
Analyse et influence de la dispersion des nanotubes de carbone dans les nanocomposites

Introduction

Au regard de l'étude bibliographique rapportée dans le chapitre précédent, l'état de dispersion apparaît être un paramètre de premier ordre sur l'aptitude au relargage de nanocomposites.

Ce deuxième chapitre décrit l'élaboration des échantillons à matrice polymère chargée de nanotubes de carbone. Les MWNT sont introduits dans trois matrices polymère différentes, deux réseaux époxyde/amine (l'un vitreux et l'autre élastomère à température ambiante) et une matrice thermoplastique polyamide 11 (PA11).

Ce chapitre vise, après description des charges et matrices, à caractériser les états de dispersion des MWNT, générés par les différents protocoles d'élaboration des nanocomposites. Différentes méthodes de caractérisation seront alors appliquées aux nanocomposites afin de quantifier aussi rigoureusement que possible leur état de dispersion durant les différentes phases d'élaboration des nanocomposites. Afin de comprendre l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur le comportement de nanocomposites, il est en effet primordial de bien contrôler celui-ci et de savoir le caractériser de manière qualitative mais aussi quantitative.

Comme cela a pu être constaté, les interactions interfaciales NTC/polymère et NTC/NTC jouent un rôle clé sur l'aptitude des charges à être relarguées. Aussi, ce paramètre sera étudié dans une dernière partie du chapitre sur des nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes. Les caractérisations alors réalisées permettront de se focaliser sur l'influence de la qualité de dispersion. Au moyen de méthodes d'analyse directes et indirectes, il sera alors possible d'évaluer et de comparer l'intensité de ces interactions. L'interprétation de ces essais pourra alors contribuer à une première évaluation de l'aptitude au relargage de ces nanocomposites en fonction de l'état dispersion des nanotubes de carbone au sein des matrices polymères.

2.A

Les nanotubes de carbone multifeuillets

Les nanotubes de carbone étudiés dans ces travaux sont des nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT) de dénomination commerciale Graphistrength® produits par la société Arkema. Ces nanotubes de carbone sont fournis sous forme brute ainsi qu'en pré-dispersion dans des polymères ou pré-polymères (fonction du type de nanocomposite visé).

2.A.1 Nanotubes multifeuillets

Graphistrength®

Les nanotubes Graphistrength® correspondent à des nanotubes de carbone à parois multiples (MWNT). Leur procédé de synthèse est un procédé continu par dépôt physique en phase gazeuse (CCVD : Catalytic Chemical Vapor Deposition). Cette synthèse a lieu dans un réacteur de type lit fluidisé où de l'éthylène est mis en contact avec des particules de catalyseurs (Figure 1). L'éthylène va alors se décomposer au contact de ces particules et se graphitiser sous forme tubulaire à leur surface du catalyseur sous forme de nanotubes MWNT (Figure 2).

La croissance du nanotube s'arrête lorsque la couche de carbone est telle que l'éthylène ne peut plus entrer en contact avec le catalyseur.

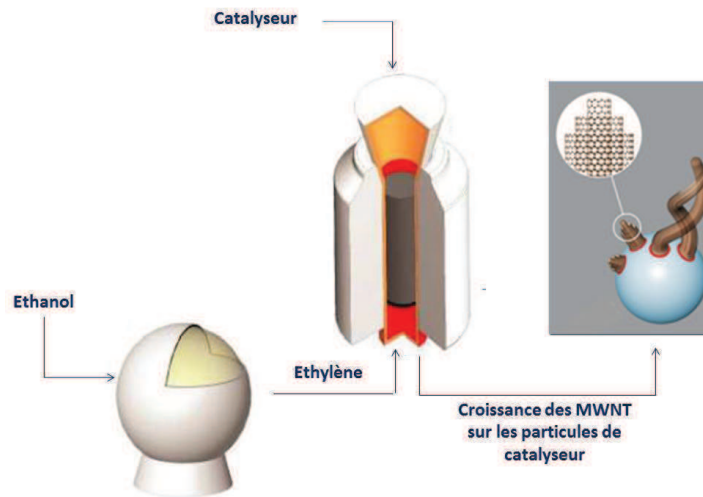


Figure 1 – Schématisation de la production des MWNT par CCVD au sein d'un réacteur

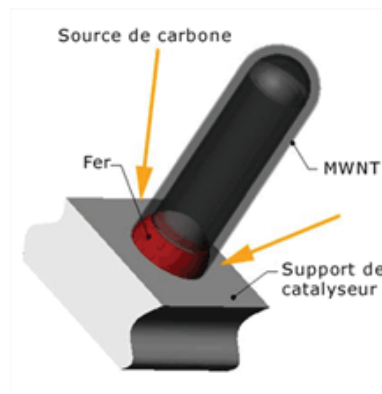


Figure 2 – Croissance des MWNT Graphistrength® sur les particules de catalyseur [203]

En raison de leur procédé de production, les MWNT se trouvent sous la forme d'une poudre noire au sein de laquelle les nanotubes sont agglomérés, en pelotes de quelques centaines de micromètres de diamètre (Figures 3 et 4).

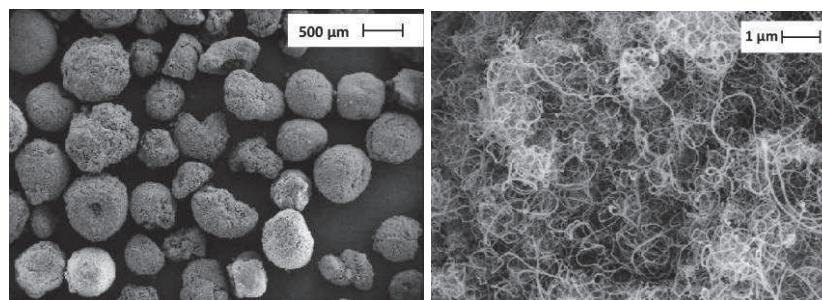


Figure 3 – Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) de pelotes micrométriques de MWNT agglomérés [203]

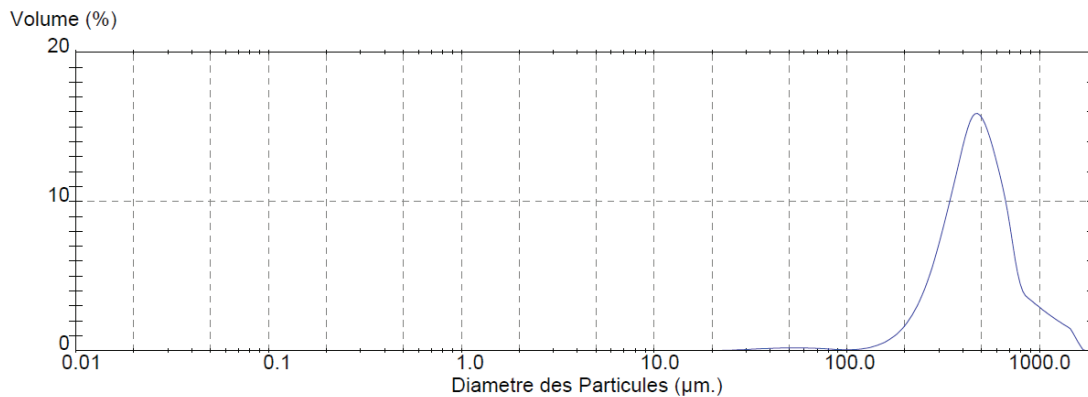


Figure 4 – Distribution granulométrique des MWNT Graphistrength® sous forme de poudre, déterminée par Mastersizer S (lot 10042, données Arkema)

Tous les MWNT de la gamme Graphistrength® sont des nanotubes de carbone non fonctionnalisés. La pureté de ces nanotubes est de plus de 90 % en masse. Ces MWNT présentent un diamètre extérieur moyen de 12 nm et un diamètre intérieur moyen de 5 nm. La densité d'un de ces MWNT est proche de 2,2. Ces nanotubes présentent des longueurs très variables allant de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres.

Les poudres font l'objet de multiples précautions au sujet de leur manipulation :

- Restriction de l'accès aux zones exposées
- Manipulation en espaces clos avec système de filtration des particules submicroniques
- Equipements de protection individuelle (EPI) pour les techniciens au contact des nanotubes : masque haute performance, gants, combinaison et bottes étanches

Aussi ces poudres de nanotubes ne sont pas distribuées sous leur forme brute à moins que toutes les conditions de sécurité en vue de la manipulation de ces produits ne soient remplies.

La distribution de la longueur des MWNT observés après aérosolisation et collection sur une grille de MET (mesures effectuées à l'aide du dispositif de collection présenté en chapitre 3), est représentée sur la Figure 5 (pour plus de lisibilité, chaque nanotube de carbone est décompté dans la centaine de nanomètres la plus proche de sa longueur mesurée).

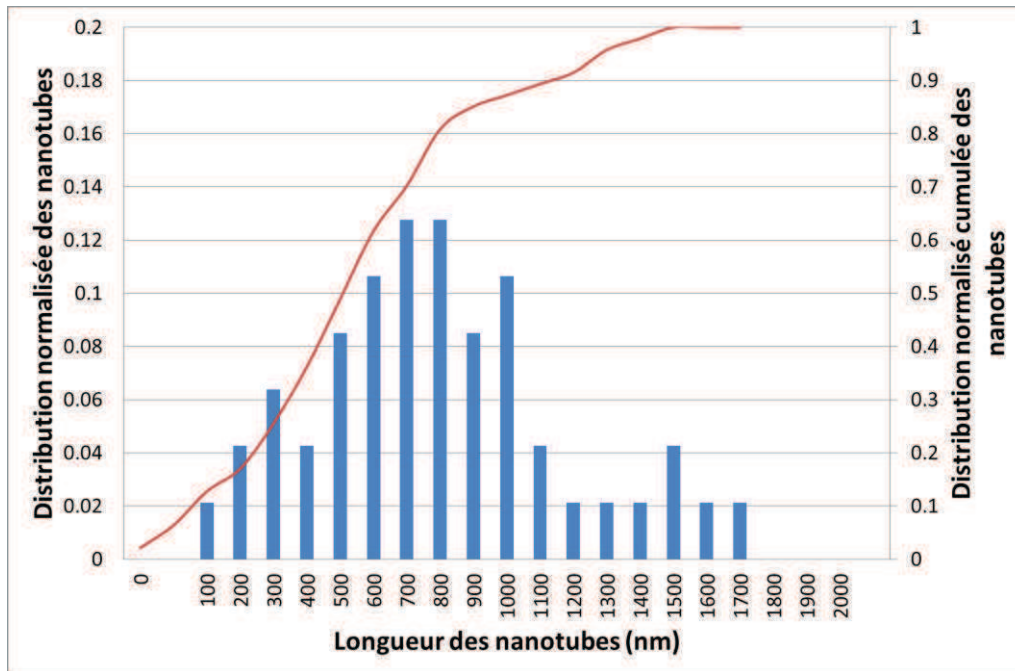


Figure 5 – Distribution (bâtons) et distribution cumulée (courbe) normalisées de la longueur des MWNT Graphistrength® (lot 10042) observés par microscopie MET

2.A.2 Pré-dispersion de nanotubes de carbone

2.A.2.1 Pré-dispersion de MWNT dans le pré-polymère

Afin de réaliser des nanocomposites à matrices thermodurcissables polyépoxyde, les MWNT Graphistrength® sont disponibles sous la forme de pré-dispersion avec 75 % en masse de pré-polymère de diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) et de 25 % en masse de MWNT (appellation commerciale C S1-25). Le pré-polymère DGEBA permet l'utilisation de cette pré-dispersion avec la plupart des systèmes réactifs de polymères thermodurcissables polyépoxyde mais également avec d'autres thermodurcissables à base d'esters ou d'acryliques. Le pré-polymère DGEBA, liquide visqueux à température ambiante, se trouve sous la forme de granules solides déformables après ajout de MWNT à hauteur de 25 % en masse.

Cette pré-dispersion est destinée à être diluée avec d'autres monomères. Le prémélange dilué est alors associé à un composé chimique réactif qui permettra qu'un réseau polymère se forme par réaction de polymérisation entre le monomère DGEBA et le comonomère diamine. Pour ce type de matrice thermodurcissable, un taux final de nanotubes de carbone compris entre 0,1 et 2 % en masse sera recherché.

2.A.2.2 Pré-dispersion de MWNT dans le polyamide 11

Pour les nanocomposites à matrice thermoplastique, les MWNT Graphistrength® sont disponibles sous la forme de pré-dispersion avec 80 % en masse de polyamide 11 et de 20 % de MWNT (dénomination commerciale C M3-20). La pré-dispersion est alors considérée sous la forme de granulés solides à température ambiante.

Cette pré-dispersion est destinée à être diluée dans le polyamide 11 afin d'obtenir un taux de nanotubes de carbone final entre 1 et 5 % en masse dans les nanocomposites. La dilution s'effectue alors en voie fondue.

2.B

Elaboration et caractérisation des nanocomposites à matrice thermodurcissable

Dans cette partie, les deux réseaux thermodurcissables polyépoxyde qui ont été sélectionnés vont être décrits. Ils diffèrent principalement par leurs propriétés physiques et mécaniques à température ambiante. Notre attention portera plus particulièrement sur le suivi de l'état de dispersion au cours des différentes étapes de mise en œuvre du système réactif époxyde/amine : *i) sur les suspensions de MWNT dans le pré-polymère DGEBA, ii) pendant la polymérisation après l'ajout du comonomère durcisseur et iii) à l'état solide dans le nanocomposite final.*

2.B.1 Systèmes époxyde/amine

Deux réseaux époxyde/amine ont été synthétisés à partir de deux durcisseurs différents : une diamine aromatique (diaminodiphenylsulfone, notée DDS) et une diamine aliphatique (polyoxypropylène diamine, notée Jeffamine D2000). La structure de l'amine implique des propriétés physiques différentes conduisant à un réseau thermodurcissable respectivement vitreux ou élastomère à température ambiante.

La réaction conduisant à la formation de réseaux tridimensionnels polyépoxyde est détaillée en *Annexe E*.

2.B.1.1 Pré-polymère époxyde DGEBA

Le pré-polymère diglycidyl éther du bisphénol A (DGEBA) dont la structure chimique est reportée sur la Figure 6, est obtenu par la condensation en milieu alcalin du bisphénol A. La masse molaire de ce pré-polymère est liée à son indice de polymérisation n .

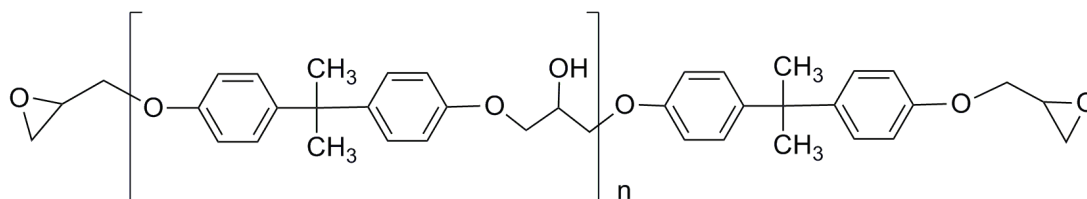


Figure 6 – Formule chimique du pré-polymère DGEBA

Le pré-polymère considéré ici est un diglycidyl éther du bisphénol A de référence commerciale Araldite LY556 (Huntsman) avec un indice de polymérisation, $n = 0,15$ ($382,6 \text{ g.mol}^{-1}$).

Les groupements oxirane (ou oxyde d'éthylène) aux deux extrémités de la molécule présentent une réactivité élevée. Ces cycles vont réagir et s'ouvrir en présence de fonctions amine ou encore anhydride, afin de former des réseaux tridimensionnels.

Une nomenclature détaillée de ce pré-polymère est disponible en *Annexe F*.

2.B.1.2 Comonomère DDS et système réactif DGEBA/DDS

On choisit dans un premier temps de polymériser le pré-polymère DGEBA avec la 4,4'-diaminodiphénylsulfone DDS (Figure 7), un comonomère aminé aromatique de faible masse molaire. C'est une chaîne courte et rigide qui permettra donc d'obtenir un réseau polymère de haute T_g .

Les amines aromatiques, afin de réagir avec le pré-polymère DGEBA, doivent être portées en température (135°C dans le cas du DDS qui n'est pas soluble en dessous de cette température dans le monomère DGEBA). Après avoir mélangé les deux réactifs de façon stœchiométrique (amino hydrogène/époxyde = 1), un cycle de cuisson de 2 heures à 150°C et de 3 heures à 220°C est alors appliqué afin d'atteindre un taux de conversion époxyde optimal. Un réseau polymère tridimensionnel de T_g proche de 215°C, est alors obtenu.

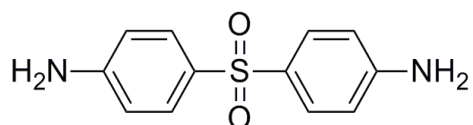


Figure 7 – Comonomère diamino-4,4'-diphénylsulfone (DDS)

Une nomenclature détaillée de ce comonomère est disponible en *Annexe F*.

2.B.1.3 Comonomère Jeffamine D2000 et système réactif DGEBA/D2000

Dans le but de réaliser un réseau élastomère à température ambiante, le comonomère Jeffamine D2000 (Figure 8) a été choisi. C'est une amine de nature aliphatique de masse molaire élevée et qui possède un long et souple squelette polyoxypropylène.

Les amines aliphatiques peuvent réagir avec le pré-polymère DGEBA à température ambiante mais la longue chaîne de la Jeffamine D2000 requiert un temps de polymérisation assez long. Un cycle de cuisson de 4 heures à 80°C et de 3 heures à 125°C est donc choisi [204]. La T_g final du système sera de -42°C.

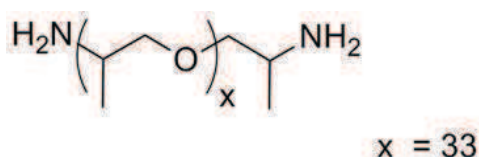


Figure 8 – Comonomère Jeffamine D2000

Une nomenclature détaillée de ce comonomère est disponible en *Annexe F*.

On dispose ainsi de deux systèmes réactifs époxyde/amine avec, pour un même pré-polymère DGEBA, deux comonomères amine conférant au matériau final des propriétés thermomécaniques bien distinctes.

Une amine aromatique DDS de faible masse molaire qui donnera un réseau polymère vitreux avec une T_g de 220°C

Une Jeffamine D2000 aliphatique de haute masse molaire qui donnera à l'inverse un réseau élastomère à température ambiante avec une T_g proche de -42°C

2.B.2 Voies d'élaboration des nanocomposites MWNT/polyépoxyde

Le protocole de mise en œuvre pour réaliser les matériaux (matrice polymère de référence avec et sans MWNT), est décrit en *Annexe G*.

Tous les nanocomposites à matrice thermodurcissable réalisés ont un taux massique final de 0,7 % de MWNT. Ainsi, en considérant la dilution qui sera induite par l'ajout de la diamine au mélange MWNT/DGEBA, celui-ci devra avoir un taux massique de NTC initial de 1 % et 2,5 % dans le cas de l'ajout du comonomère DDS et Jeffamine D2000 respectivement.

Ce sont sur ces suspensions MWNT/DGEBA que les étapes de dispersion seront réalisées.

Les interactions de Van der Waals agissant entre les nanotubes de carbone ainsi que leur enchevêtrement au sein des agglomérats rendent difficile la dispersion de telles nanocharges dans un monomère ou pré-polymère. Ainsi, dans l'optique de tendre vers un

état de dispersion optimal (à savoir obtenir un nanocomposite où tous les nanotubes seraient individuellement dispersés), différentes méthodes de dispersion peuvent être considérées.

Par voie chimique, on cherche à améliorer les interactions entre les nanotubes et la matrice polymère dans laquelle on souhaite les disperser. La fonctionnalisation chimique des parois [205], une approche physico-chimique décrivant l'enroulement de chaînes polymère autour des nanotubes [206, 207] ou encore l'utilisation de tensioactifs [208], peuvent s'avérer opérantes pour contrer le manque d'affinité entre polymère et nanotubes de carbone.

En anticipant les potentielles et probables normes futures qui légiféreront le relargage de nanocharges extraites des nanocomposites, il apparaît cependant préférable de se focaliser sur des nanocharges non modifiées afin d'anticiper ces futures législations.

Les méthodes physiques de dispersion ont été retenues pour moduler l'état de dispersion. Pour de faibles viscosités du milieu de dispersion (de l'ordre du Pa.s), l'utilisation d'ultrasons s'avère efficace pour disperser les nanotubes de carbone mais dans le cas de cette étude, les nanotubes de carbone doivent être dispersés dans des pré-polymères de fortes viscosités (10 Pa.s à température ambiante), c'est donc au moyen de dispositifs à fortes contraintes de cisaillement que les agglomérats de nanotubes pourront être désenchevêtrés.

Dans le cadre de cette étude, concernant l'étape de pré-dispersion, l'agitation mécanique ainsi que le calandrage de la matière sont retenus. Ces deux méthodes peuvent être couplées afin d'obtenir une dispersion optimale.

Le mélangeur de type Rayneri (Figure 9) possédant une pale rotative, est adapté à la dispersion des nanocharges en milieu visqueux et est largement utilisé (en particulier dans le domaine des peintures). Cette géométrie d'agitation particulière permet notamment d'éviter l'agglomération de matière sur la pale et procure également un cisaillement homogène dans l'ensemble du mélange. Le temps et la vitesse de rotation sont deux

paramètres ajustables (dispersions réalisables pendant plusieurs heures à des vitesses de rotation comprises entre 500 et 3 000 t/min).

La température peut également être contrôlée en couplant le disperseur à un bain d'huile thermo-régulé (sur une plaque chauffante pour les températures supérieures à la température ambiante, ou à un cryoplongeur pour des températures inférieures puisque de forts échauffements sont générés lors du mélangeage).

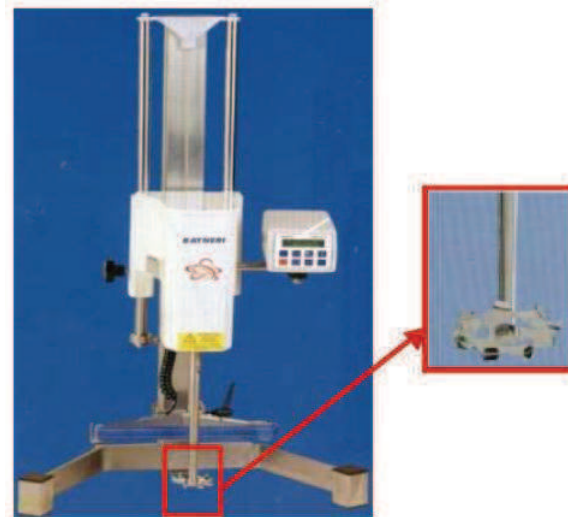


Figure 9 – Mélangeur Rayneri (type Turbotest)

Pour le calandrage, *le mélangeur 3 rouleaux 80E EXAKT* (Figure 10) a été utilisé.



Figure 10 – Mélangeur 3 rouleaux (EXAKT 80)

Cette géométrie permet de contrôler la qualité de la dispersion grâce au réglage de l'espace inter-rouleaux ainsi qu'au contrôle de la pression que ceux-ci applique sur la matière (définissant alors le gradient de cisaillement imposé à la matière dans l'écoulement). Les vitesses de rotation des trois rouleaux sont successivement 20, 60 et 180 t/min depuis le rouleau où la matière est introduite jusqu'à celui où l'on la récupère. Autant de passages que nécessaire sont réalisables, la qualité de la dispersion s'améliorant lors de chacun de ceux-ci.

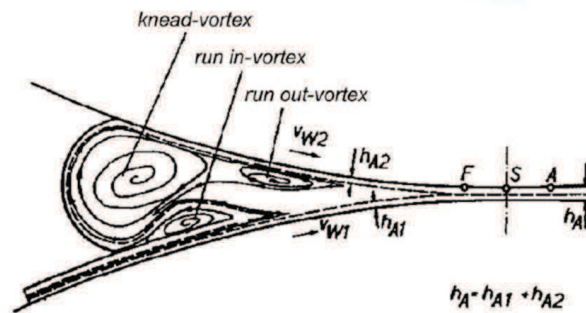


Figure 11 – Schématisation des conditions de cisaillement dans la calandreuse à cylindres [209]

A l'issue de la polymérisation, différents échantillons chargés en MWNT à un taux de 0,7 % en masse sont obtenus, avec des états de dispersion différents dépendant du temps de dispersion avec le mélangeur Rayneri pendant laquelle a été réalisée cette dispersion ainsi que du passage ou non au sein de la calandreuse. Le mélangeur Rayneri a été utilisé jusqu'à 240 heures à 25°C et à une vitesse de rotation de 2 000 tours par minute et pour obtenir les meilleures dispersions, un passage au mélangeur 3 rouleaux est réalisé après avoir dispersé le mélange pendant quelques heures avec le mélangeur Rayneri.

2.B.3 Influence et caractérisation de l'état de dispersion des MWNT

Plusieurs techniques de caractérisation de l'état de dispersion ont été présentées dans le chapitre bibliographique. Ces méthodes vont maintenant être appliquées aux échantillons mis en œuvre durant les différentes étapes de leur réalisation.

Ainsi, dans une première partie, la caractérisation de la dispersion dans le mélange pré-polymère MWNT/DGEBA après l'étape de dispersion va être étudiée. L'influence de l'état de dispersion sur la cinétique de cuisson des systèmes réactifs chargés de NTC sera également à l'étude dans une seconde partie et enfin la dispersion sera caractérisée dans le nanocomposite final après réticulation.

2.B.3.1 Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les suspensions MWNT/DGEBA

La rhéologie a précédemment été présentée comme un outil pertinent et efficace pour caractériser l'état de dispersion des nanoparticules dans un polymère à l'état fondu, un monomère ou un système réactif liquide.

Les suspensions MWNT/DGEBA avec 1 % et 2,5 % en masse de MWNT ont été analysées par rhéologie dynamique (ces fractions massiques de nanocharges permettant d'obtenir des nanocomposites avec un taux de charge final de 0,7 % en masse après ajout respectivement du comonomère DDS ou Jeffamine D2000).

Des analyses rhéologiques faisant appel à des balayages en fréquence de 100 à 0,1 rad/s à 25°C ont été réalisées sur un rhéomètre AR1000 (TA Instruments) muni d'une géométrie cône/plan (cisaillement homogène dans tout le volume sollicité).

Les valeurs des modules de conservation (G') et de perte (G'') ont alors été étudiées en fonction de la fréquence de sollicitation, ces derniers étant de très bons descripteurs de la structuration des nano-objets dans le pré-polymère DGEBA. Afin de s'affranchir de résultats dépendant du protocole expérimental, différentes étapes doivent être respectées.

i) Le domaine de déformation linéaire a été déterminé à partir de d'un balayage en amplitude de déformation (de 0,01 à 10 %) en régime oscillatoire à 100 rad/s (Figure 12). Une déformation suffisamment importante doit être choisie de manière à ce que la réponse du capteur de couple soit aussi importante possible. Elle doit également permettre au

nanomatériau de vérifier que celui-ci reste dans son domaine viscoélastique linéaire dans le domaine de fréquence exploré (c'est pourquoi cette détermination d'amplitude de déformation dynamique est effectuée à 100 rad/s car c'est aux plus grandes fréquences que l'on risque de sortir de ce domaine linéaire). La limite se définit par la chute du module de conservation G' avec cette amplitude de déformation (la suspension n'a alors plus un comportement rhéologique linéaire). Une déformation de 0,1 % est alors choisie pour les suspensions DGEBA/MWNT et une déformation de 10 % pour le pré-polymère DGEBA seul.

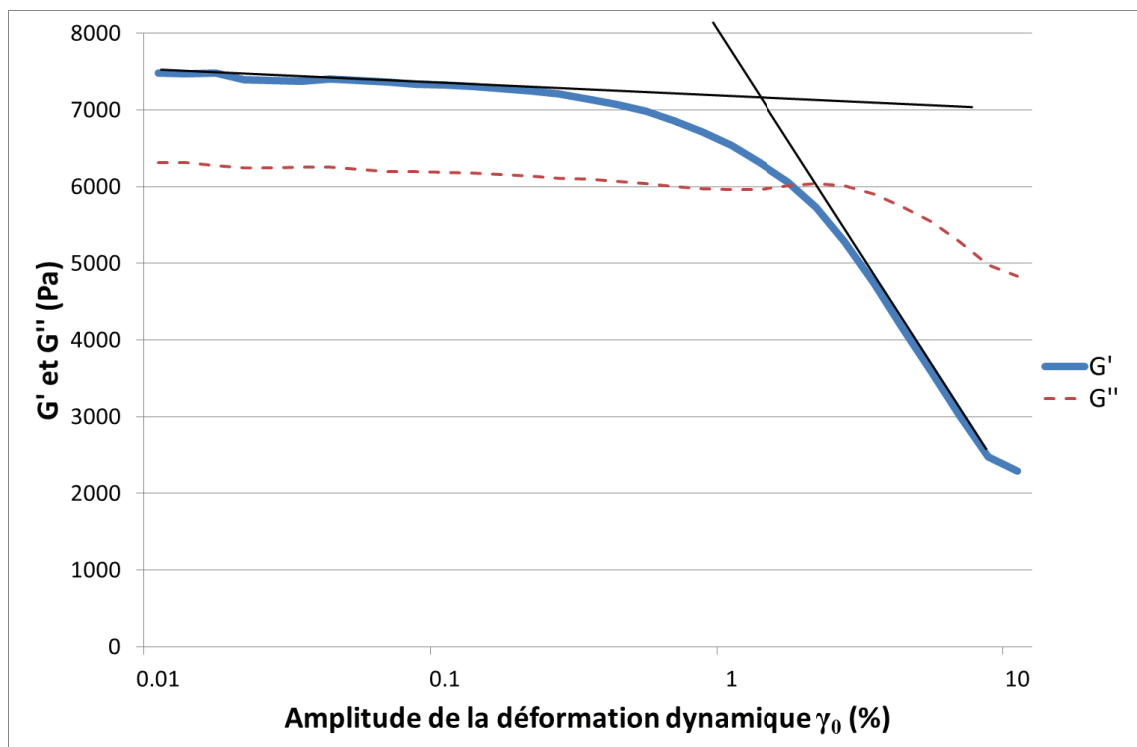


Figure 12 – Balayage d'amplitude de déformation dynamique pour une suspension DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) à 25°C
Représentation de G' (trait plein) et G'' (pointillés)

ii) Avant toute analyse rhéologique en fréquence, une analyse rhéologique en fonction du temps (pendant 30 minutes) à l'amplitude de déformation déterminée préalablement et à 100 rad/s, est effectuée sur les suspensions MWNT/DGEBA afin de s'assurer de l'état d'équilibre et ainsi d'une éventuelle reconstruction de structurations détruites lors de la mise en place de l'échantillon dans le rhéomètre.

iii) Le balayage en fréquence est ensuite réalisé de 100 à 0,1 rad/s et les modules de conservation (G') et de perte (G'') sont alors enregistrés.

Avant d'effectuer les caractérisations des suspensions de MWNT, le comportement rhéologique du pré-polymère DGEBA seul est considéré (Figure 13). Son comportement correspond à celui d'un fluide newtonien avec des valeurs de G' et G'' qui varient en fonction de la fréquence (dépendance proche d'une loi puissance d'indice 2 et 1, respectivement, comportement attendu puisque sa masse molaire reste faible).

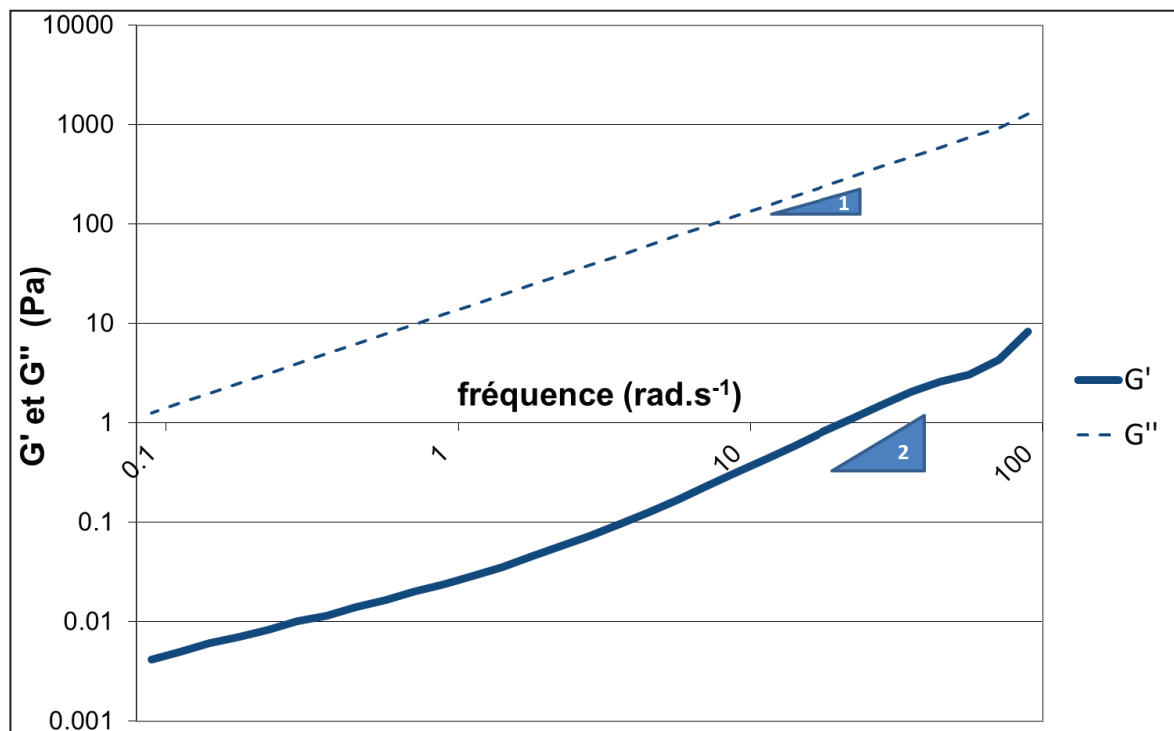


Figure 13 – Evolution des modules de conservation G' (en trait plein) et de perte G'' (en pointillés), en fonction de la fréquence de sollicitation, (10 % d'amplitude de déformation dynamique) pour le pré-polymère DGEBA LY556 à 25°C

Différentes suspensions de MWNT dans le pré-polymère DGEBA ont ensuite été étudiées. La dispersion des nanotubes a été modulée dans un premier temps par la durée du temps de dispersion avec le mélangeur Rayneri, puis par l'intensité du cisaillement inhérent à l'outil de mélangeage (mélangeur 3 rouleaux > mélangeur Rayneri).

Les différentes suspensions réalisées et leur protocole de dispersion sont présentées dans le Tableau 1.

Taux de MWNT (en masse)	Outils de mélangeage	Temps de mélangeage
1 %	Mélangeur Rayneri	5 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	20 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	160 heures
1 %	Mélangeur Rayneri	240 heures
1 %	Mélangeur 3 rouleaux	1 passage
2.5 %	Mélangeur Rayneri	5 heures
2.5 %	Mélangeur Rayneri	20 heures
2.5 %	Mélangeur 3 rouleaux	1 passage

Tableau 1 – Protocole d'élaboration des différentes suspensions DGEBA/MWNT

Les analyses rhéologiques des suspensions (1 % en masse de MWNT) sont présentées sur les Figures 14 et 15.

Pour les suspensions avec 2,5 % en masse de MWNT, ces données sont représentées sur les Figures 16 et 17.

Les systèmes ne faisant appel à aucune dispersion ne peuvent pas être analysés par rhéologie dans la mesure où le mélange maître MWNT/DGEBA avec 25 % de nanotubes en masse présente un comportement de type solide à température ambiante.

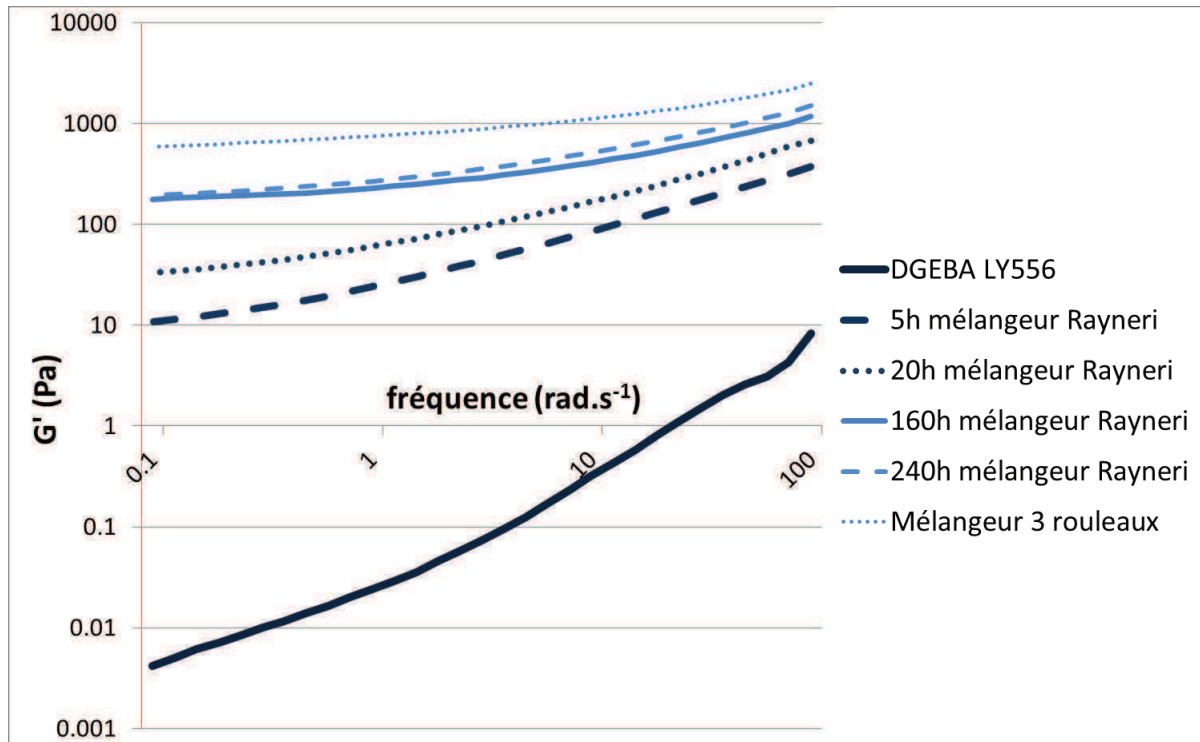


Figure 14 – Evolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

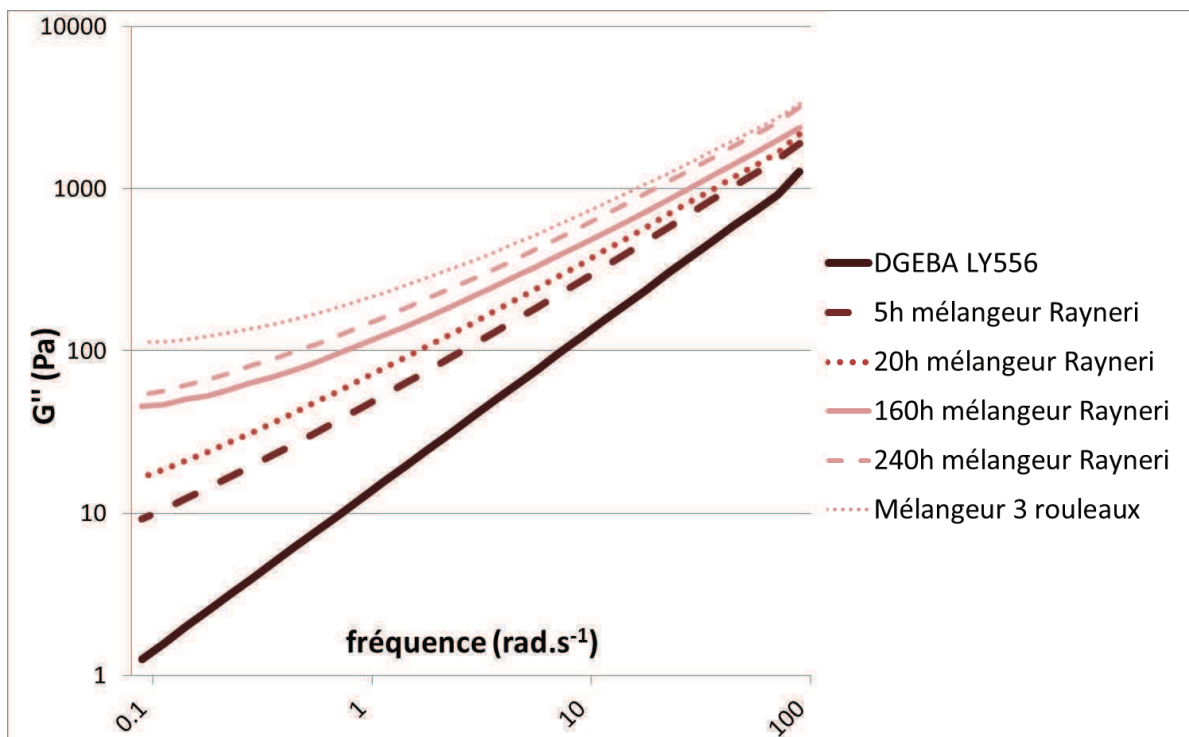


Figure 15 – Evolution des modules de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

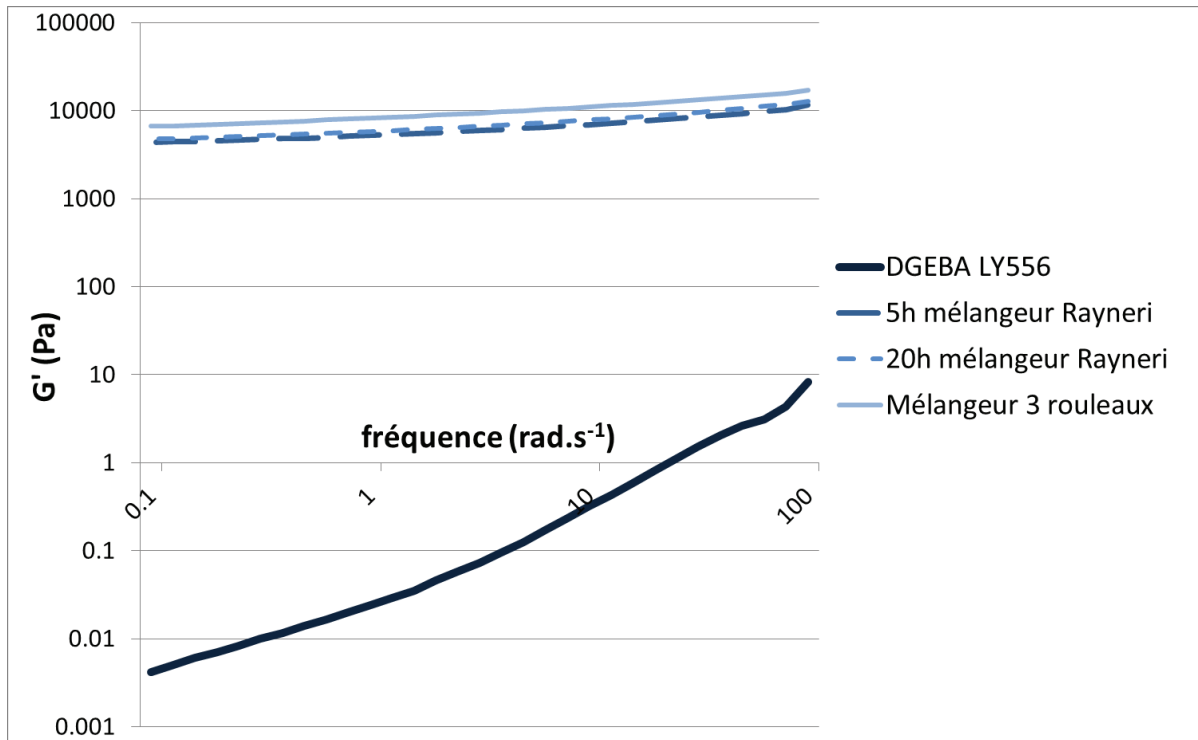


Figure 16 – Evolution des modules de conservation G' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

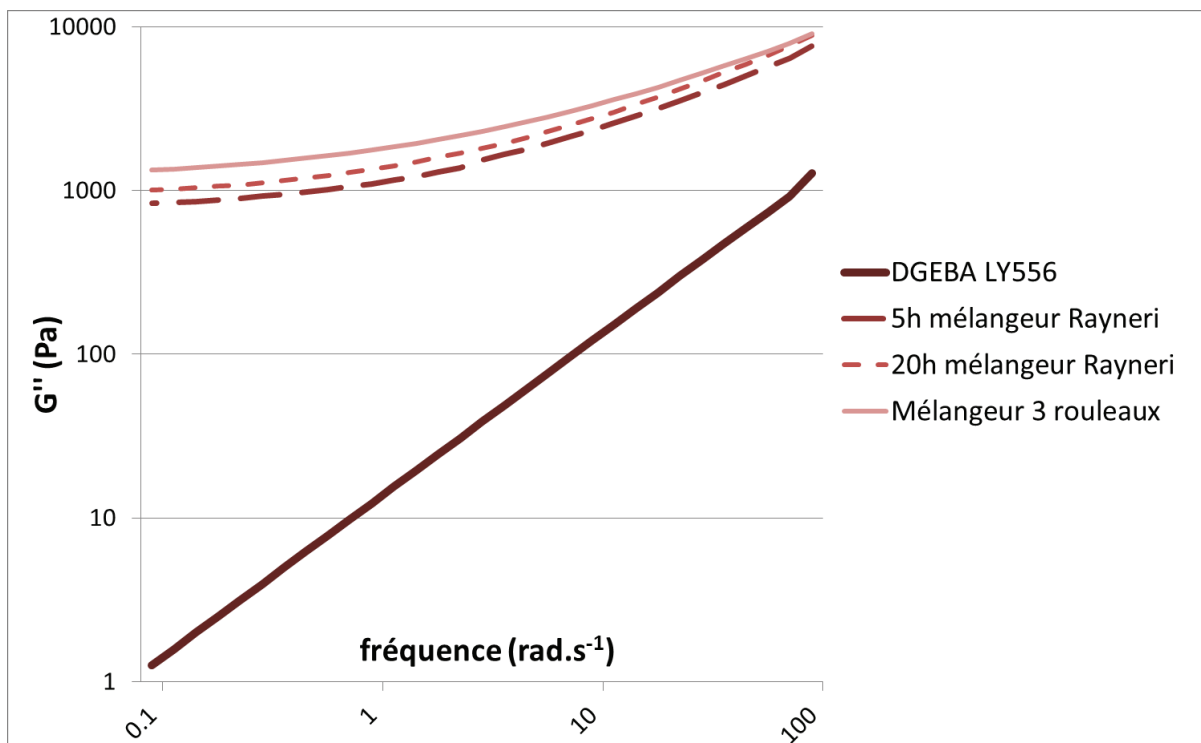


Figure 17 – Evolution des modules de perte G'' en fonction de la fréquence de sollicitation, 0,1 % d'amplitude de déformation dynamique, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

En observant l'évolution des modules de conservation et de perte durant ces balayages en fréquence, plusieurs conclusions peuvent alors être tirées.

C'est notamment aux fréquences les plus faibles que l'influence des MWNT est la plus prononcée grâce à l'influence du réseau de nanotubes et de sa structure.

La structuration des nanotubes de carbone sous la forme d'un réseau percolant rhéologiquement conduit en effet à la formation d'un plateau aux basses fréquences.

Ce phénomène reste nettement plus marqué avec le module de conservation G' et il est également **accentué par l'amélioration de l'état de dispersion**. Une **très nette augmentation des modules G' et G'' est observable dès lors que les MWNT sont introduits dans le pré-polymère DGEBA**. Aux basses fréquences (vers 0,1 rad/s) il apparaît que la présence de 1 % de MWNT en masse a une forte influence sur l'évolution des modules.

Même lorsque **les MWNT ne sont dispersés qu'aux temps les plus courts** (5 heures), le module de perte augmente alors d'un ordre de grandeur (de 1 à 10 Pa) et **le module de conservation augmente de plus de trois ordres de grandeur** (de 0,01 à plus de 10 Pa).

L'ajout de **2,5 % de MWNT en masse a un effet encore plus prononcé** sur la signature rhéologique avec le module de perte G'' qui augmente de trois ordres de grandeur (1 à 1 000 Pa) et le module de conservation qui augmente de près de six ordres de grandeur pour atteindre des valeurs proches de 10 000 Pa aux faibles fréquences.

L'augmentation du temps de dispersion contribue à l'amélioration de la qualité de la dispersion ce qui se traduit par une augmentation des modules G' et G'' . Les valeurs maximales étant observées pour la dispersion la plus aboutie, obtenue avec le mélangeur 3 rouleaux

Deux données rhéologiques peuvent être utilisées afin de caractériser la dispersion : i) **La valeur des modules à la fréquence la plus faible (0,1 rad/s)** (Figures 18 et 19) et ii) **La valeur de l'exposant Δ qui intervient dans la loi puissance G' (ou G'') $\sim \omega^\Delta$** . Il s'agit alors de la valeur de la pente des modules de conservation et de perte G' et G'' , aux basses fréquences (Figures 20 et 21)

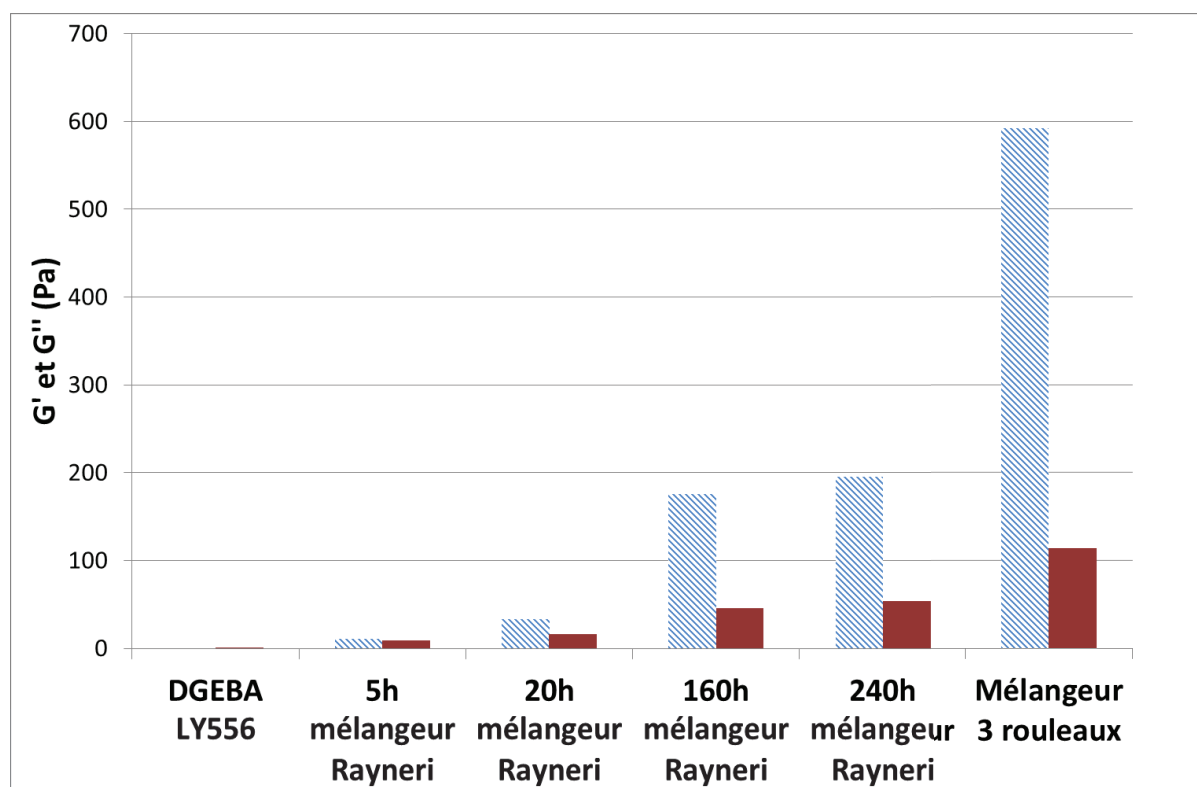


Figure 18 – Modules de conservation et de perte, G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) à 0,1 rad/s, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

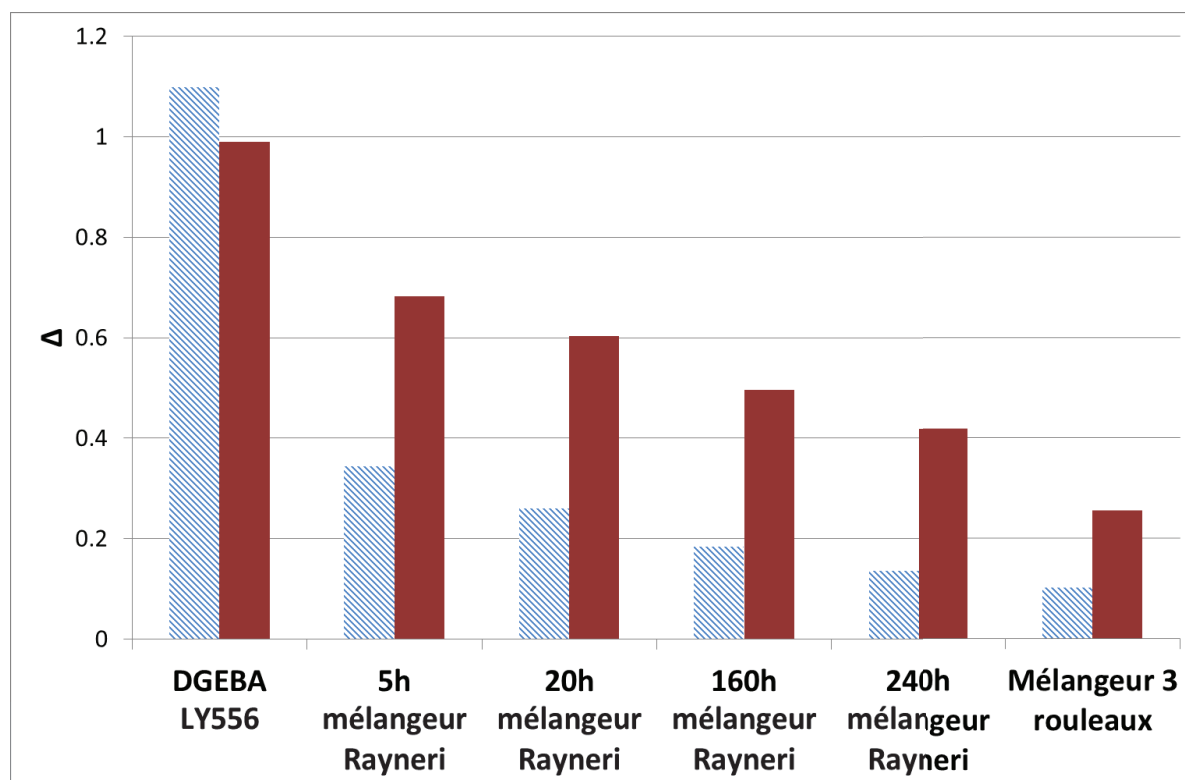


Figure 19 – Exposants Δ , des dépendances de G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) avec la fréquence (0,1-1 rad/s), à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (1 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

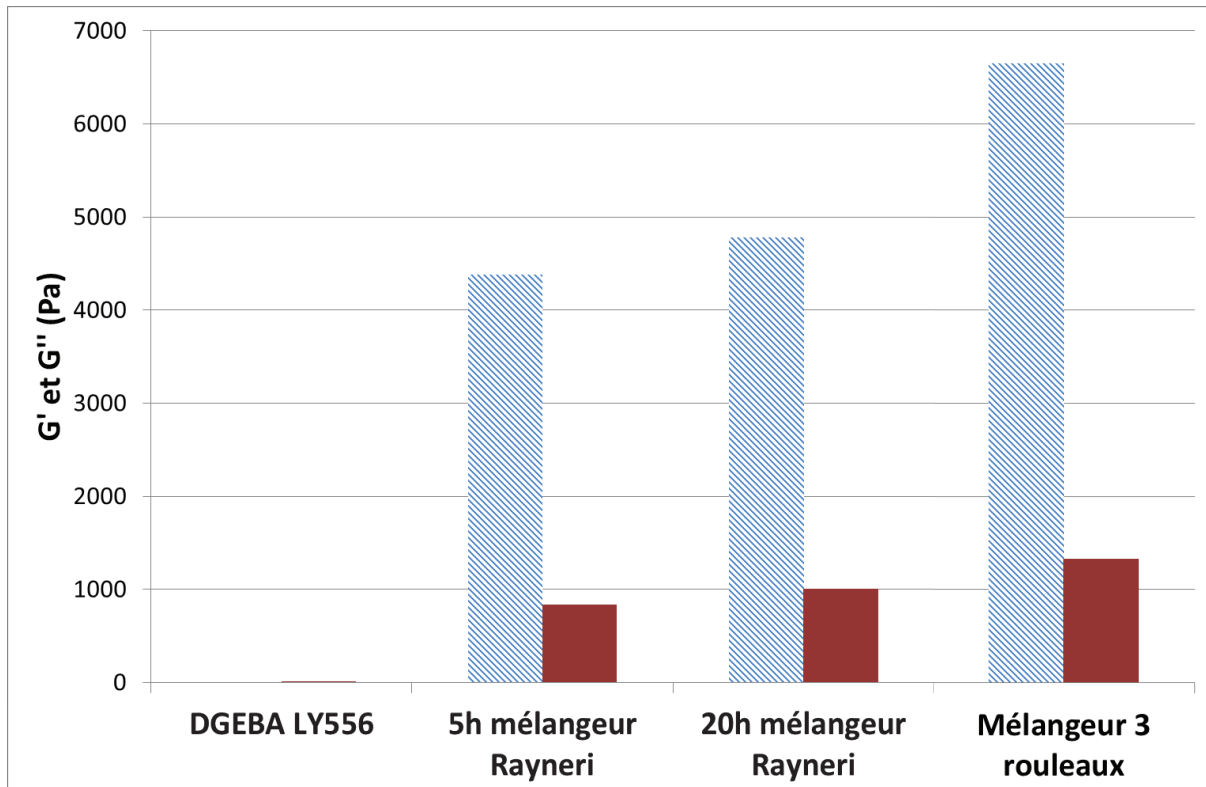


Figure 20 – Modules de conservation et de perte, G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) à 0,1 rad/s, à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

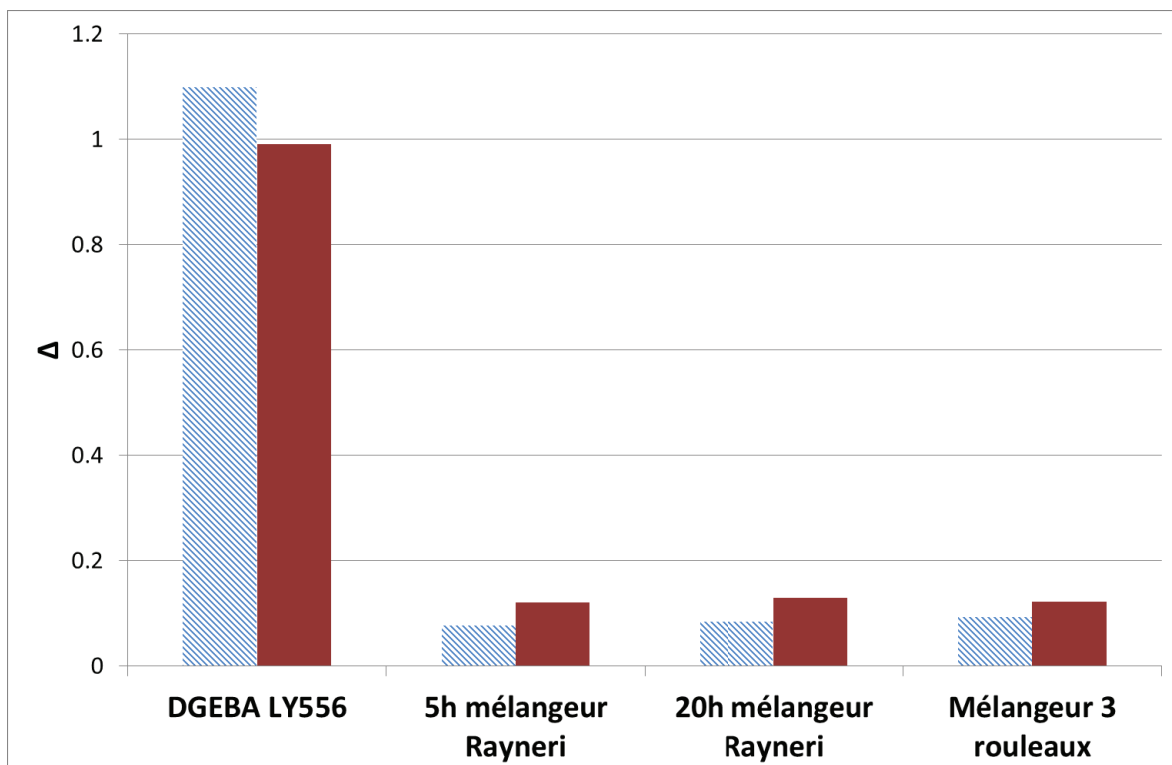


Figure 21 – Exposants Δ , des dépendances de G' (clair hachuré) et G'' (foncé plein) avec la fréquence (0,1-1 rad/s), à 25°C, pour des suspensions DGEBA/MWNT (2,5 % en masse) ayant subi différents protocoles de dispersion

Ces paramètres (valeurs et exposants des modules de conservation et de perte aux faibles fréquences) sont pertinents pour évaluer la structuration et l'organisation des charges au sein des pré-polymères.

La valeur des modules aux faibles fréquences augmente de manière significative ; à taux de MWNT fixe, lorsque l'état de dispersion est amélioré. De même en se focalisant sur la valeurs du coefficient Δ des modules entre 0,1 et 1 rad/s, **un plateau ($\Delta \rightarrow 0$) se dessine clairement lorsque la qualité de la dispersion s'améliore.** Ces deux phénomènes sont encore plus prononcés pour 1 % en masse de MWNT.

Pour les suspensions de 1 % en masse de MWNT, en observant les valeurs de G' et G'' à 0,1 rad/s, on constate que si l'ajout de MWNT change considérablement la rhéologie des échantillons, la signature rhéologique d'une suspension de MWNT ayant été dispersés 5 heures avec le mélangeur Rayneri est plus proche du pré-polymère époxyde non chargé que de la suspension DGEBA/MWNT ayant été dispersée avec le mélangeur 3 rouleaux qui contient pourtant le même taux de MWNT. **Lorsque le taux de nanotubes est de 1 % en masse dans les suspension DGEBA/MWNT, l'état de dispersion des MWNT a alors encore plus d'influence sur la rhéologie des suspension que leur présence ou non dans le pré-polymère.**

En revanche avec 2,5 % de MWNT en masse, les modules augmentent brutalement, même dans le cas d'une dispersion très sommaire et de la même façon, la valeur de l'exposant Δ aux basses fréquences tend vers zéro pour chaque suspension (quelles que soit l'état de dispersion,).

A 2,5 % de MWNT en masse, on constate que la percolation rhéologique, assurée par la formation d'un réseau de nanotubes, est atteinte même dans le cas de mauvaises dispersions. **Il apparaît alors qu'à un taux de charge suffisamment élevé (ici 2,5 % en masse) le comportement rhéologique est beaucoup plus influencé par la présence ou non de nanotubes de carbone que par leur état de dispersion.**

Par la suite, le comonomère amine est ajouté à ces suspensions, puis l'ensemble est agité en température et dégazé durant 30 mn. L'état de dispersion des nanotubes de carbone est donc susceptible d'évoluer durant cette étape ou la viscosité du mélange est abaissée par l'élévation de la température ce qui peut potentiellement conduire à une réagglomération des nanotubes [210]. Pour un même comonomère amine toutes les dispersions subissent cependant le même temps de chauffage, à la même température. La caractérisation de l'état de dispersion des MWNT en suspension par analyse rhéologique reste donc pertinente.

Dans un deuxième temps, c'est l'influence de la dispersion des nanotubes sur la polymérisation des systèmes DGEBA/amine qui est étudiée pour conduire à des nanocomposites MWNT/polyépoxyde. La réticulation « figera » alors la morphologie finale du nanocomposite.

2.B.3.2 Influence de l'état de dispersion en cours de réticulation

Certaines charges et nanocharges sont reconnues pour induire un effet catalytique sur la polymérisation des systèmes polyépoxyde. Cet effet catalytique a été attribué à la présence de groupements hydroxyle sur les surfaces de (nano)charges (montmorillonites [211], silices [212] ou encore des particules carbonées [213]), présence qui peut être mise en évidence par spectroscopie infrarouge [214]. Ainsi, comme le montre le spectre infrarouge des MWNT Graphistrength® (Figure 22), la bande correspondant aux groupements hydroxyle est distinctement observable.

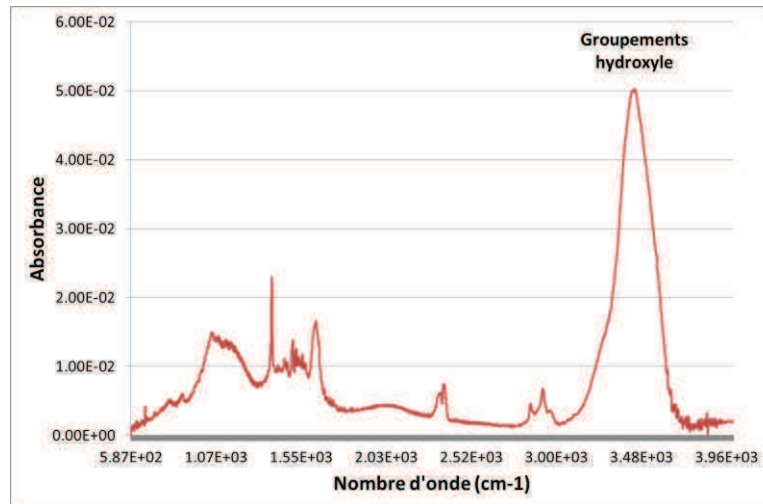


Figure 22 – Spectre infrarouge des MWNT Graphistrength® avec la présence d’une bande proche de $3\,500\text{ cm}^{-1}$ attestant de la présence de groupements –OH sur les parois externes des MWNT

L’effet catalytique est directement lié aux actions de ces groupements hydroxyle sur les groupements oxirane (les premiers favorisant l’ouverture des cycles réactifs des seconds). *Ainsi, en améliorant la dispersion des nanotubes de carbone au sein du pré-polymère, la surface d’interaction entre MWNT et pré-polymère croît et en conséquence, l’effet catalytique décrit, croît également.*

Il est alors légitime de considérer qu’une amélioration de l’état de dispersion des MWNT peut accentuer leur effet catalytique sur la réaction de polymérisation (ici polyaddition). *En étudiant les cinétiques de polymérisation et la formation physique d’un réseau tridimensionnel, des informations indirectes sur la qualité de l’état de dispersion des MWNT au sein du système réactif pourront être obtenues.* Ce phénomène de catalyse par les groupements hydroxyle sera alors analysé et interprété durant les différentes étapes de la polymérisation tridimensionnelle (réticulation) en considérant les paramètres clés la gouvernant.

Les différentes mesures présentées dans cette partie, sont réalisées pour des suspensions DGEBA/DDS/MWNT avec un taux de nanotubes de 0,7 % en masse.

2.B.3.2.a Influence de l'état de dispersion sur le taux de conversion des fonctions époxyde

L'influence de l'état de dispersion des nanotubes sur l'avancement de la réaction de polymérisation des systèmes à matrice DGEBA/DDS est étudié par DSC après un cycle isotherme à 150°C pendant deux heures (premier cycle de cuisson du polymère)

Le taux de conversion des fonctions époxyde, α , est déduit en calculant les différentes enthalpies de la polymérisation [214].

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t + \Delta H_r} \quad (1)$$

Avec :

ΔH_t L'enthalpie de la réaction isotherme ($J.g^{-1}$)

ΔH_r L'enthalpie de la réaction résiduelle ($J.g^{-1}$)

$\Delta H_t + \Delta H_r$ correspond alors à l'enthalpie totale de réaction.

Le taux de conversion en fonction du temps est donné sur la Figure 23 pour le système réactif DGEBA/DDS seul et en présence de MWNT seulement additionnés ainsi qu'avec des MWNT dispersés grâce à un mélangeur 3 rouleaux (0,7 % en masse).

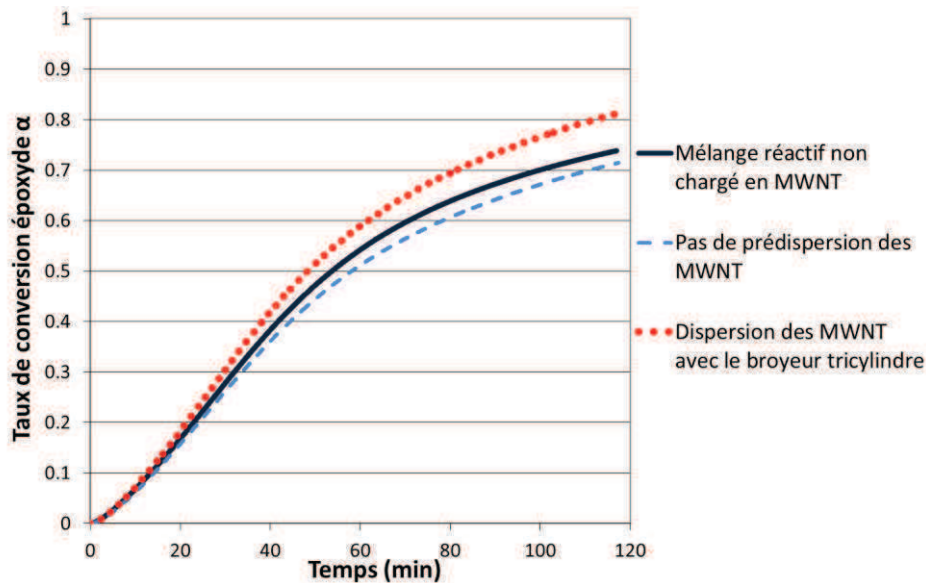


Figure 23 – Taux de conversion des fonctions époxyde sur le système réactif DGEBA/DDS de référence (trait plein) et sur les systèmes DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion (tirets pour le mauvais état de dispersion et pointillés pour le bon état de dispersion), à 150°C

Le taux de conversion apparaît clairement dépendant de l'état de dispersion des MWNT puisqu'après deux heures à 150°C, il est supérieur à 80 % après une dispersion réalisée au mélangeur 3 rouleaux contre 71 % sans étape de dispersion préalable. Dans le cas d'un mauvais état de dispersion, la conversion est même inférieure à celle de la matrice non chargée. Une morphologie agglomérée implique un ralentissement de la cinétique de polymérisation alors qu'une dispersion plus achevée aura un rôle catalytique sur l'avancement de la réticulation.

Il est alors envisagé qu'une partie du pré-polymère DGEBA reste confinée dans les agglomérats de MWNT, ce qui implique une modification du rapport stœchiométrique époxyde/amine. On serait alors en présence d'un excès de diamine par rapport aux monomères DGEBA en leur contact et il serait alors extrêmement long d'atteindre la réticulation complète (mécanismes de diffusion).

2.B.3.2.b Influence de l'état de dispersion sur l'énergie d'activation de la réticulation

L'étude cinétique de la polymérisation des systèmes époxyde/amine est poursuivie, toujours à l'aide d'analyses calorimétriques. La méthode de Kissinger est appliquée aux différents systèmes réactifs afin de déterminer l'énergie d'activation liée à la réaction de polyaddition.

L'énergie d'activation se déduit de la formule (2) [215] :

$$\frac{d(\ln(q/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -\frac{Ea}{R} \quad (2)$$

Avec :

- q Valeur de la rampe en température (en K.min⁻¹)
- R Constante des gaz parfaits
- T_p Température correspondant au maximum du pic de l'exothermie de réaction (K)
- Ea Energie d'activation de la réaction de polymérisation (J.mol⁻¹)

Ainsi en appliquant différentes rampes de température (2,5 à 15 K.min⁻¹) à chaque système et en représentant $\ln(q/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$, l'énergie d'activation de la réaction peut être déduite à partir du coefficient directeur de la droite obtenue.

La Figure 24 reporte les signatures calorimétriques de réactions obtenues sur le système réactif DGEBA/DDS non chargé, pour différentes rampes en température

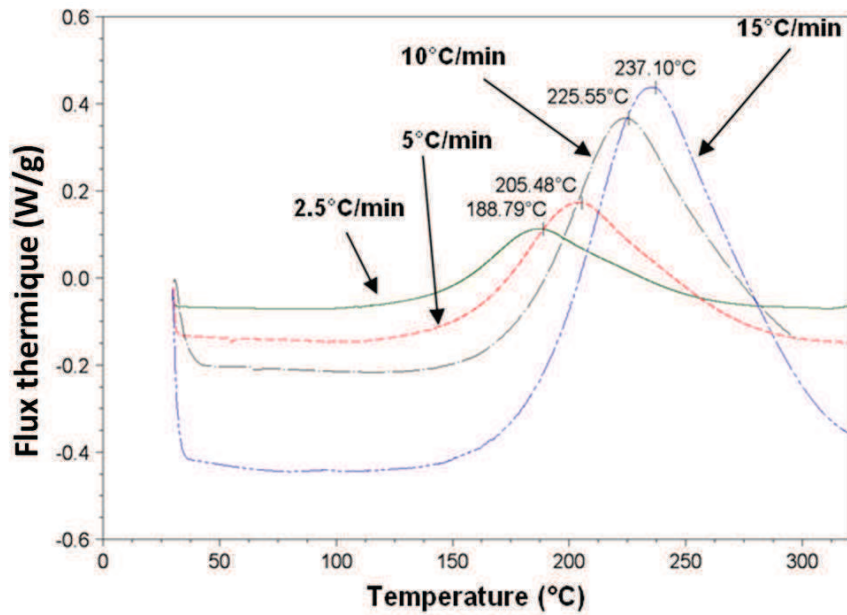


Figure 24 – Exothermes de réaction du système DGEBA/DDS déterminés pour différentes rampes en température (amino-hydrogène/époxyde=1)

La température du maximum du pic (T_p) est relevée. La Figure 25 reporte alors l'évolution de $\ln(q/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$.

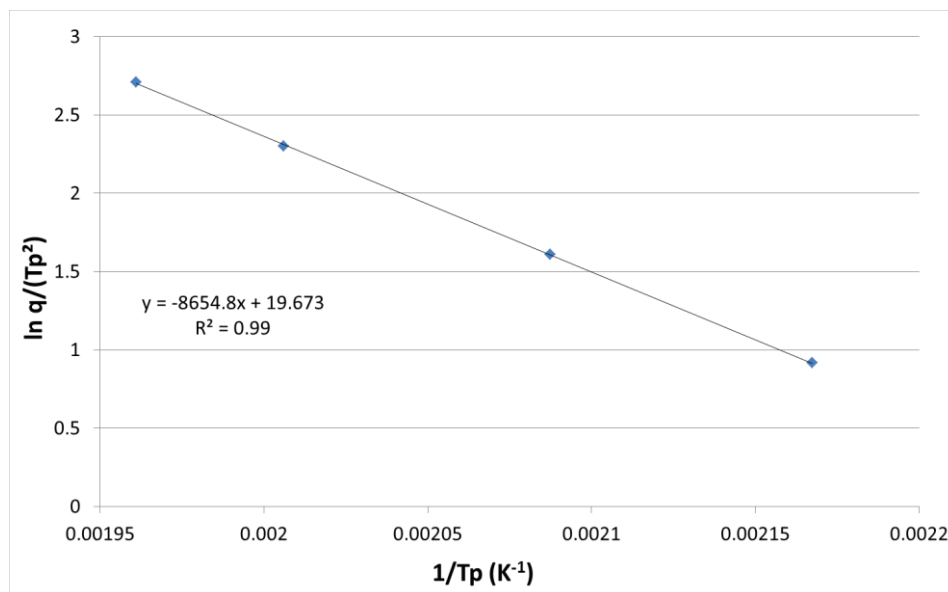


Figure 25 – Détermination de l'énergie d'activation de polymérisation du système réactif DGEBA/DDS (amino-hydrogène/époxyde=1)

Les valeurs calculées des énergies d'activation, en fonction de la qualité de la dispersion des MWNT dans les échantillons à matrice DGEBA/DDS, sont reportées sur la Figure 26.

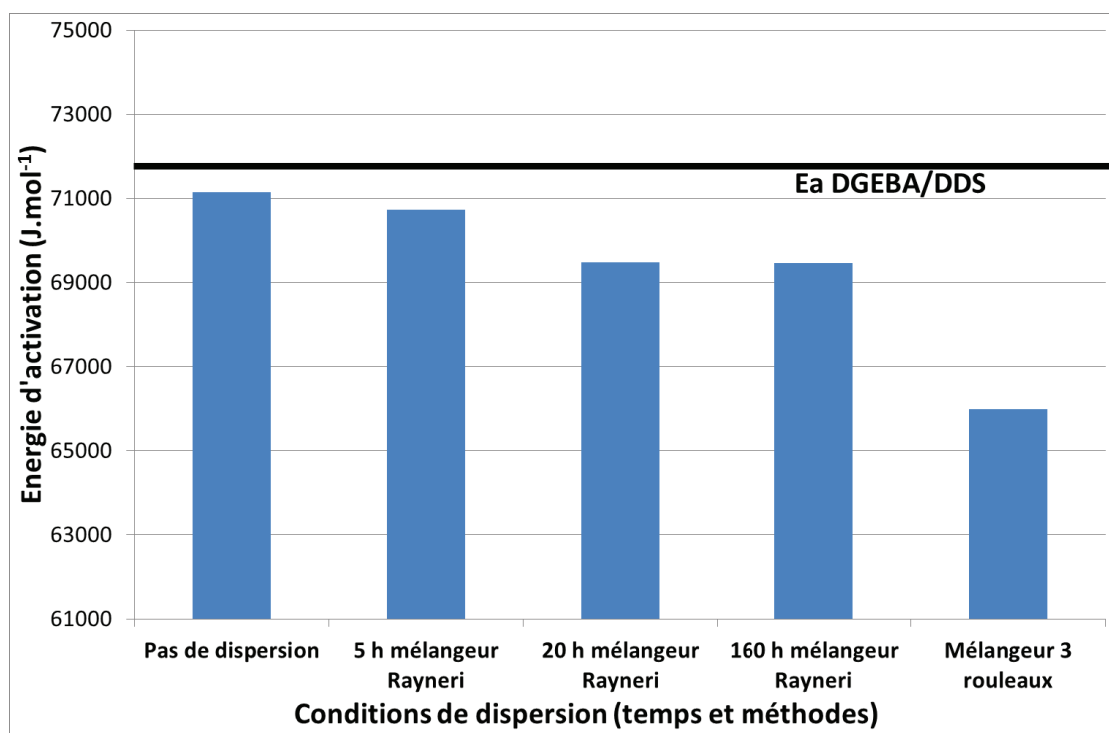


Figure 26 – Energies d’activation pour les différents systèmes réactifs DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des MWNT (l’énergie d’activation du système non chargé est représentée par le trait plein)

Dès lors que des nanotubes de carbone sont ajoutés au mélange réactif, il apparaît clairement que l’énergie d’activation de la polymérisation décroît. Cette diminution est d’autant plus marquée que la qualité de la dispersion de ces MWNT s’améliore.

La présence des nanotubes de carbone influence ainsi la réaction de polymérisation grâce à la présence des groupements hydroxyle présents sur les parois des nanotubes qui catalysent, comme tout hydrogène mobile, la réaction époxyde/amine. Cet effet est logiquement accentué lorsque l’état de dispersion est amélioré, les interactions hydroxyle/oxirane étant alors favorisées en déployant une « quantité d’interfaces » plus importante.

2.B.3.2.c Influence de l'état de dispersion des MWNT sur le temps de gélification

Le comportement et la structuration physique du système polymère sont également étudiés et discutés en fonction de l'état de dispersion des MWNT. La détermination du temps de gélification des différents systèmes réactifs est réalisée par rhéologie. Le temps de gélification, à une température donnée, correspondant au temps nécessaire pour que le système au comportement liquide, laisse place à un réseau de viscosité infinie. Par mesures multi-fréquences, à 150°C (correspondant à la température de la première étape du cycle de réticulation) dans le domaine viscoélastique linéaire des suspensions, on s'intéresse à la grandeur G''/G' (ou $\tan \delta$). Le temps de gélification est déterminé à l'intersection des courbes de $\tan \delta$ pour les différentes fréquences sélectionnées (1, 5, 10, 20 et 50 rad/s) [216, 217]. La mesure est représentée en Figure 27.

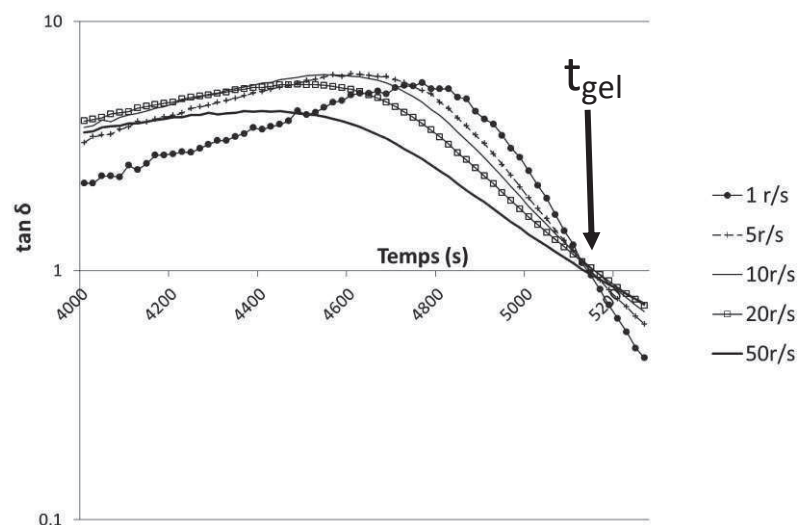


Figure 27 – Détermination du temps de gélification : $\tan \delta$ à 150°C par différentes fréquences de sollicitation, système DGEBA/DDS/MWNT (dispersion pendant 20 heures mélangeur Rayneri)

Les différents temps de gélification déterminés par rhéologie sont alors présentés sur la Figure 28.

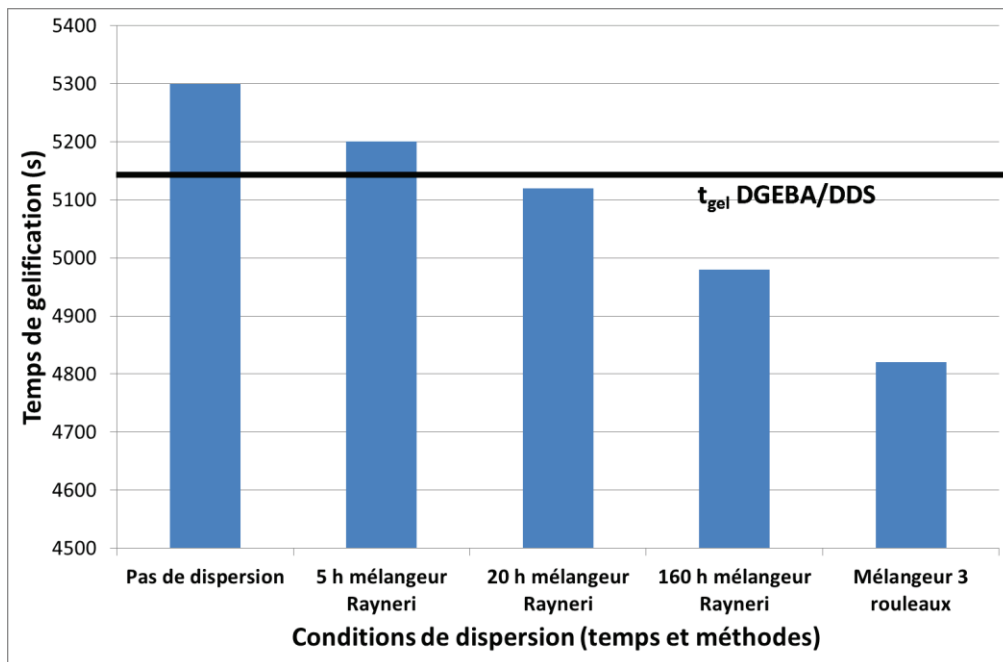


Figure 28 – Temps de gélification à 150°C des différents systèmes réactifs DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur protocole de dispersion (le temps de gélification du système non chargé est représenté par le trait plein)

On peut constater qu'à mesure que l'intensité de la dispersion avec le mélangeur Rayneri augmente, le temps de gélification du mélange réactif décroît. L'utilisation du mélangeur 3 rouleaux, procurant l'état de dispersion le plus abouti, conduit à un temps de gélification plus court que les systèmes avec des dispersions réalisées par mélangeur Rayneri.

En résumé, il existe une différence importante entre les différents temps de gélification des systèmes réactifs en fonction de la qualité de dispersion des MWNT (près de 8 minutes entre les états de dispersion extrêmes).

Cette variation significative du temps de gélification en fonction de la qualité de dispersion des nanotubes ne peut en revanche pas s'expliquer exclusivement par l'effet catalytique des MWNT dans la mesure où le temps de gélification du système réactif DGEBA/DDS sans nanotube est estimé à 5 180 s à 150°C.

L'effet catalytique des MWNT, accentué par leur dispersion, correspond bien à une diminution du temps de gélification, cependant le temps de gélification du système contenant les MWNT non dispersés, ainsi que celui de celui dans lequel les nanotubes de

carbone n'ont été dispersés que 5 heures avec le mélangeur Rayneri, est supérieur à celui du système non chargé.

Une explication à ce phénomène peut de nouveau provenir du fait que les nanotubes de carbone sont introduits sous forme de granulés gélifiés de mélange maître MWNT/DGEBA (25 % en masse). Lorsque ces granulés ne sont pas, ou peu, dispersés avec le mélangeur Rayneri, il est probable qu'une partie du pré-polymère DGEBA, présent initialement dans ceux-ci, y reste confinée au sein d'agglomérats de nanotubes modifiant le rapport stœchiométrique époxyde/amine global en volume.

Pour conclure sur l'effet catalytique des MWNT, leur état de dispersion influence bien la polymérisation de la matrice polyépoxyde.

i) Concernant la cinétique de la réaction

- ***L'énergie d'activation de la réaction est abaissée par la présence de nanotubes de carbone, quel que soit leur état de dispersion.*** L'abaissement de cette barrière énergétique est accentué lorsque l'on augmente la qualité de la dispersion.

- Pour les cinétiques de polyaddition et l'évolution du taux de conversion des fonctions époxyde, ***si des états de dispersion de MWNT aboutis sont réalisés, ceux-ci conduisent, à temps de réaction égaux, à un taux de conversion supérieur à celui du système sans nanotube mais les mauvais états de dispersions, quant à eux, conduisent à un taux de conversion inférieur*** à celui de ce même système réactif DGEBA/DDS non chargé

ii) Concernant la structuration physique du réseau polymère

- Lorsque l'on observe l'influence des nanotubes de carbone sur ***le temps de gélification*** et donc la formation d'un réseau polymère tridimensionnel, il apparaît que si ***une bonne dispersion de nanotubes diminue significativement ce temps de gélification, une mauvaise dispersion va en revanche l'augmenter*** par rapport à la réaction de polymérisation des réactifs sans nanotube de carbone.

L'hypothèse d'une réaction de polymérisation incomplète dans le cas des mauvais états de dispersion est par ailleurs validée grâce à la détermination de la température de

transition vitreuse des nanocomposites permettant d'avoir des informations sur le taux de conversion de ces matériaux [218]. La démarche expérimentale est développée en *Annexe H*.

L'étude des différents paramètres de la cinétique de réaction permet d'obtenir des informations sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone. Il est possible de comparer l'état de dispersion de deux systèmes réactifs présentant un même taux de charge au travers de l'étude de l'énergie d'activation de la réaction, de son temps de gélification ou encore du taux de conversion des fonctions époxyde.

2.B.3.3 Influence et caractérisation de l'état de dispersion dans les nanocomposites MWNT/polyépoxyde

La dispersion des charges a été caractérisée dans le pré-polymère DGEBA puis dans le système réactif en cours de polymérisation. Il est nécessaire à présent de caractériser la dispersion des charges dans le polymère époxyde/amine réticulé, à l'état solide.

Les microscopies électroniques couplées à l'analyse d'images, la spectroscopie Raman et les mesures de conductivité électrique sont des analyses sensibles à la dispersion des nanotubes de carbone dans la matière

2.B.3.3.a Microscopies électroniques à balayage et à transmission

La microscopie électronique à balayage MEB, (réalisée à l'aide d'un MEB XL 20, Philips) s'effectue sur les échantillons massifs. Une cryofracture est alors réalisée (les échantillons sont plongés dans l'azote liquide), afin d'observer la surface de fracture de l'échantillon. Le microscope utilisé permet d'obtenir des grossissements proches de 3 000 avec une résolution intéressante qui permet alors de distinguer clairement les agglomérats de dimension micronique mais il est en revanche impossible d'observer des MWNT isolés avec cette microscopie qui n'offre pas la résolution suffisante.

Les Figures 29 et 30 présentent respectivement des clichés de MEB des systèmes DGEBA/DDS et DGEBA/D2000. Pour chaque système, le polymère non chargé et les nanocomposites présentant des états de dispersion extrêmes sont visualisés.

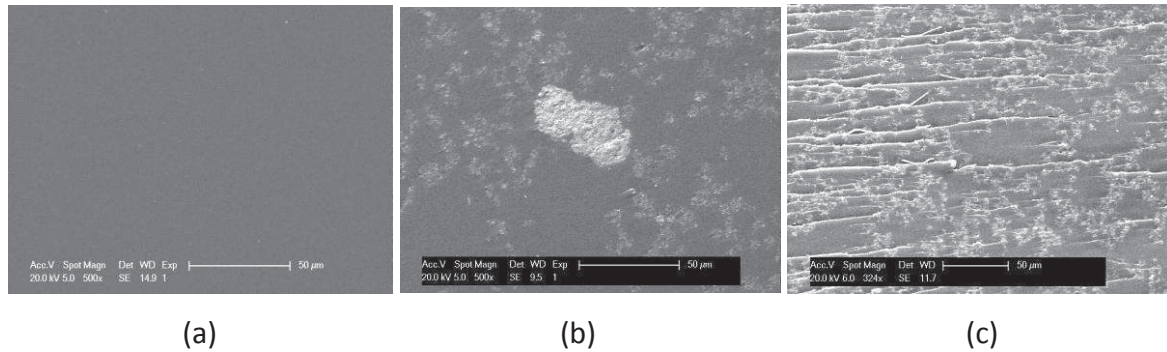


Figure 29 – Clichés de MEB des matériaux à matrice DGEBA/DDS, a- sans nanotube de carbone, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, c- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

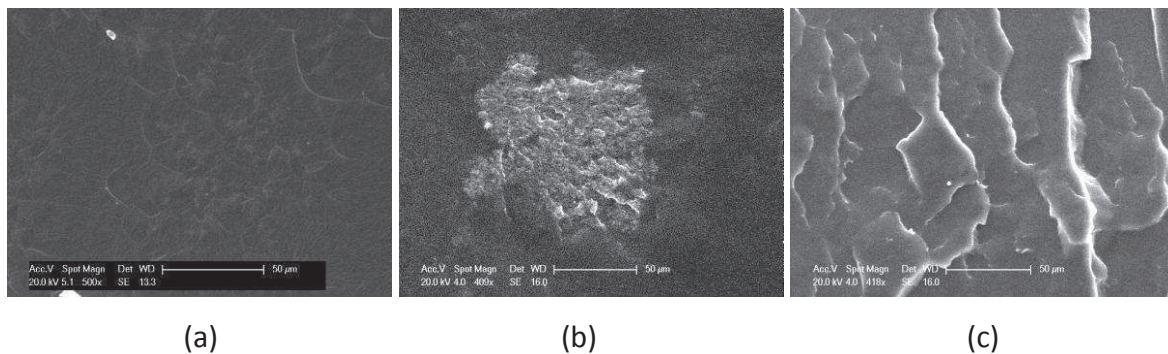


Figure 30 – Clichés de MEB des matériaux à matrice DGEBA/D2000, a- sans nanotube de carbone, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, c- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

Les agglomérats de nanotubes apparaissent sur les clichés, sous forme de taches claires et brillantes (ces taches ne sont pas observées dans le cas des échantillons non-chargés).

S'il n'est pas possible de distinguer les nanotubes de carbone individuellement, *ces observations MEB permettent d'avoir très rapidement une évaluation de la qualité de la dispersion au regard de la dimension des agglomérats de nanotubes* qui peuvent aller jusqu'à plusieurs dizaines de micromètres de diamètre dans le cas des mauvaises dispersions. Pour les bons états de dispersion réalisées à l'aide du mélangeur 3 rouleaux, des agglomérats de plus petite taille sont observés pour les nanocomposites avec le

comonomère DDS (quelques micromètres de diamètre). En revanche, pour les systèmes élastomères (Jeffamine D2000), les agglomérats ne sont plus distinguables dans ces bonnes dispersions.

On peut également souligner les différences de faciès de fracture entre les différents matériaux. Des surfaces de fracture lisses et régulières sont, en effet, observables pour les polymères non chargés comme pour les systèmes où les MWNT ne sont pas dispersés. Ce type de comportement fragile avec propagation instable de la fracture, est caractéristique des réseaux vitreux. Dans le cas d'un mauvais état de dispersion, la présence d'agglomérats microniques de MWNT ne modifie pas le mode de rupture.

En revanche, dans le cas des MWNT bien dispersés au moyen du mélangeur 3 rouleaux, la surface de fracture est rugueuse et irrégulière avec la présence de déformations plastiques par cisaillement.

L'analyse de ces surfaces donne des informations sur les interactions entre composants au sein des nanocomposites et sera approfondie dans la partie se focalisant sur les interactions au sein des nanocomposites (cf. paragraphe 2.D.2.1).

Il apparaît, cependant, nécessaire pour approfondir ces observations, d'augmenter le grossissement.

La microscopie électronique à transmission, MET, réalisée sur un MET JEOL 12 000 EX, permet d'atteindre des grossissements très intéressants de l'ordre de $\times 300\,000$. Des observations à l'échelle nanométrique sont donc réalisables et l'on peut donc obtenir très rapidement des informations sur les paramètres morphologiques des agglomérats et nanotubes de carbone isolés. En considérant les hétérogénéités que l'on peut constater au niveau des clichés de MEB et les forts grossissements que l'on peut atteindre avec le MET, il est nécessaire de se baser sur une analyse statistique afin d'être aussi représentatif que possible au niveau des différents paramètres de dispersions que l'on va déterminer avec l'analyse d'images des clichés de MET.

La préparation des échantillons pour observations au microscope à transmission est décrite en *Annexe I*.

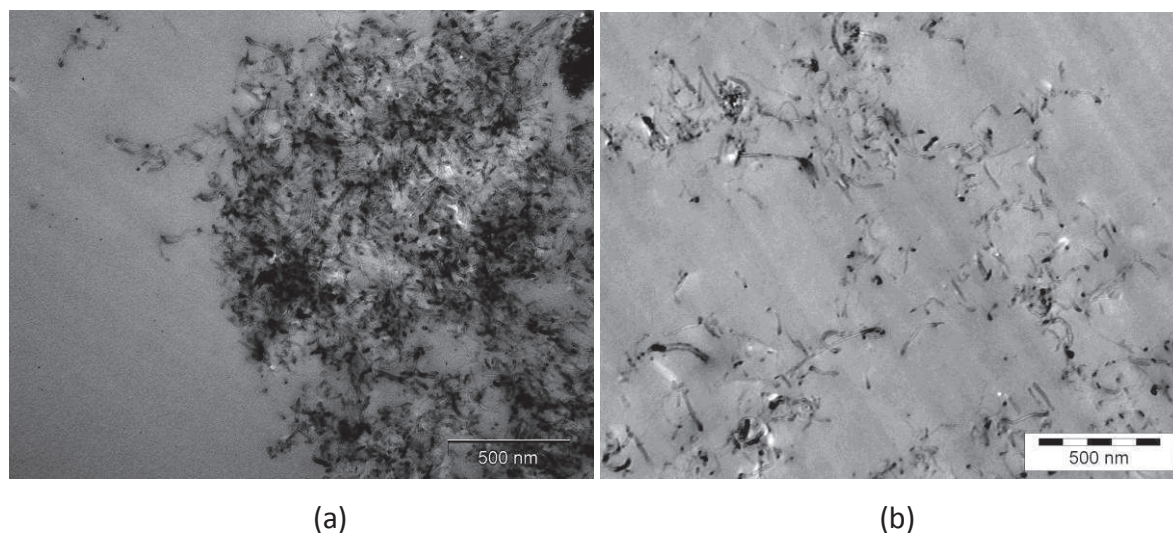


Figure 31 – Clichés de MET des échantillons à matrice DGEBA/DDS, a- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

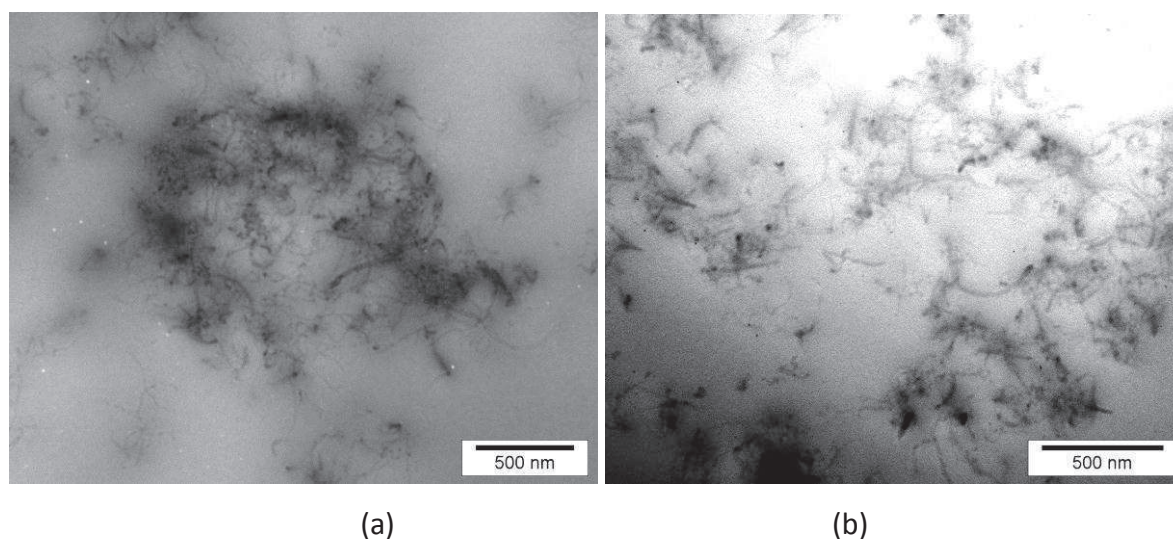


Figure 32 – Clichés de MET des échantillons à matrice DGEBA/D2000, a- avec des MWNT (0,7 % en masse) n'ayant pas été dispersés, b- avec des MWNT (0,7 % en masse) dispersés avec le mélangeur 3 rouleaux

Grâce à ces observations il est possible d'obtenir des informations sur la taille des agglomérats de MWNT (aux faibles grossissements, x 10 000) et sur leur densité ainsi que la faculté des MWNT à se désagglomérer grâce au protocole de dispersion qui a été utilisée (aux forts grossissements, x 100 000).

Il est cependant nécessaire de dépasser les dénominations « bons » ou « mauvais » états de dispersion. A l'aide d'un grand nombre de clichés de MET pris à divers grossissements, l'analyse d'images est un outil pertinent pour quantifier par différents paramètres, la morphologie des nanocomposites. Le but de cette analyse est ici de caractériser la dispersion des nanotubes de carbone de manière quantitative à l'aide de deux paramètres représentatifs de la qualité de la dispersion :

Le degré de dispersion est un paramètre destiné à évaluer la densité des particules/agglomérats à partir de leur volume et du nombre moyen de nanotubes qui les composent. Cette grandeur sera noté DD.

Le taux d'agglomérats microniques est une grandeur développée par Vermogen *et al* [219] qui correspond au rapport entre la surface occupée par les amas de taille micronique et la surface théorique occupée par les MWNT dans le nanocomposite. Elle sera notée $\mu_{\text{aggl}}\%$.

Les méthodes de calcul de ces paramètres sont décrites en détail en *Annexe J*.

Des clichés sont étudiés à des grossissements compris entre 10 000 et 100 000 pour chaque protocole de dispersion, afin d'être aussi représentatif que possible et d'effectuer la moyenne la plus juste.

Les valeurs de ces paramètres, pour chaque nanocomposite, sont reportées sur les Figures 33 et 34 pour les matrices avec les comonomères DDS et Jeffamine D2000 respectivement ainsi que dans le Tableau 2.

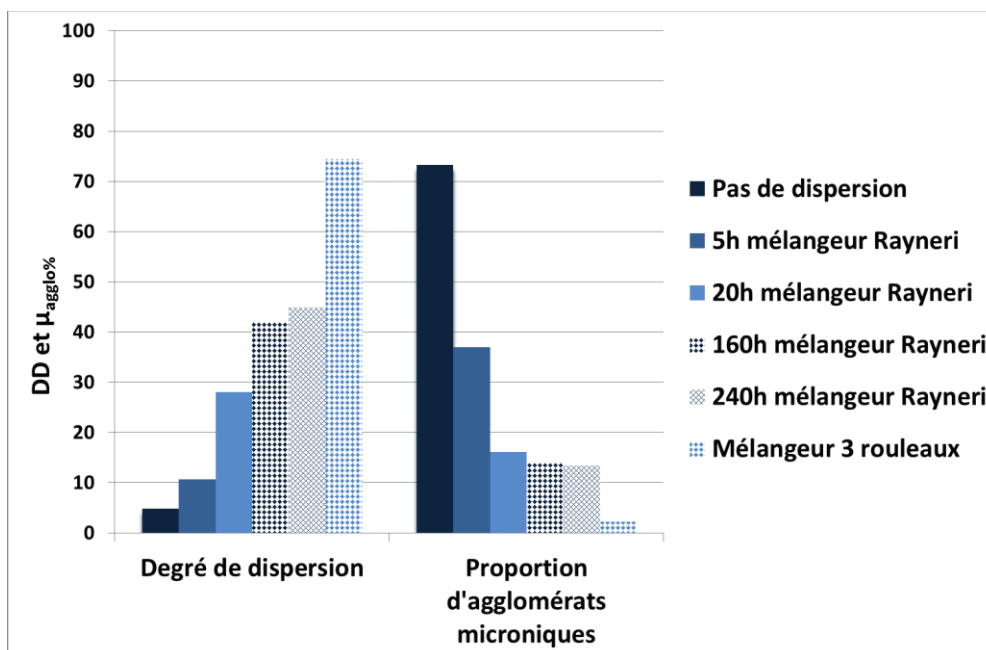


Figure 33 – Caractérisation de l'état de dispersion par analyse d'images des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des nanotubes de carbone

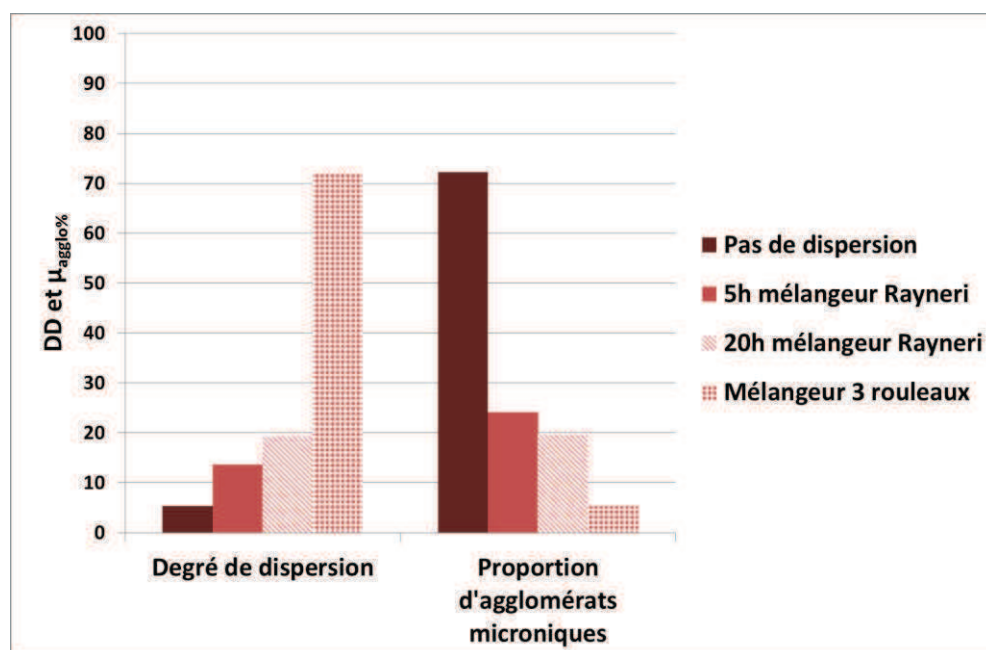


Figure 34 – Caractérisation de l'état de dispersion par analyse d'images des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % en masse) en fonction du protocole de dispersion des nanotubes de carbone

DGEBA/DDS	Pas de dispersion	5h	20h	160h	240h	Mélangeur 3 rouleaux
		mélangeur Rayneri	mélangeur Rayneri	mélangeur Rayneri	mélangeur Rayneri	
DD	4,9	10,6	28	42	44,9	74,5
$\mu_{\text{aggllo}}\%$	73,3	36,9	16,1	14	13,4	2,2

DGEBA/D2000	Pas de dispersion	5h	20h	Mélangeur 3 rouleaux
		mélangeur Rayneri	mélangeur Rayneri	
DD	5,3	13,6	19,2	71,9
$\mu_{\text{aggllo}}\%$	72,2	24,1	19,6	5,4

Tableau 2 – Valeurs des degrés de dispersion (DD) et proportions d'agglomérats microniques ($\mu_{\text{aggllo}}\%$) pour les nanocomposites à matrice polyépoxyde DGEBA/DDS et DGEBA/D2000 (0,7 % en masse de MWNT)

On constate notamment les limites du mélangeur Rayneri sur la Figure 33. Si l'on compare les valeurs de DD et $\mu_{\text{aggllo}}\%$ entre les échantillons dispersés pendant 160 heures et 240 heures avec le mélangeur Rayneri (soit + 50 % en temps de dispersion), on n'observe quasiment plus d'amélioration de la qualité des dispersions. ***Ce n'est qu'avec l'utilisation du mélangeur 3 rouleaux que des améliorations significatives de la qualité de l'état de dispersion apparaissent*** (nette amélioration du degré de dispersion et décroissance du pourcentage d'agglomérats microniques).

C'est d'ailleurs pour cette raison que l'utilisation du mélangeur Rayneri n'a pas été prolongée jusqu'à plusieurs centaines d'heures pour les systèmes avec le comonomère Jeffamine D2000.

Si l'on se penche sur toutes les valeurs de ces paramètres pour les différents états de dispersion, plusieurs conclusions peuvent être tirées.

Les nanocomposites ne présentant pas de dispersion aboutie ont logiquement des **degrés de dispersion très faible** (seule l'utilisation du mélangeur 3 rouleaux permet de dépasser une valeur de $DD = 50$). De la même façon, **leur proportion d'agglomérats microniques est particulièrement élevée** en dépassant même 70 % pour les échantillons à comonomère DDS.

L'utilisation du **mélangeur Rayneri**, même durant très peu de temps est assez efficace pour diminuer de manière significative la proportion d'agglomérats microniques et augmenter le degré de dispersion (de manière générale - 50 % et + 100 % respectivement au bout de cinq heures). **Cette méthode a cependant ses limites** comme cela a été expliqué précédemment. **Un maximum d'efficacité apparaît au bout d'une centaine d'heures ($DD \approx 45$, $\mu_{aggl\%} \approx 14$ %).**

Après un passage, **Le mélangeur 3 rouleaux augmente la qualité de la dispersion de manière significative, en atteignant des degrés de dispersion proches de 75**. De la même façon **la proportion d'agglomérats microniques est inférieure à 10 %**. Ces valeurs témoignent de bonnes qualités de dispersion mais, comme cela a pu être constaté sur les différents clichés par microscopie, tous les nanocomposites contiennent des agglomérats de nanotubes, même en très faibles quantités dans le cas des meilleures dispersions.

Malgré le cisaillement efficace induit par les différents outils de dispersion, il reste délicat de disperser les MWNT non fonctionnalisés de manière optimale à cause de leur enchevêtrement et des interactions de Van der Waals qui agissent entre eux.

En conclusion, des états de dispersion extrêmes ont été générés de manière contrôlée et bien caractérisés. Les degrés de dispersion passent de 5 à plus de 70 et les proportions d'agglomérats microniques sont comprises entre plus de 70 % et moins de 5 % des plus mauvais aux meilleurs états de dispersion.

2.B.3.3.b Cartographies des nanocomposites par spectroscopie Raman

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées grâce à un microscope Raman LabRAM HR (Jobin Yvon), à 25°C sur des surfaces de fracture des échantillons. Le rayonnement incident a une longueur d'onde de 514 nm.

Pour les deux nanocomposites, une épaisseur micronique ne présentant pas de MWNT est observée à la surface des nanocomposites.

La méthode détaillée dans les travaux de Du *et al* [220], a été appliquée sur un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) présentant un degré de dispersion de 10,6. Un pas moteur de 3 μm est défini et la surface analysée est de 30 x 60 μm^2 avec une profondeur d'analyse dans l'échantillon de l'ordre de quelques micromètres.

Les analyses sont, au préalable, réalisées sur un agglomérat de MWNT très dense et un spectre Raman contenant la signature des MWNT est alors obtenu (Figure 35) avec la présence, entre autres, des bandes caractéristiques D et G' (respectivement à 1 360 et 2 700 cm^{-1}) [221]. Les intensités de ces deux bandes évoluent notamment de la même façon à chaque point de mesure.

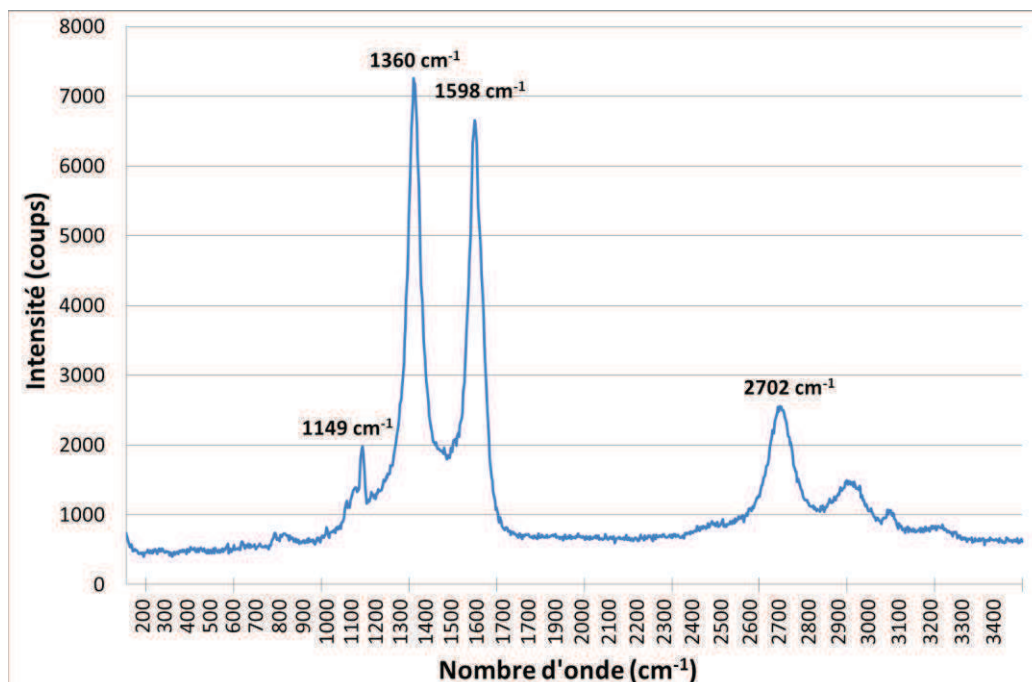


Figure 35 – Spectre Raman d'un agglomérat de MWNT au sein d'un nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), DD = 10,8

On effectue ensuite la même mesure sur une zone sans agglomérats de nanotubes apparents afin d'obtenir le spectre du polymère (Figure 36). C'est la bande proche de $1\,150\text{ cm}^{-1}$ qui est alors retenue comme signature du polymère (elle correspond aux cycles phényle).

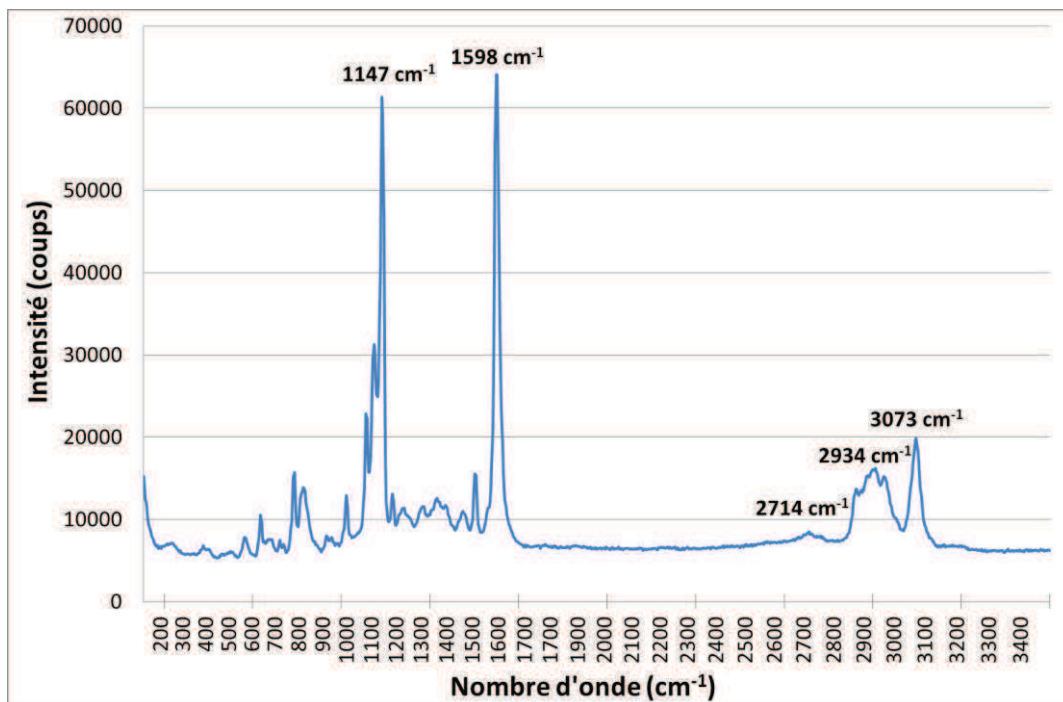


Figure 36 – Spectre Raman d'une zone sans agglomérats apparents du nanocomposite DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse), DD = 10,8

Afin de réaliser la cartographie, pour chaque point de mesure ($10 \times 20 = 200$ points au total) le rapport entre l'intensité de la bande D des MWNT à $1\,360\text{ cm}^{-1}$ sur l'intensité de la bande à $1\,146\text{ cm}^{-1}$ représentative de la matrice, est considéré (Figure 37).

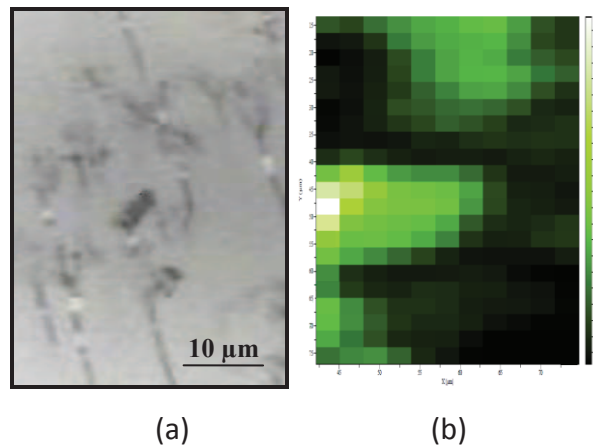


Figure 37 – a- Clichés de microscopie optique de l'échantillon (DD = 10,8) et b- Représentation de la cartographie réalisée à partir des spectres Raman, un code de couleur est établi. Le rapport (intensité de la bande des MWNT)/(intensité de la bande des fonctions époxyde) est représenté en blanc pour les valeurs élevées représentant les zones riches en MWNT et noir pour les faibles valeurs représentant les zones pauvres en MWNT)

Il apparaît alors que cet échantillon nanocomposite contient des nanotubes dispersés de manière très inhomogène (comme cela avait pu être constaté via les observations MEB et MET). La microscopie optique reste délicate à corréliser avec la cartographie Raman (qui analyse l'échantillon sur une certaine profondeur).

La réalisation de telles cartographies donne des informations intéressantes et pertinentes sur la qualité et l'homogénéité de la dispersion des nanotubes de carbone mais ne présente pas la résolution nécessaire pour quantifier finement un état de dispersion de MWNT.

2.B.3.3.c Conductivité électrique des nanocomposites

La conductivité électrique étant l'une des propriétés les plus prometteuses offertes par les nanotubes de carbone, elle a été mesurée sur les nanocomposites pour analyser l'influence de l'état de dispersion des MWNT sur celle-ci.

La méthode de caractérisation de la conductivité électrique des nanocomposites est décrite en *Annexe K*.

Les valeurs de conductivité électrique sont données en fonction de l'état de dispersion des nanotubes dans les nanocomposites à matrices DGEBA/DDS (Figure 38) et DGEBA/D2000 (Figure 39).

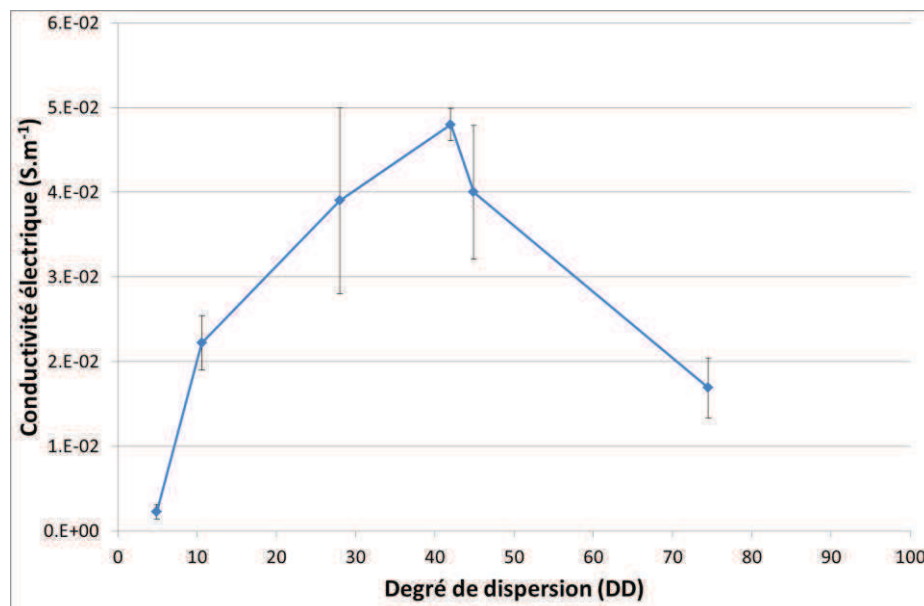


Figure 38 – Conductivité électrique des nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur degré de dispersion (20 V de tension appliquée, à 25°C)

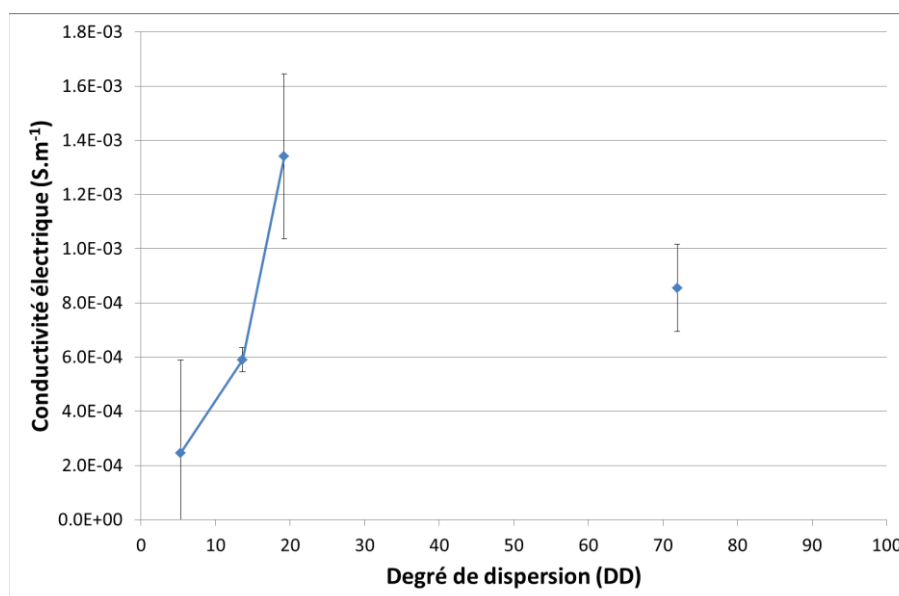


Figure 39 – Conductivité électrique des nanocomposites DGEBA/D2000/MWNT (0,7 % en masse) en fonction de leur degré de dispersion (20 V de tension appliquée, à 25°C)

La première conclusion est *qu'il n'est pas possible de caractériser simplement et moins encore de quantifier l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein d'une*

matrice polymère à l'aide de mesures de conductivité électrique. La conductivité électrique n'augmente pas systématiquement avec l'amélioration de la qualité de la dispersion. En considérant la tendance observée pour les deux matrices polymères, en partant du système avec les MWNT non dispersés jusqu'à un état de dispersion intermédiaire, une augmentation de cette conductivité est observée jusqu'à un maximum. A partir de cet état intermédiaire jusqu'aux meilleures qualités de dispersion, la conductivité électrique des nanocomposites décroît. Plusieurs états de dispersion peuvent alors potentiellement correspondre à une valeur de conductivité électrique donnée.

Il est compréhensible qu'aux faibles taux de charge de nanotubes de carbone, comme celui considérée dans cette étude (0,7 % en masse soit 0,3 % en volume), un état de dispersion peu abouti ne permettra pas à de gros agglomérats d'être en contact les uns avec les autres (ou suffisamment proches afin d'assurer une conductivité électrique par effet tunnel [222]), mais de la même façon, une dispersion très avancée procurera des nanotubes de carbone isolés qui ne seront plus en contact les uns des autres. Ainsi, c'est un état intermédiaire, composé d'agglomérats de plus petite taille au contact les uns des autres et formant un chemin percolant électriquement au sein de la matrice polymère, qui procurera une conductivité électrique optimale (Figures 40 et 41).

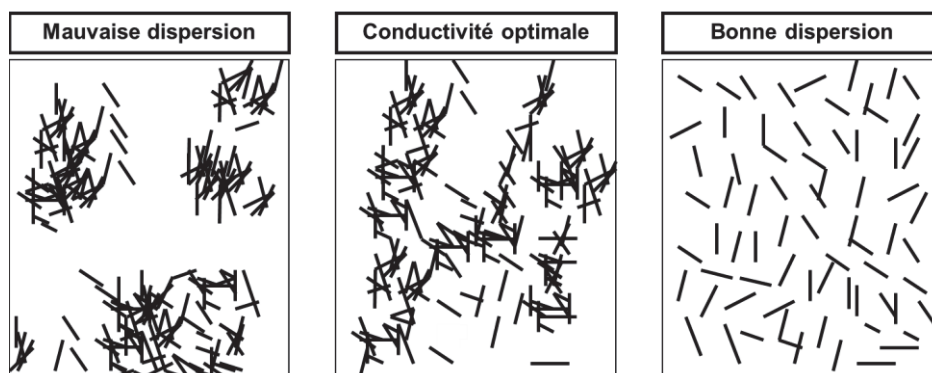


Figure 40 – Représentation schématique de l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur la conductivité électrique des nanocomposites

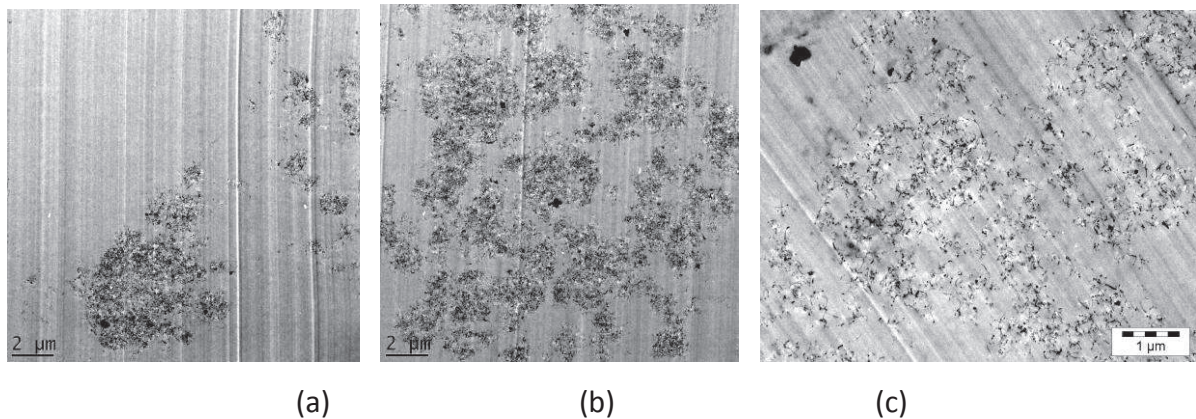


Figure 41 – Clichés de microscopie MET, de nanocomposites DGEBA/DDS/MWNT (0,7 % en masse, les nanotubes apparaissent sous la forme de particules sombre) représentant différents états de dispersion avec a- $DD = 4,9$ et $\sigma = 2,3 \cdot 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$; b- $DD = 42$ et $\sigma = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$ et c- $DD = 74,5$ et $\sigma = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}$

Ce phénomène a pu être rapporté dans la littérature (cf. 1.B.2). Dans la majorité des travaux, il a été observé que la meilleure conductivité électrique intervenait lorsque l'état de dispersion correspond à un réseau de nanotubes connectés entre eux (percolation électrique) [223-226]. Cet état de dispersion ne correspondant pas nécessairement à une dispersion optimale qui conduirait les nanotubes à être isolés les uns des autres aux faibles pourcentages.

De plus, si l'on compare les valeurs de conductivité électrique entre les deux matrices polymères, une différence d'un ordre de grandeur entre les deux systèmes est alors observable. En effet, les valeurs de conductivité électrique des nanocomposites à matrice DGEBA/DDS atteignent des valeurs supérieures à 10^{-2} S.m^{-1} alors que les nanocomposites à matrice DGEBA/D2000, présentant les meilleures conductivités électriques, dépassent difficilement 10^{-3} S.m^{-1} . Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les deux électrodes circulaires appliquent une force de 200 newtons sur les échantillons. Ainsi, si le système vitreux DGEBA/DDS se déforme peu, le polymère élastomère DGEBA/D2000 va fortement se déformer sous l'action de cette force en orientant les nanotubes et ainsi influençant la conductivité électrique des nanomatériaux [227, 228].

Même si les résultats obtenus sont intéressants et méritent d'être approfondis, les mesures de conductivités électriques ne peuvent pas être utilisées en tant que méthode directe de caractérisation de l'état de dispersion des nanotubes.