3$ SUR LE MODULE DISSIPATIF $G''$ (MODES $\gamma$ ET $\beta$ )

La Figure 98 présente l'évolution de la partie dissipative du module de cisaillement  $G''$ , réalisée par analyse AMD, à 0,1% de déformation et  $1 \text{ rad.s}^{-1}$ .

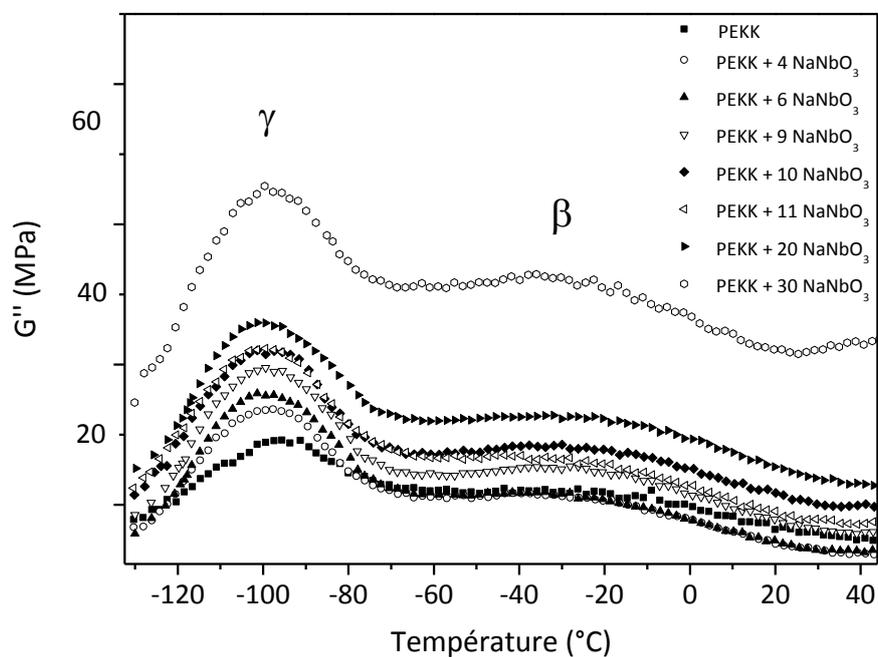


Figure 98. Evolution à basse température du module dissipatif  $G''$  du PEKK et des nanocomposites PEKK/ $\text{NaNbO}_3$ , en fonction de la température pour différentes fractions volumiques de  $\text{NaNbO}_3$ .

La valeur du module  $G''$ , au niveau des modes de relaxation  $\beta$  et  $\gamma$ , augmente avec la fraction volumique de  $\text{NaNbO}_3$ , de la même manière que pour le mode  $\alpha$  (cf. Chapitre 3-1.3).



# ANNEXE 9 : DETERMINATION DE L'ECART TYPE SUR LA MESURE DE LA FREQUENCE DE RESONANCE EN ESSAIS VIBRATOIRE

Après polarisation des éprouvettes, la fréquence de résonance diminue. Afin de déterminer si cette diminution est significative, l'écart type sur la mesure de la fréquence de résonance a été mesuré. Une éprouvette, constituée du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR visco-contraint entre deux plis UD (configuration symétrique), a donc été montée puis démontée des mors du pot vibrant, à trois reprises. La FRF a été tracée pour le 1<sup>er</sup> mode de résonance en flexion, à une accélération de 0,25g (Figure 99).

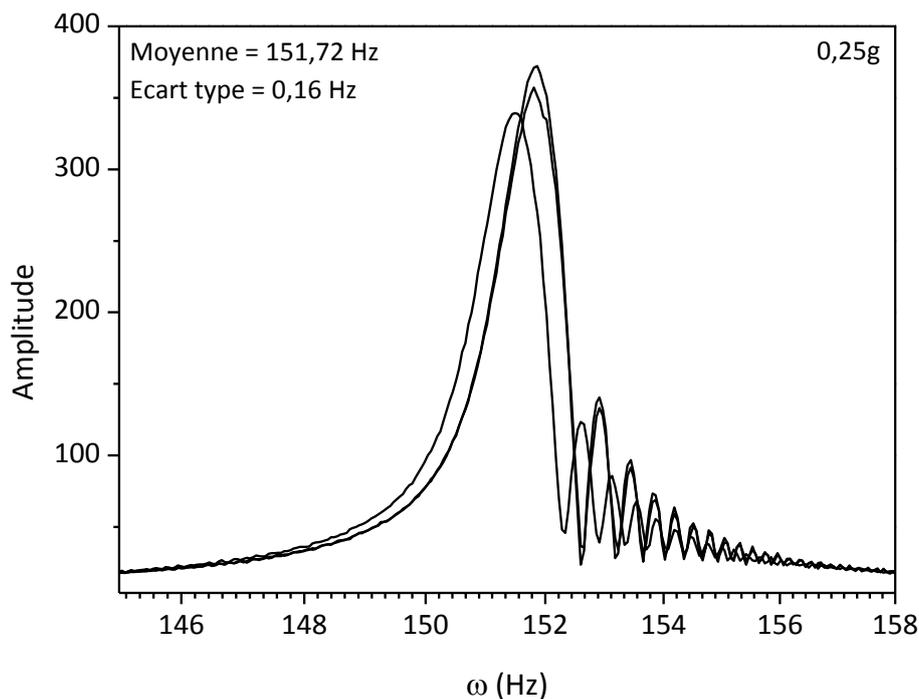


Figure 99. Influence du montage sur la mesure de la fréquence de résonance d'une éprouvette en configuration symétrique.

La fréquence de résonance est mesurée à  $151,72 \pm 0,16$  Hz. L'incertitude sur la mesure étant très faible, l'influence du montage ne semble pas être significative au regard des diminutions de fréquence observées après polarisation.



# ANNEXE 10 : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE POLARISATION SUR LA REPONSE DYNAMIQUE DU MATERIAU

La fréquence de résonance dépend à la fois de la raideur et de la masse de l'éprouvette. Les analyses étant réalisées avant puis après polarisation, la masse est considérée comme invariante. Afin de vérifier que la température appliquée lors de la polarisation ( $190\text{ °C} > T_g$ ) n'influence pas la raideur de l'éprouvette, une simulation du cycle de température, dans les mêmes conditions que pour la polarisation, mais sans champ électrique, a été réalisée. La Figure 100 correspond à la FRF du premier mode de résonance d'une éprouvette constituée du nanocomposite PEKK/30%v NaNbO<sub>3</sub>/0,01%v GR, visco-contraint entre deux plis UD (configuration symétrique), avant et après simulation du cycle thermique de polarisation.

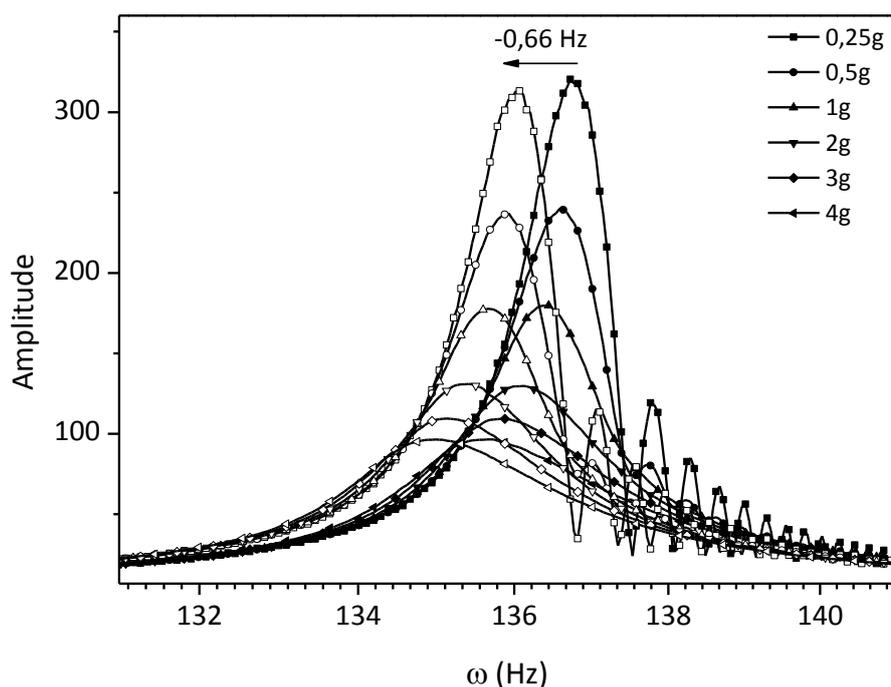


Figure 100. FRF du 1<sup>er</sup> mode de résonance d'une éprouvette en configuration symétrique, avant et après simulation du cycle thermique de polarisation.

La diminution de fréquence observée est de  $0,66 \pm 0,16$  Hz, ce qui est bien inférieur à la diminution enregistrée pour une éprouvette dans la même configuration après polarisation (1,7 Hz). On note également que l'amplitude du mode n'est pas diminuée au deuxième

passage, alors que la même configuration avait enregistré une diminution d'amplitude de 9,3% après l'application du champ électrique de polarisation (Figure 77).



**AUTEUR :** Camille BESSAGUET

**TITRE :** Composite hybride à matrice polymère PEKK / Niobate de sodium / graphène ou noir de carbone, pour un amortissement vibratoire passif par transduction-dissipation locale, à finalité aéronautique et spatiale

---

**RESUME :**

L'objectif de ce travail était d'améliorer l'amortissement d'un composite thermoplastique haute performance à matrice poly(éther cétone cétone) (PEKK). Pour cela, le concept d'amortissement vibratoire passif à base de particules piézoélectriques (niobate de sodium,  $\text{NaNbO}_3$ ) et de particules conductrices (graphène et noir de carbone) a été étudié. Les particules piézoélectriques assurent la transduction mécanique-électrique de la vibration. Les particules conductrices dissipent par effet Joule les charges électriques générées par les particules piézoélectriques au sein de la matrice polymère. La présence de ces deux types de particules favorise la dissipation de l'énergie mécanique par le phénomène de transduction-dissipation local. Ce film amortissant a ensuite été visco-contraint entre des plis composites. Les différentes contributions à la dissipation d'énergie ont été identifiées : la viscoélasticité du polymère, le *stick-slip* à l'interface particules/matrice, le cisaillement induit par les fibres de carbone et la transduction-dissipation locale. Ce dernier phénomène a été mis en évidence de manière significative à travers l'étude du comportement mécanique et de la réponse dynamique des empilements composites. Après l'étape de polarisation, l'aire sous le module de cisaillement dissipatif  $G''$  du mode de relaxation mécanique  $\alpha$  est augmentée de 18%, l'aire des boucles d'hystérésis de 16% à 34% et les amplitudes des modes de résonance sont diminuées, jusqu'à 54% pour le 2<sup>ème</sup> mode.

---

**ABSTRACT:**

The aim of this work was to increase the damping in a high performance thermoplastic composite with the poly(ether ketone ketone) (PEKK) as polymer matrix. The passive vibration damping concept based on piezoelectric particles (sodium niobate,  $\text{NaNbO}_3$ ) and conductive particles (graphene and carbon black) was studied. Piezoelectric particles ensure the mechanic-electric transduction of the vibration. Conductive particles dissipate by Joule effect the electric charges generated by the piezoelectric particles within the polymer matrix. Presence of these two kinds of particles improves the dissipation of the mechanical energy by the local transduction-dissipation phenomena. This damping film was visco-constrained between composites plies. The different contributions of energy dissipation have been identified: the polymer viscoelasticity, the stick-slip at the particle/matrix interface, the shear induced by carbon fibers and the local transduction-dissipation. The latter phenomena has been demonstrated significantly through the study of mechanical behavior and dynamic response of the laminate composites. After the polarization step, the area under the dissipative shear modulus  $G''$  of the mechanical relaxation mode  $\alpha$  is increased by 18%, the hysteresis loop area from 16% to 34% and resonance mode amplitudes are decreased, up to 54% for the 2<sup>nd</sup> mode.