

## « Nanocomposites, composites à matrices nanochargées : conditions de mise en œuvre et propriétés.

### *Nanocomposites, nanofilled matrices composites: manufacturing conditions and properties*

Philippe OLIVIER<sup>1</sup>, Gilles DUSSERRE<sup>2</sup>, Philippe MARGUERES<sup>1</sup>, Philippe DEMONT<sup>3</sup>

1 : ICA, UMR 5312  
Université de Toulouse, CNRS, UPS, IMT Mines Albi  
Espace Clément Ader, 3 Rue Caroline Aigle, F- 31400 Toulouse  
e-mail : philippe.olivier@iut-tlse3.fr et troisieme@yyy.fr

2 : ICA, UMR 5312  
Université de Toulouse, CNRS, IMT Mines Albi  
Campus Jarlard, F- 81000 Albi CT  
e-mail : [quentin.govignon@mines-albi.fr](mailto:quentin.govignon@mines-albi.fr)

3 : CIRIMAT, UMR  
Université de Toulouse, CNRS, UPS  
Bât. 3R1-B2, 118 Route de Narbonne  
31068 Toulouse CEDEX 09  
e-mail : [eric.dantras@univ-tlse3.fr](mailto:eric.dantras@univ-tlse3.fr)

### Résumé

Depuis le milieu des années 1990, équipes de recherche académique et industrielles se sont intéressées au dopage des matrices polymère essentiellement thermodurcissables dans un premier temps, puis plus récemment avec l'énorme regain d'intérêt dont elles font l'objet au dopage des matrices thermoplastiques. Les travaux conduits à l'ICA sur ces matrices dopées et leurs composites (renforcés par des fibres longues) ont porté sur les deux types de matrices. Dans toutes nos études, nous avons essayé – comme cela sera exposé dans cet article – de penser au dopage des matrices tout en gardant en ligne de mire la production de composites et en travaillant sur le lien entre les dopants, les propriétés (souvent physiques) et les conditions de mise en œuvre. Nous allons donc construire ici une synthèse de nos travaux dans le domaine depuis une quinzaine d'années.

### Abstract

Since the mid 1990's doping initially thermosetting (TS) and more recently thermoplastic (TP) matrices has received a great interest from academic researchers and industries. As regards high performances thermoplastic matrix composites it should be mentioned that after something like a 10 years break, there has been a revival of interest and a growth in research activities. The work performed at ICA (Toulouse) upon polymeric matrices doped with fillers and upon their composites (long fibres reinforcements) was devoted to the two kind of polymers (TS and TP). As presented in this paper, in all our studies doping the matrices was thought keeping in mind the composite manufacturing basic requirements. The links between the doping particles (i.e. fillers), the material properties and manufacturing conditions were analysed. This paper constitutes a synthesis of our research work in that field carried out for something around fifteen years.

**Mots Clés :** carbon nanotubes, nanocharges, matrices polymères, mise en œuvre, propriétés

**Keywords :** carbon nanotubes, nanofillers, polymer matrices, manufacturing, properties

## 1. Introduction

### 1.1 Les motivations du dopage des matrices polymères

Le « deux en un », voire le « trois en un » est cette politique – qui au demeurant est un formidable moteur de la recherche – qui consiste à vouloir conférer aux matériaux composites de nouvelles

propriétés physiques telle que conductivités électrique et thermique pour les amener à plus de similitude avec les métaux et leurs alliages qui sont généralement de bons conducteurs électrique et thermiques. En effet, de nombreuses pièces structurales ou non avec des secteurs industriels divers (dont aéronautique et espace) doivent, au-delà de fonctions de tenue mécanique et de résistance à l'environnement (cela représente le « un ») être en mesure de conduire des courants électriques (le « deux ») et de la chaleur (le « trois en un ». Comme chacun le sait, les polymères thermodurissables comme thermoplastiques qui sont employés comme matrices dans les composites sont par nature isolants thermiques et électriques. On ne peut pas ignorer que quelques rares polymères sont intrinsèquement conducteurs électriques comme par exemple le Polypyrrole que nous avons étudié au laboratoire il y a aujourd'hui plus de 15 ans dans un objectif de dopage pour accroître la conductivité électrique d'un système époxy pour le RTM [1]. Toutefois, avec l'arrivée de nanocharges telles que les nanotubes de carbone (NTC), les solutions recherchées pour sortir les matrices polymères des isolants et les amener vers plus de conductivité s'est rapidement orientée vers ces types de charges dès le début des années 2000 et plus récemment vers le Graphene.

Pour convaincre le lecteur de l'intérêt du dopage des matrices polymères dans les cas où les composites doivent faire face à des courants électriques par exemple, nous avons reporté sur la figure 1, les résultats d'une expérience d'injection d'un courant électrique alternatif (400 Hz) dans une plaque composite carbone époxy (type T700/M21)  $[0^\circ_s]$  perpendiculairement aux fibres de carbone. Dans ce cas, les zones de matrice interfibres sont autant de points de résistance à l'écoulement du courant qui vont très vite s'échauffer au point d'entraîner la dégradation de la matrice. En effet, on pourra noter sur la figure 1 le relevé des températures de surface mesurées par thermographie infrarouge et atteintes après 3 minutes d'exposition à un courant de 9A.

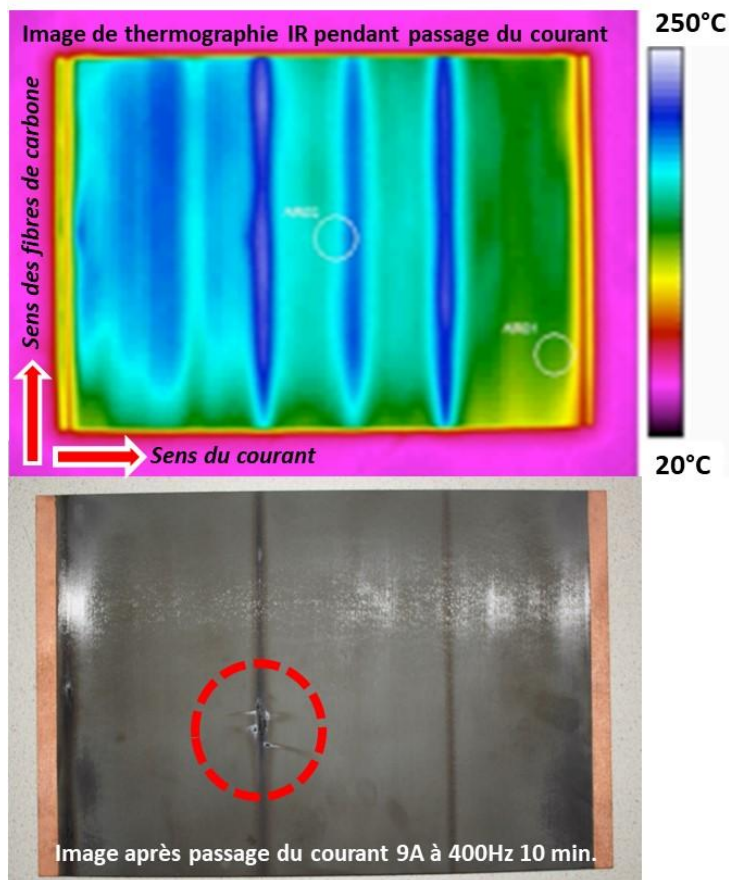


Fig. 1. Echauffement et endommagement d'un stratifié  $[0^\circ_s]$  par passage de courant alternatif de 9A (400 Hz) introduit perpendiculairement aux fibres de carbone.

## 1.2 Travaux synthétisés dans cet article

Dans cet article, nous allons synthétiser les travaux menés à l'ICA en partenariat avec différents laboratoires dans le but de doper des matrices époxy, mais aussi PEEK et plus récemment PAEK tout en prenant en compte les contraintes des procédés de mise en œuvre pour la production de composites. Cet article est organisé en fonction des types de matrices et des procédés. Les propriétés obtenues sont présentées en soulignant l'influence des procédés. Ces travaux se sont déroulés dans le cadre de différentes thèses (cf. liste des références) et dans le cadre de différents projets en partenariats industriels.

## 2. Conductivités et conceptions dans les composites à matrice polymère : ordres de grandeur

### 2.1 Conductivité électrique

Avant de parler des dopants et des méthodes de dispersion puis d'y associer les méthodes de mise en œuvre des composites, nous souhaitons exposer brièvement les propriétés de conductivité électrique et les parcours de courant dans les stratifiés unidirectionnels à fibres de carbone. Pour fixer les idées, la figure 2 donne les niveaux de conductivité électrique ( $\sigma$  en  $S.m^{-1}$ ) d'un stratifié unidirectionnel en fonction de l'orientation du stratifié dans le circuit électrique.

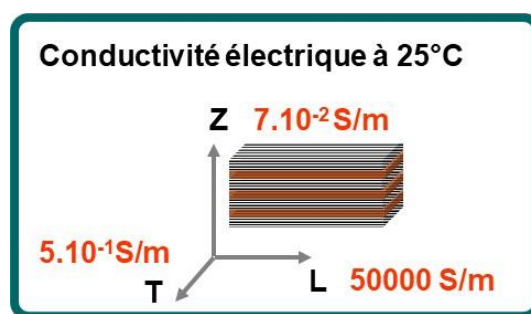


Fig. 2 Niveaux de conductivité électrique (en  $S.m^{-1}$ ) d'un stratifié unidirectionnel carbone/époxy [ $0^\circ_s$ ] avec  $V_f = 60\%$  (produit par RTM). Mesures sous courant continu à température ambiante [1].

On constate un niveau de conductivité non négligeable dans le sens L des fibres :  $5.10^4 S.m^{-1}$  contre  $17,5.10^6 S.m^{-1}$  pour un alliage d'aluminium 2024 par exemple. Par contre, les conductivités dans les directions E (épaisseur et  $\perp$  au plan de stratification) et T pour le sens perpendiculaire aux fibres et parallèle au plan de stratification sont nettement plus faibles [2]. C'est donc sur la microstructure dans ces directions que l'on doit apporter une amélioration de la conductivité électrique. Pour mémoire, à l'ambiante la conductivité électrique axiale moyenne d'une fibre de carbone (PAN) se situe entre  $6$  et  $8.10^4 S.m^{-1}$ , tandis que celle d'une matrice époxy (en courant continu) est d'environ  $10^{-12} S.m^{-1}$  et  $10^{-14} S.m^{-1}$  pour les polymères thermoplastiques de la famille PEEK.

### 2.2 Conductivité thermique

Comme nous venons de le présenter pour la conductivité électrique nous avons conduit des analyses similaires du point de vue thermique pour déterminer par des méthodes sans contact les coefficients de conductivité thermique de stratifiés carbone/époxy unidirectionnel. Pour les renforts il s'agit de fibres de type PAN dont les conductivités axiale (axe fibres) et radiale ( $\perp$  axe fibres) sont plus basses que celle présentées par des fibres de type PITCH. Pour mémoire les coefficients de conductivité thermique (notés  $k$ ) des époxy et PAEK (ou polymères similaires) varient entre  $0,2$  et  $0,25 W.m^{-1}.K^{-1}$ . Pour les fibres de carbone de type PAN (T300 par exemple), les coefficients de

conductivité thermique sont de l'ordre de :  $k_{//} = 10 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $k_{\perp} = 1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Pour mémoire le coefficient de conductivité thermique d'un aluminium type 2024 est de l'ordre de  $300 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

$k_{//} (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$k_t (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$k_z (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})$
8	1	0,6

Tab. 1. Valeurs typiques des coefficients de conductivité thermique d'un composite U.D.  $[0^{\circ}_{18}]$  fibres de carbone (PAN) et matrice thermoplastique (PAEK).  $V_f = 60\%$ .

Le Tableau 1 donne les niveaux des coefficients de conductivité thermique pour un composite  $[0^{\circ}_{18}]$  fibres de carbone/matrice PAEK. La constatation est identique à celle faite à propos de la conductivité électrique ce sont les directions t et z (pour épaisseur) qui monopolisent les recherches en termes d'augmentation de la conductivité.

### 3. Influence du procédé sur la conductivité électrique de nanocomposites

Nous allons illustrer nos travaux avec deux exemples (respectivement sur une matrice TP et sur une matrice TD) de liens entre les procédés de fabrication et les propriétés obtenues pour des matrices nanochargées (ou des nanocomposites) et des composites à matrice nanochargée.

#### 3.1 Conductivité électrique matrice PEEK / NTC

Dans cette partie, nous exposons les travaux réalisés dans le cadre du projet INMAT avec de multiples partenariats académiques et industriels [3]. L'objectif était l'amélioration de la conductivité électrique transverse (à travers l'épaisseur) de stratifiés fibres de carbone / matrice PEEK. La première étape du projet a porté sur le dopage de la matrice PEEK et les voies de production de cette matrice dans le but de l'utiliser donc dans des stratifiés. Comme le montre la Figure 3, des nanotubes de carbone industriels multiparois (ARKEMA) reçus sous forme pulvérulente, sont mélangés en environnement confiné avec des granulés de PEEK (EVONIK) afin de produire des granulés.

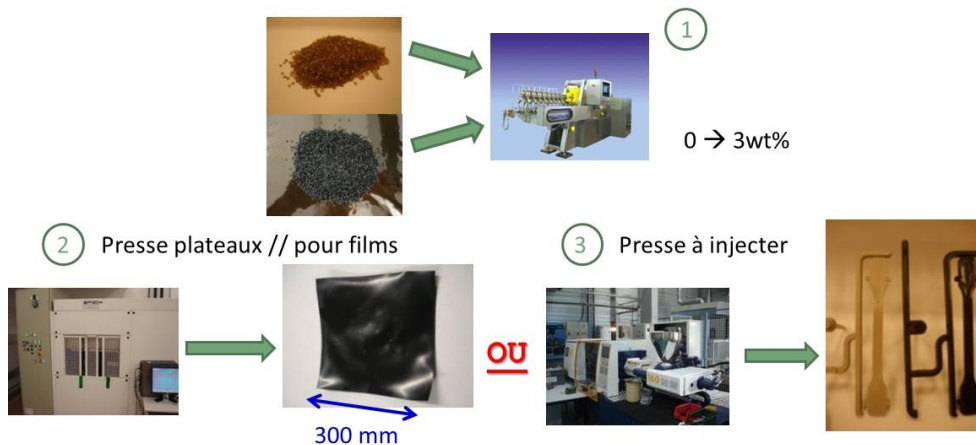


Fig. 3. Solutions de production de matrice PEEK dopée par NTC multiparois industriels (taux massiques entre 0 et 3% de NTC). ① NTC sous forme pulvérulente et granulés de PEEK production de granulés PEEK/NTC en extrudeuse. ② production de plaques par compression ou ③ injection des granulés pour production d'éprouvettes [3].

Sur la base des granulés, 2 types de pièces sont produites à savoir des films (épaisseur environ 0,25 mm) par compression des granulés sur une presse à plateaux // et des plaques et éprouvettes d'essais mécanique produites par injection dans un moule soit à l'IPREM, soit à l'ICA. Les matrices PEEK ainsi produites contiennent entre 0 et 5% de NTC en masse (noté wt%) avec une limitation 3wt% pour la production sur presses à injecter du fait de l'accroissement de viscosité du PEEK chargé devant incompatible avec les capacités des presses au-delà de 3wt%.

A l'issue des étapes de production, les conductivités électriques sont mesurées par spectroscopie diélectrique à température ambiante en fonction de la fréquence du courant entre  $10^{-2}$  et  $10^6$  Hz. Les résultats obtenus sont comparés sur la Figure 4. Pour indication, un matériau conducteur présente une conductivité  $\sigma$  ( $S.m^{-1}$ ) indépendante de la fréquence. Au-delà du fort accroissement de conductivité  $\sigma$  obtenu grâce au dopage de la matrice PEEK par les NTC qui passe de  $10^{-14}$  à  $3.10^{-3}$   $S.m^{-1}$ , on constate que les deux méthodes de production apportent des résultats différents. En effet, les plaques produites sur la presse à plateaux chauffants deviennent conductrices dès 1wt% de NTC, alors que sur celles injectées il faut 3wt% de NTC pour avoir un comportement similaire. On constate donc là un effet du procédé de production sur la distribution des NTC dans la matrice qui se manifeste très clairement sur la conductivité.

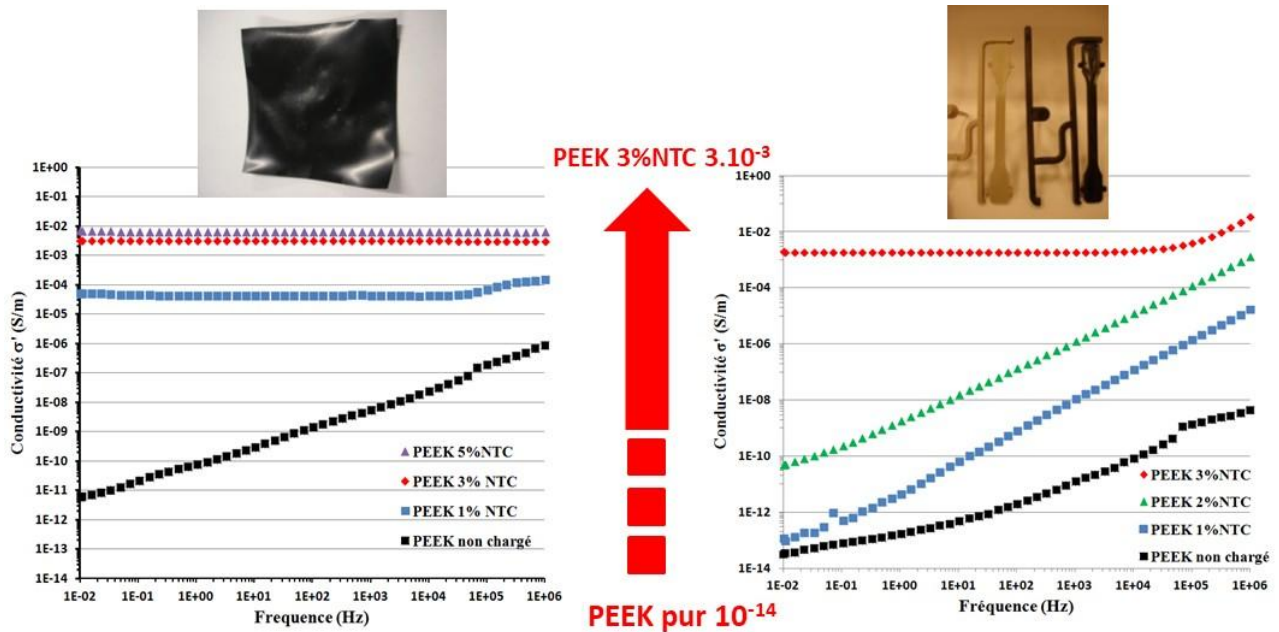


Fig. 4. Evolution de la conductivité électrique des matrices PEEK chargées de NTC multiparois pour des matériaux obtenus par compression de granulés ou par injection sur presse [3]. Les mesures se font à travers l'épaisseur des échantillons.

### 3.2 Conductivité électrique matrice époxy / NTC pour procédés par voie liquide

Toujours à propos du procédé de mise en œuvre et de la conductivité électrique  $\sigma$  ( $S.m^{-1}$ ), c'est dans nous avons travaillé avec des NTC académiques double parois [2] ou industriels multiparois (ARKEMA) [3, 4] et des matrices époxy commerciales développées pour les procédés de type LCM. Plusieurs auteurs ont mis en évidence des phénomènes de filtration de NTC par les préformes fibreuses lors de l'infusion ou de l'injection de pièces stratifiées. Une solution mise en œuvre à l'ICA pour contourner ces phénomènes de filtration a consisté à injecter par RTM [2] pli par pli la matrice chargée avec des fractions massiques de de NTC comprises entre 0,1 et 2wt%. Cependant, une telle procédure est relativement longue et donc coûteuse, même si elle peut garantir une bonne distribution des NTC dans le volume de la pièce composite injectée [2].

Pour pallier le problème de filtration des NTC lors de l'injection ou de l'infusion d'une pièce composite à fibres longues, nous avons entrepris d'imprégner avec de la résine chargée de NTC les plis un par un, non pas dans un moule ce qui alourdirait le process, mais simplement avec un spray (pistolet de peinture) permettant de déposer des couches de résine époxy chargée de NTC à 0,75wt% pour obtenir un stratifié  $[0^{\circ}_8]$  avec une fraction volumique de fibres  $V_f = 61\%$ . Afin d'être en mesure d'analyser l'intérêt d'une telle méthode, nous avons mené une étude comparative avec

les mêmes constituants : nappe UD de fibres T700/matrice époxy pour RTM et NTC multiparois commerciaux (ARKEMA). Trois matériaux sont produits : *i*) un composite sans NTC par infusion, *ii*) le même composite toujours sans NTC par spray (on vient projeter de la résine sur chaque pli en contrôlant la masse en temps réel) et *iii*) un composite avec NTC (0,75wt%) par spray. L'idée est d'apporter les particules conductrices aux interfaces entre les plis avec le spray de résine chargée sachant que les NTC seront certainement filtrés c'est-à-dire ne pénétreront pas dans les plis mais seront localisés exactement aux interplis par nature isolants. Le spray (pistolet de peinture) permet de projeter de matrice époxy chargée ou non de NTC sous une pression de 0,2 MPa et à 80°C. Une fois la totalité des 8 plis ainsi imprégnés, le stratifié est cuit en étuve sous vide comme pour celui produit en infusion. Dans ce cas on atteint un  $V_f = 62\%$  (mesuré par dissolution chimique de la matrice) avec un dopage de la matrice en NTC de 0,75wt%. Des échantillons sont extraits des plaques ainsi produites et soumis à des mesures de conductivité électrique. Les résultats obtenus sont regroupés sur la Figure 5 qui donne aussi la conductivité de la résine époxy chargée de NTC. Observons maintenant les conductivités  $\sigma_z$  des différents composites (avec et sans NTC) en fonction de la méthode de production. Par infusion la conductivité sans NTC à travers l'épaisseur est de  $\sigma_z = 0,9 \text{ S.m}^{-1}$ . Quand on change de procédé avec le spray, alors que l'on ne modifie pas la fraction volumique de fibres, on assiste à une baisse de cette même conductivité :  $\sigma_z = 0,6 \text{ S.m}^{-1}$ . Par contre, avec le spray de matrice dopée NTC on arrive à l'accroissement recherché car  $\sigma_z = 1,6 \text{ S.m}^{-1}$ . On a donc entre infusion et spray pour la résine non chargée un effet du process qui se caractérise par une plus grande dispersion des valeurs pour les composites produits au spray de résine.

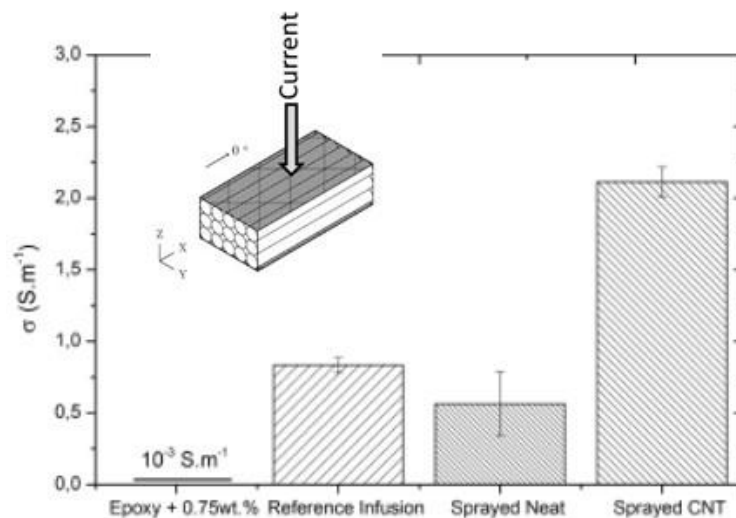


Fig. 5. Conductivité électrique sens Z épaisseur (ou  $\sigma_z$ ) d'un stratifié carbone/époxy [0°] produit en infusion (reference infusion) ou par spray (sprayed neat) ou toujours par spray (sprayed NTC) mais avec 0,75wt% de NTC [4].

### 3.3 Analyse de l'influence des procédés

→ **Matrice PEEK.** Nous venons de constater un net effet des procédés sur les conductivités électriques de matrices chargés de NTC. Pour apporter des éléments de compréhension sur le cas du nanocomposite PEEK/NTC, nous avons analysé la distribution des NTC dans le volume des échantillons. Comme l'illustre la Figure 6. On constate qu'il y a une distribution des NTC non uniforme à travers l'épaisseur des échantillons produits par injection. Cette dernière modifie bien entendu la conductivité électrique, mais aussi comme le montre la Figure 6, les modules élastiques locaux au cœur de la matrice PEEK chargée. Ces modules sont obtenus par nano-indentation. Les points de mesures sont représentés schématiquement sur la figure. La légère évolution du module enregistrée sur

la matrice PEEK non chargée est susceptible d'être attribuée à une évolution du taux de cristallinité dans l'épaisseur. Cependant en présence de NTC, la cristallinité du PEEK évolue très peu et ne saurait donc être responsable de tels changements dans le module élastique [3].

→ **Composite Carbone/Epoxy/(NTC).** Nous nous intéressons à présent aux composites fibres de carbone / matrice époxy chargée ou non de NTC (cf. Fig. 5) et à la compréhension des effets différences entre les effets dopants des NTC suivant le procédé (infusion ou bien spray de matrice). L'origine des différences constatée sur la conductivité électrique des composites à matrice non-chargée se trouve dans les différences de microstructures résultant des 2 procédés : infusion et spray. Une comparaison de microstructures permet d'identifier les raisons qui conduisent le stratifié produit par dépôt de matrice par spray (sans NTC) à une conductivité plus faible que celui produit par infusion. Effectivement même si les Vf% restent proches, le stratifié produit par spray présente plus de zones de matrice non renforcée qui sont autant de zones isolantes (Figure 7). Pour mieux comprendre la circulation du courant dans un stratifié carbone/epoxy, nous avons réalisé une étude comprenant un volet simulation et un volet expérimental. La simulation est basée sur une méthode Discrete Kirshhoff Monte Carlo basée donc sur la loi de Kirshhoff.

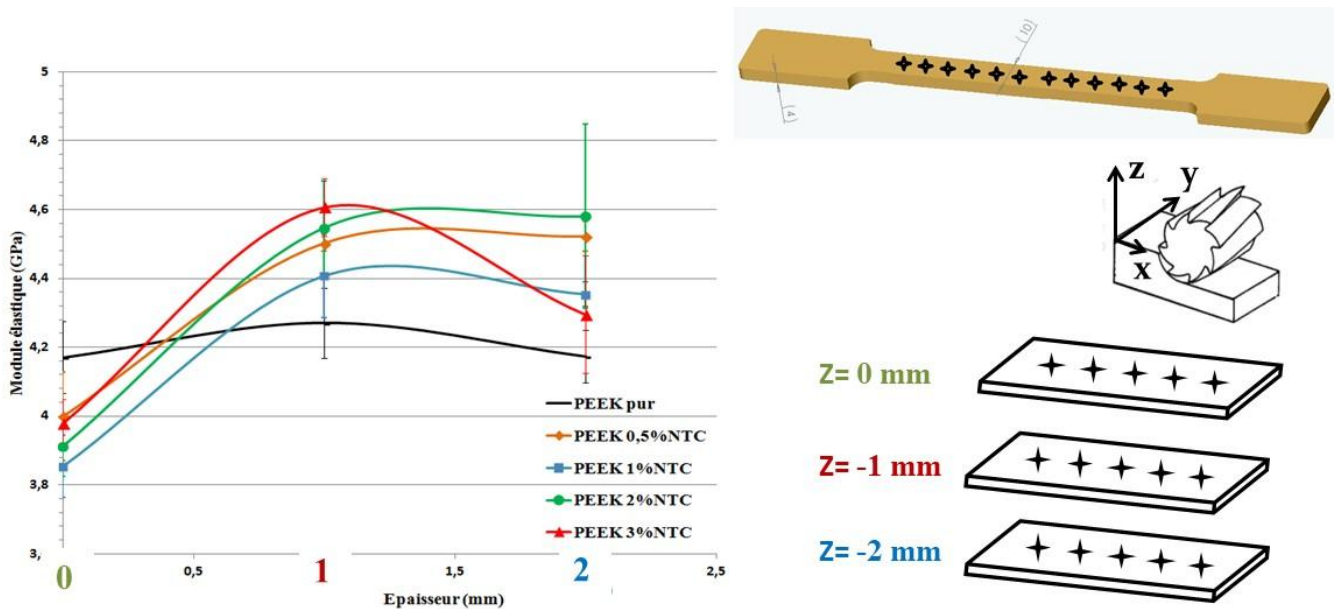


Fig. 6. Analyse de la distribution des NTC à travers l'épaisseur de l'éprouvette de matrice PEEK injectée pour les matrices PEEK/NTC pur et jusqu'à 3% de NTC en masse [3] Les valeurs de Z représentent les épaisseurs de matière enlevées par abrasion (polissage).

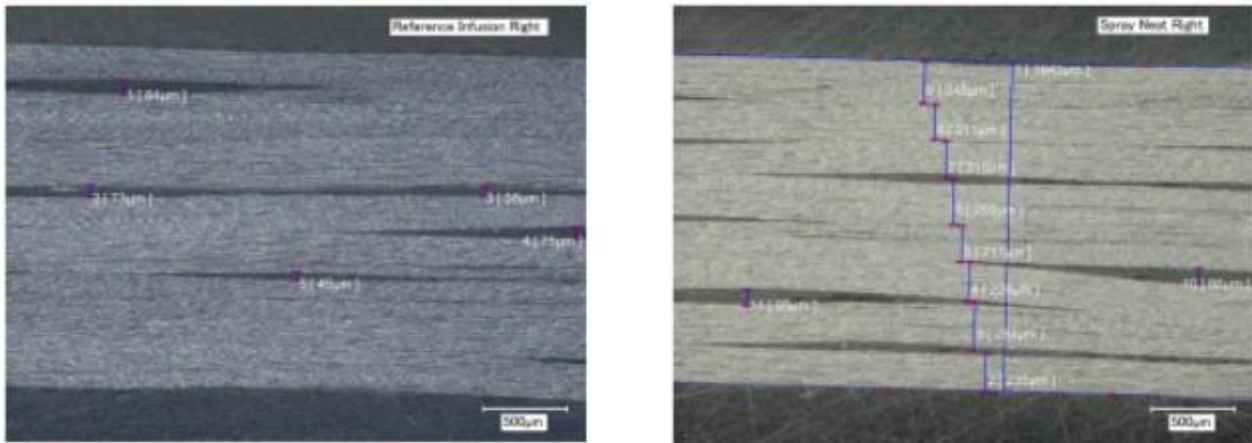


Fig. 7. Microstructures des stratifiés carbone/époxy  $[0^\circ_8]$  produits par infusion ou par spray de résine [4].

Modélisation électrique d'un stratifié carbone/époxy  $[0^\circ_8]$  (sans NTC) et simulation de la circulation du courant à travers l'épaisseur sont représentées sur la Figure 8 [5]. Nous avons utilisé 500 nœuds pour cette simulation. Le lecteur trouvera plus de détails sur cette simulation dans la référence [5]. La partie c) de cette figure montre comment la tension évolue à travers l'épaisseur du stratifié et ce pour 2 localisations possibles des électrodes d'amenée et de sortie du courant. Le rôle des zones interplis est ainsi mis en avant avec la chute de tension entre le pli  $k = 1$  sur lequel le courant arrive et le pli  $k = 8$  qui est le pli inférieur du stratifié. Pour une même  $V_f\%$  si les plis sont plus compacts mais que les zones interplis comportent moins de fibres alors, les résistances de ces zones seront plus élevées ce qui se manifestera par une conductivité plus faible comme nous le constatons entre les 2 procédés d'infusion et de spray pour les stratifiés carbone/époxyx (cf. Figure 5).

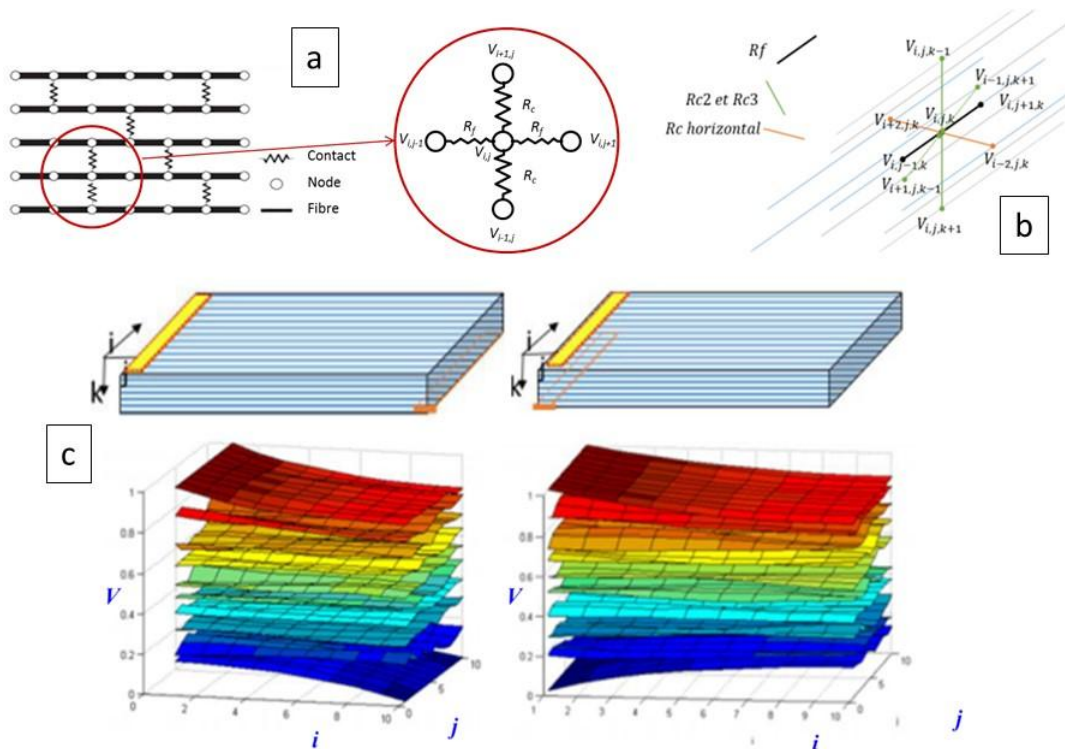




Fig. 8. Modélisation de la circulation de courant dans un stratifié  $[0^\circ_s]$ . a), schématisation 2D avec les contacts entre les fibres de carbone, b) schématisation 3D avec les contacts possibles entre les fibres qui peuvent être horizontaux, verticaux et en diagonale, c) répartition de la tension électrique (V en volts – tension appliquée = 1V) dans l'épaisseur un stratifié  $[0^\circ_s]$  pli par pli en fonction de la position des électrodes d'amenée et de sortie du courant [5].

#### 4. Eléments de conclusion

Dans cet article nous avons essayé de donner un aperçu de nos travaux sur les nanocomposites et les composites à matrice nanochargée en vue de l'amélioration des propriétés de conductivité électrique et thermique. Dans ces travaux nous avons conjugué les paramètres des procédés de fabrication avec les objectifs d'amélioration des propriétés physique et analysé les sources des différences constatées d'un procédé à l'autre ou les éléments clés de la qualité du procédé.

#### Remerciements

Nous remercions l'ensemble des partenaires passés et actuels des différents projets dans lesquels les acteurs de ces travaux de recherche ont évolué entre 2008 et aujourd'hui. En particulier, les anciens doctorants A. EL MAGHRIBI, I. EL SAWI, F. BOYER, J. BOUILLONNEC, L. CHEVALLIER et B. REINE. Nous remercions également les collègues du CIRIMAT, de l'IPREM, du CEA Saclay et du CEMES.

#### Références

- [1] I. El Sawi, P. Olivier, P. Demont and H. Bougherara. Investigation of the effect of double-walled carbon nanotubes on the curing reaction kinetics and shear flow of an epoxy resin. *Journal of applied polymer science*. Vol. 126(1), pp.358-366. 2012
- [2] I. El Sawi, P. Olivier, P. Demont and H. Bougherara. Processing and electrical characterization of a unidirectional CFRP composite filled with double walled carbon nanotubes. *Composites Science and Technology*. Vo. 73, pp. 19-26. 2012
- [3] E. Pavlenko, F. Boyer, P. Puech, P. Olivier, S. King and R. Heenan. Origin of mechanical modifications in poly (ether ether ketone)/carbon nanotube composite. *Journal of Applied Physics*. Vol. 115(234901). 2014
- [4] M. Fogel, P. Parlevliet, P. Olivier and E. Dantras. Manufacturing of conductive structural composites through spraying of CNTs / epoxy dispersions on dry carbon fiber plies. *Composites Part - A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 100, pp. 40-47. 2017
- [5] S. Sassi, P. Marguerès, P. Olivier and R. Begue. Determination of anisotropic geometrical parameters for the electrical characterization of carbon/epoxy composite during oven curing. *Composites Part - A: Applied Science and Manufacturing*. Vol. 80, pp. 204-216. 2016