
Outils et méthodes de caractérisation de l'état de dispersion

La dispersion des nanotubes de carbone impactant les propriétés des nanocomposites, il est donc primordial d'identifier les grandeurs qui pourront permettre de la caractériser quantitativement au sein du polymère dans lequel ils ont été incorporés.

Plusieurs méthodes analytiques sont envisageables pour caractériser l'état de dispersion selon que l'on effectue ces analyses pour des nanocomposites à matrices polymères. Si certaines techniques de caractérisation de ces nanocomposites sont similaires quel que soit le polymère, les différences de mise en œuvre entre thermoplastiques et thermodurcissables impliquent que certaines méthodes ne soient compatibles qu'avec un type de système.

Différentes techniques expérimentales permettant de quantifier l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein des nanocomposites sont donc présentées ci-dessous en fonction de la nature du polymère.

1.C.1 Systèmes à matrices thermodurcissables

Le suivi de la dispersion des nanotubes de carbone dans le système réactif thermodurcissable peut être réalisé lors des différentes étapes du procédé d'élaboration à savoir *i)* dans le pré-polymère, *ii)* dans le mélange réactif et *iii)* dans le nanocomposite final.

Lors de la réalisation de nanocomposites à matrices thermodurcissables, les charges sont dispersées dans l'un des réactifs avant de mélanger les réactifs entre eux. Il est alors possible d'effectuer des caractérisations sur la suspension de nanotubes dispersés au sein du monomère réactif (ou pré-polymère).

Après l'étape de mélangeage des deux réactifs, la réticulation de la matrice a lieu durant le cycle de cuisson. Cette polymérisation conduisant à la formation d'un réseau polymère tridimensionnel, peut être influencée par de nombreux paramètres dont l'état de dispersion. Le suivi cinétique de cette réaction permet donc d'avoir des informations sur la qualité de la dispersion.

Enfin, les études réalisées sur les nanomatériaux à l'état solide présentent l'avantage de donner des informations sur la qualité de la dispersion dans les systèmes figés. Elles sont directes (comme la microscopie électronique) mais restent des caractérisations très locales.

1.C.1.1 Dans un pré-polymère

Lors de la première étape de la mise en œuvre de nanocomposites thermodurcissables, les nanotubes de carbone sont préalablement dispersés dans un des composants réactifs du polymère. Il est pertinent de caractériser l'état de dispersion à cette étape car il est alors représentatif des interactions charges/pré-polymère à l'état liquide.

L'analyse rhéologique des suspensions NTC/pré-polymère s'avère particulièrement pertinente pour caractériser l'état de dispersion des nanotubes et pour comprendre l'organisation de ces nanoparticules dans le milieu dans lequel elles sont introduites. La signature rhéologique des suspensions est, en effet, très sensible aux nano- et méso-structures de ces suspensions. La caractérisation des suspensions de nano-objets dans un milieu polymère de faible viscosité permet ainsi d'obtenir des informations précieuses sur la disposition et l'état de dispersion des nanoparticules au sein de celui-ci (dans la plupart des cas, une bonne corrélation entre l'état de dispersion des charges dans la suspension et celui du nanocomposite final réticulé peut être établie [134-137], il faut cependant considérer

que l'ajout du monomère réactif, le mélange des composants ainsi que l'étape de cuisson peuvent influencer l'état de dispersion final [138-140]).

Ces méthodes ont initialement été développées pour des suspensions de nanoparticules d'argile. Krishnamoorti *et al* [137, 141] et Giannelis *et al* [142], ont notamment étudié la relaxation des chaînes polymère confinées entre les feuillets nanométriques. La caractérisation du degré d'exfoliation de ces nanoparticules de silicates lamellaires ou de leur orientation a également été considérée dans plusieurs travaux [135, 143, 144].

La rhéologie est donc une méthode rapide et non destructive pour évaluer l'état de dispersion de particules telles que les nanotubes de carbone dans un polymère à l'état fondu ou dans un pré-polymère. Une très petite quantité de nanotubes de carbone peut radicalement modifier les propriétés rhéologiques de tels systèmes. D'une manière générale, les particules présentant un facteur de forme significatif ont la possibilité de percoler rhéologiquement à de très faibles fractions volumiques (moins de 1 %) contrairement à des nanoparticules sphériques qui nécessitent des fractions de quelques dizaines de pourcents [145].

Pour effectuer un parallèle avec les percolations électrique et thermique mentionnées précédemment, la percolation rhéologique ne nécessite un réseau tridimensionnel de nanotubes de carbone en contact (quasi)direct (Figure 13) [104, 146]. En effet, d'un point de vue rhéologique, ce sont les interactions entre nanotubes de carbone mais également entre nanotubes de carbone et chaînes polymères qui permettent d'atteindre la percolation. Dès lors que la distance entre deux nanotubes est de l'ordre de grandeur du rayon de giration d'une chaîne de pré-polymère, alors les nanotubes se trouvent en configuration confinée et ont un impact sur la dynamique moléculaire de ces chaînes.

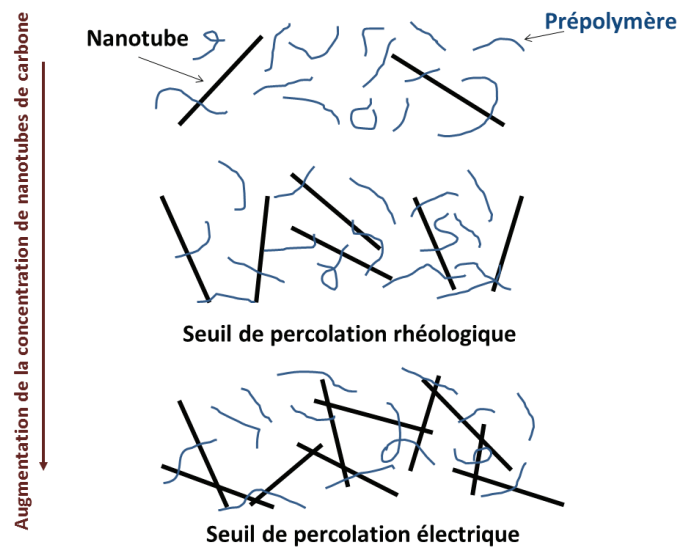


Figure 13 - Représentation schématique des percolations rhéologique et électrique

Dans le cas de nanotubes de carbone suffisamment bien dispersés aidant à la formation d'un réseau, ou inversement, pour des agglomérats microniques ne changeant que peu la viscosité du polymère, ces comportements peuvent donc être mis en lumière par différentes mesures viscoélastiques. La caractérisation de suspensions NTC/pré-polymère époxyde par mesures rhéologiques a déjà fait l'objet de plusieurs travaux [89, 140, 147-149].

Grâce, notamment, à des *mesures rhéologiques en régime dynamique*, des balayages en fréquence dans le domaine linéaire peuvent être effectués afin d'obtenir des informations sur les suspensions de nanoparticules. L'organisation et la dispersion des nanocharges se caractérisent alors par l'observation des valeurs des modules de conservation G' et de perte G'' aux basses fréquences. Il faut noter que pour la plupart des suspensions, les pré-polymères de faibles masses molaires (300 à 1 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) se comportent d'un point de vue rhéologique comme des fluides newtoniens (dépendance des modules dans la zone terminale en $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$ avec ω la pulsation de sollicitation). En revanche, dans le cas d'une bonne dispersion des nanotubes de carbone avec formation d'un réseau percolant rhéologiquement, aux faibles fréquences de sollicitation, la formation d'un plateau est observée et la pente des modules de conservation et de perte décroît jusqu'à devenir indépendante de la fréquence. La suspension adopte ainsi un comportement de gel viscoélastique.

Si la dispersion n'est pas suffisamment poussée et que l'on est en présence d'agglomérats de nanotubes éloignés les uns des autres plutôt que d'un réseau percolant rhéologiquement, un comportement de fluide viscoélastique est observé. De cette façon **les qualités de dispersion peuvent être hiérarchisées** (à fractions massiques de nanotubes de carbone équivalentes) **en relevant i) la valeur de la pente des modules G' et G'' aux faibles fréquences** (plus exactement la valeur de l'exposant Δ dans la loi puissance $G' \sim \omega^\Delta$) **ainsi que ii) la valeur de ces modules à la fréquence minimale** [135, 140, 147].

Dans les travaux de Fan *et al* [147] (Figure 14), une différence de plus de deux ordres de grandeur est notamment constatée au niveau des valeurs de G' sur deux suspensions MWNT/époxyde avec des états de dispersion éloignés, à $0,01 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ (larges agglomérats de MWNT vs. Bon état de dispersion). Ce phénomène reste vrai, mais moins prononcé, pour le module de perte G'' par rapport au module de conservation G' .

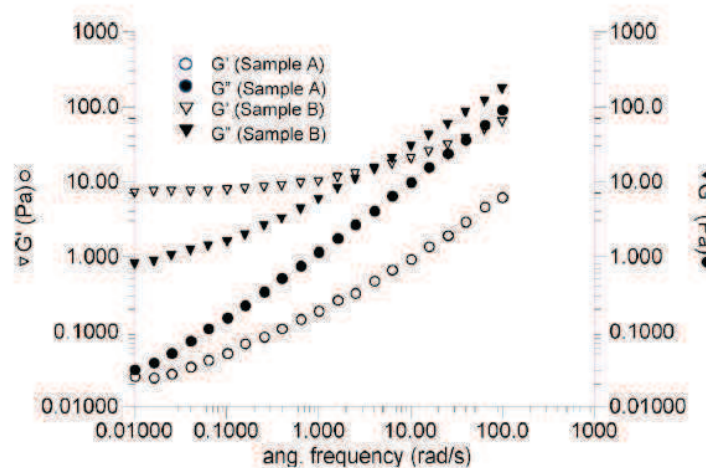


Figure 14 – Valeurs des modules de conservation (G') et de perte (G'') lors de balayages en fréquence sur une suspension A contenant de larges agglomérats de MWNT et une suspension B où les MWNT présentent une bonne dispersion [147]

Il faut cependant mentionner les travaux de Song *et al* [89] qui, contrairement à la majorité des autres études sur les propriétés rhéologiques, montrent que c'est avec le plus mauvais état de dispersion que les valeurs des modules de conservation et de perte, sont les plus élevées et que les valeurs des pentes sont les plus faibles. Ces mêmes observations se retrouvent également dans les travaux de Fan *et al* [147] qui les expliquent par la formation d'un réseau percolant d'agglomérats lorsque ceux-ci sont de dimensions suffisamment importante.

Les **mesures rhéologiques en écoulement** peuvent également être appliquées aux suspensions de nanoparticules dans un pré-polymère. C'est l'évolution de la viscosité qui est suivie en fonction du taux de cisaillement appliqué à l'échantillon de façon croissante. Il faut prendre en considération que le pré-polymère est, dans la grande majorité des cas, assimilé à un fluide newtonien (sa viscosité est fixe et indépendante du taux de cisaillement). Ainsi, tout comportement viscoélastique apparaissant suite à l'ajout de nanoparticules, leur est attribué.

L'amélioration de l'état de dispersion a alors pour influence, l'apparition d'un comportement rhéofluidifiant se caractérisant par une forte augmentation de la viscosité aux faibles taux de cisaillement (formation d'un réseau composé de nano-objets et de chaînes pré-polymères). Lorsque le taux de cisaillement augmente, ce réseau tridimensionnel est alors détruit suite à l'alignement des nanoparticules dans la direction de la contrainte (ce phénomène s'applique tout particulièrement aux nanoparticules à grand facteur de forme comme les nanotubes de carbone). La valeur de la viscosité rejoint progressivement celle du polymère non chargé.

Ce sont les valeurs seuils de viscosité aux faibles taux de cisaillement qui permettent alors d'évaluer l'état de dispersion des nanotubes (à fractions massiques équivalentes). Plus les nanotubes sont bien dispersés et tendent à former avec le pré-polymère un réseau tridimensionnel solide, plus cette viscosité est importante.

Dans les travaux de Fan *et al* [147], une augmentation de près de deux ordres de grandeur de la viscosité est constatée, à fraction massique égale et aux faibles taux de cisaillement, entre la suspension MWNT/époxyde contenant de larges agglomérats de MWNT et celle uniformément dispersée avec quelques petits agglomérats.

Franchini *et al* [140] ont observé une viscosité plus importante aux faibles taux de cisaillement pour une suspension MWNT/époxyde bien dispersée, chargée à 1 % en masse, par rapport au même type de suspension, chargée à 1,4 % en masse mais avec une dispersion de moins bonne qualité (Figure 15).

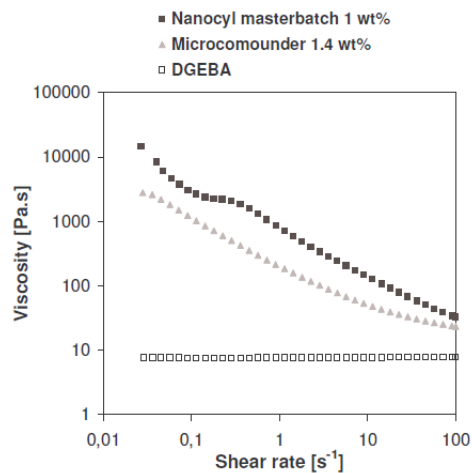


Figure 15 – Viscosité de suspensions de nanotubes de carbone présentant différentes qualités de dispersion et du pré-polymère DGEBA seul, en fonction du taux de cisaillement qui leur sont appliqués [140]

1.C.1.2 Dans le système réactif pendant la réticulation

Si l'on s'intéresse aux systèmes réactifs époxyde-amine, plusieurs nanocharges sont identifiées pour avoir un effet catalytique sur la polymérisation des réseaux polyépoxyde. Les travaux de Lan *et al* [150] ou encore ceux de Wang *et al* [151] ont démontré l'effet catalytique de nanoparticules de montmorillonite notamment. Cet effet a aussi été prouvé pour des particules de silice [152, 153] ainsi que pour des nanoparticules carbonées (noir de carbone, fibres de carbone [154] mais également SWNT [155, 156] et MWNT [140, 157]) à plusieurs reprises.

Ce sont notamment les groupements hydroxyle présents sur les parois externes des nanotubes qui vont réagir avec les cycles oxirane des pré-polymères [158].

Il a également été suggéré, dans le cas des nanotubes de carbone, que l'effet catalytique est lié à leur conductivité thermique au sein du système réactif [155].

Wu *et al* [154] ont prouvé que cet effet catalytique était directement lié à la surface spécifique des charges à base de carbone au travers d'une étude réalisée sur des

nanocomposites à matrice polyépoxyde, chargés avec des fibres de carbone, des nanofibres de carbone ou du noir de carbone.

La qualité de la dispersion joue donc un rôle prépondérant sur l'effet catalytique des nanocharges au même titre que la fraction massique. Une dispersion optimisée permet d'exacerber l'aire de contact entre les fonctions hydroxyle et les pré-polymères réactifs à fraction massique égale, conduisant ainsi à une augmentation de l'effet catalytique des nanocharges concernées, sur la réticulation du système thermodurcissable.

Partant de ce principe, les nanotubes de carbone, grâce à leur grande surface spécifique conduiront à un effet catalytique pour des systèmes réactifs de type époxyde/amine. Cet effet est alors directement influencé par l'état de dispersion des nanotubes.

Ainsi l'étude des différents paramètres de la cinétique de réticulation des nanocomposites thermodurcissables et de leur intensité peut permettre d'estimer indirectement l'état de dispersion au sein des systèmes réactifs.

1.C.1.2.a Détermination du taux de conversion des fonctions époxyde

Les nanotubes de carbone peuvent avoir un effet sur la cinétique de polymérisation des systèmes réactifs, notamment sur le taux de conversion de la réticulation qui peut se traduire par une **analyse du taux de conversion des fonctions époxyde** dans le cas d'une matrice polyépoxyde.

Les travaux de Xie *et al* [157] déterminent la vitesse de réaction $\frac{d\alpha}{dt}$, ainsi que le taux de conversion de fonctions époxyde α , lors de DSC isothermes sur des systèmes réactifs MWNT/époxyde/amine. Ces grandeurs sont déduites à partir de l'évolution du flux thermique en fonction du temps.

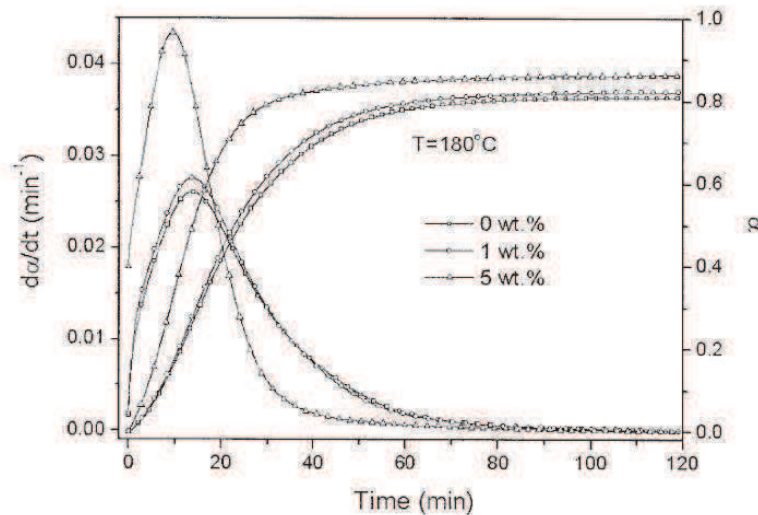


Figure 16 – Conversion, α , et vitesse de polymérisation, $\frac{d\alpha}{dt}$, pour différentes fractions massiques de MWNT dans un mélange réactif TGDDM/DDS à 180°C [157]

L'évolution de ce taux de conversion dans le temps peut alors être suivie en fonction de la fraction massique des MWNT (Figure 26). La vitesse de réaction atteint son maximum plus rapidement et a une valeur plus importante, dans le cas où des MWNT sont incorporés au système réactif. Plus la fraction massique est élevée et plus cet effet est prononcé. De la même façon, plus cette fraction massique de MWNT est élevée et plus la conversion des fonctions époxyde est avancée après deux heures à une température donnée.

Puglia *et al* [155] ont effectué le même constat en ajoutant des SWNT dans un système réactif polyépoxyde. Le taux de conversion des fonctions époxyde est nettement augmenté (après un temps donné à température isotherme) par l'ajout de 5 % de SWNT en masse mais cet effet n'augmente en revanche, pas proportionnellement avec 10 % de SWNT, ce qui montre ses limites.

Il est également possible d'étudier l'influence de nanocharges, notamment des nanotubes de carbone, sur d'autres paramètres de la cinétique de polymérisation de la matrice, notamment l'énergie d'activation de la réticulation.

1.C.1.2.b Détermination de l'énergie d'activation

L'utilisation de nanocharges ayant un effet catalytique sur la polymérisation de systèmes époxyde/amine, elle impacte par conséquent l'énergie d'activation de ces réactions.

Celle-ci peut être déterminée en utilisant **la loi d'Arrhenius** (1) qui exprime la dépendance de la vitesse d'une réaction en fonction de la température. Il s'agit d'une loi empirique basée sur des résultats expérimentaux obtenus à des températures fixes.

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{R.T^2} \quad (1)$$

Avec :

k	Coefficient de vitesse de la réaction
T	Température (Kelvin)
R	Constante des gaz parfaits
Ea	Energie d'activation molaire (J.mol ⁻¹)

On peut notamment citer les travaux de Fainleib *et al* [159] qui, à l'aide de cette loi, ont déterminé l'influence de MWNT sur la polymérisation d'une matrice thermodurcissable. L'effet catalytique augmente avec la fraction massique en MWNT et l'énergie d'activation décroît de 32 à 17 kJ.mol⁻¹ entre le système non chargé et celui contenant 0,10 % de MWNT en masse.

Toujours sur la base de ce modèle, Xie *et al* [157] ont effectué le même constat sur des systèmes réactifs polyépoxyde (TGDDM/DDS) chargés de MWNT jusqu'à 5 % en masse. L'énergie d'activation de la réaction initiale peut décroître de près de 50 %.

L'énergie d'activation a également été évaluée grâce à des mesures calorimétriques sur un système réactif polyépoxyde par El Sawi *et al* [160]. L'ajout de DWNT jusqu'à 0,7 % en masse la fait décroître de manière de plus en plus prononcée avec l'augmentation de la fraction massique.

La méthode de Kissinger [161] permet également de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la réaction de réticulation. Cette méthode utilise des analyses calorimétriques dynamiques. Hayaty *et al* [162] ont appliqué cette méthode à la polymérisation de système polyépoxyde au moyen de mesures DSC et celle-ci semble être en bon accord avec les résultats expérimentaux. Différentes rampes de température sont appliquées aux systèmes réactifs jusqu'à une température suffisamment élevée pour assurer la réticulation complète des réseaux. Le pic d'exothermie apparaît alors à une température dépendant de la rampe en température choisie. Plus la température augmente rapidement, plus le pic d'exothermie apparaît à une température élevée (Figure 17).

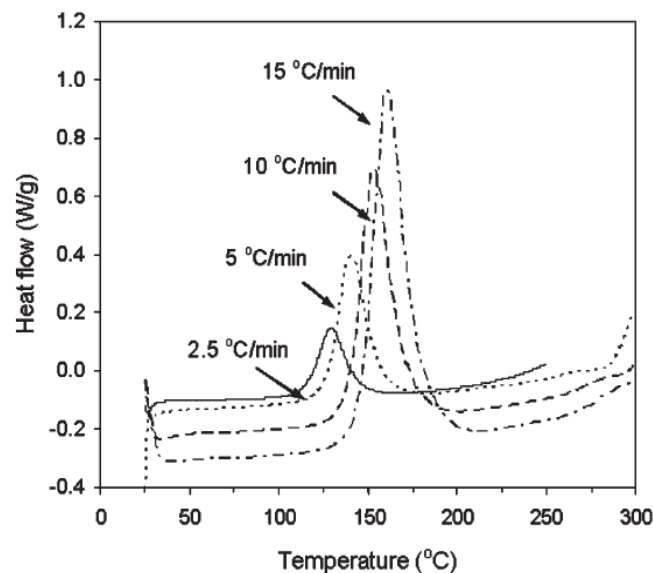


Figure 17 - Représentation graphique des exothermes de réticulation suivant différentes rampes en température, pour un système époxyde/amine [162]

C'est à partir de la valeur des rampes en température associée à la température de leur pic d'exothermie que l'énergie d'activation de la réaction peut être déduite.

1.C.1.2.c Détermination du temps de gélification

La détermination du temps de gélification par le biais d'analyses rhéologiques sur le mélange réactif nanochargé, **permet de mettre en évidence le rôle catalytique des nanocharges et leur influence sur le changement de comportement physique du système**

réactif. La formation d'un réseau polymère tridimensionnel s'accompagne de l'apparition d'une élasticité du matériau. Le temps de gélification correspond à la formation de ce réseau tridimensionnel qui se caractérise par un passage d'un état liquide à un gel de viscosité infinie (Figure 18).

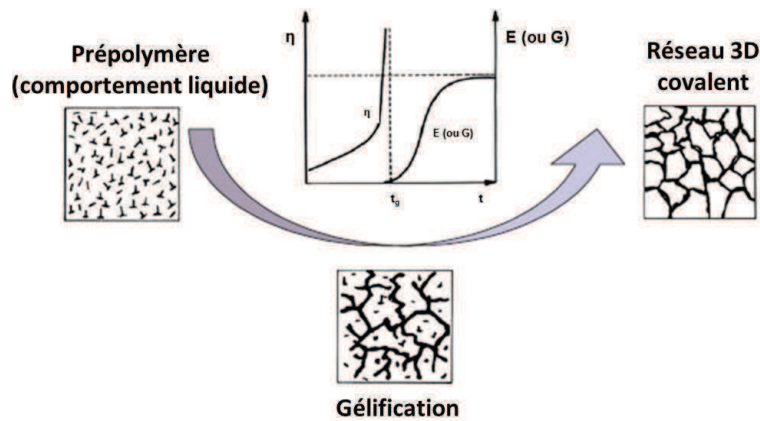


Figure 18 - Evolution de la viscosité et des modules lors de la réticulation d'un polymère thermodurcissable [140]

Le temps de gélification peut être déterminé au moyen d'analyses rhéologiques dynamiques (en fonction de la fréquence) à différents temps de réaction. Pour chaque fréquence, l'évolution de $\tan \delta$ (le facteur de perte égal à G''/G') est représentée en fonction du temps. Le point de gélification est alors défini au temps de croisement des courbes de $\tan \delta$ pour chaque fréquence [163, 164]. Ce phénomène est illustré sur la Figure 19.

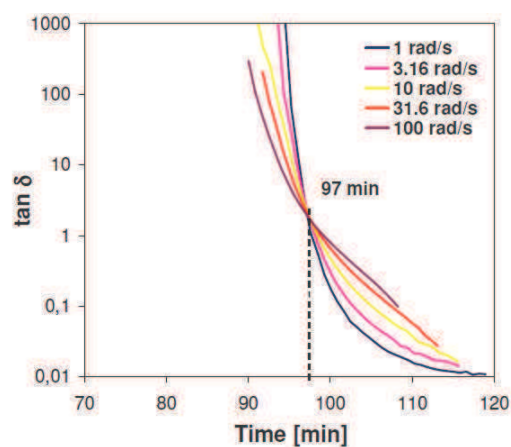


Figure 19 – Facteur de perte en fonction du temps de réaction pendant la réticulation d'un réseau époxyde-amine à 135°C [140]

Dans ces travaux, Le Pluart [138] constate que la présence de nanoparticules de montmorillonite catalyse la réaction de réticulation de différents systèmes polyépoxyde. Un état de dispersion (exfoliation) plus poussé favorise la polymérisation entre les feuillets de montmorillonite et influence de la même façon les temps de gélification. Sur un système DGEBA/D2000, une différence de près de 30 % du temps de gélification est observée entre différentes charges d'argile en même proportion. Ce sont les nanocharges présentant la distance interfoliaire la plus importante qui présentent le temps de gélification plus court.

Franchini [140] a effectué la même observation avec des nanoparticules de sépiolite. Le temps de gélification du système réactif polyépoxyde diminue lorsque la dispersion des nanocharges est améliorée, à fraction massique égale. Cet effet est accentué avec l'augmentation de la fraction massique des nanocharges.

Le temps de gélification décroît également lorsque des MWNT sont ajoutés à la matrice polyépoxyde. Cet effet catalytique est, en revanche, beaucoup plus prononcé lorsque les nanotubes sont fonctionnalisés et donc mieux dispersés (25 % de différence entre les temps de gélification obtenus avec MWNT fonctionnalisés ou non).

Grâce à ces différentes techniques présentées successivement, il est possible d'étudier en détails l'effet catalytique des nanotubes de carbone. L'étude de l'intensité de cet effet permet de dégager des informations sur leur état dispersion.

On peut donc étudier la cinétique de la réaction et l'évolution physique du réseau polymère grâce à différents paramètres :

- ***L'énergie d'activation*** de la réaction de réticulation
- ***Le taux de conversion des fonctions époxyde***, qui suit l'évolution de la réticulation pendant un cycle de cuisson isotherme
- ***Le temps de gélification***, qui caractérise le temps nécessaire à la formation d'un gel solide

Il apparaît que l'influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur la polymérisation, n'est pas systématiquement étudiée dans les travaux bibliographiques cités précédemment. Cependant, dans ces études, l'intensification de cet effet catalytique suite à l'augmentation de la fraction massique de nanoparticule prédit bien qu'à fraction massique égale, une amélioration de la dispersion aura le même effet (augmentation de la « quantité » d'interface nanotubes/système réactif).

En comparant les valeurs de ces différents paramètres (que l'on peut obtenir durant la mise en œuvre des nanocomposites) avec des valeurs références correspondant à de « bons » et de « mauvais » états de dispersion, obtenus au préalable, il est alors possible d'avoir des informations sur l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans une matrice thermodurcissable pendant sa polymérisation.

1.C.1.3 Dans le nanocomposite final

Si les mesures rhéologiques et calorimétriques permettent d'effectuer une première estimation de la qualité de la dispersion dans les différents mélanges nanotubes/pré-polymère avant et pendant la réticulation, il reste important de pouvoir corrélérer et coupler ces résultats avec des caractérisations réalisées sur les nanocomposites finaux.

Grâce aux précédentes évaluations réalisées sur les suspensions de nanotubes, il est en effet, possible de comparer l'état de dispersion de plusieurs échantillons entre eux, cependant, en considérant que la polymérisation peut intervenir sur des temps longs et engage des processus chimiques modifiant fortement la viscosité et la morphologie de ces constituants, rien ne garantit que l'état de dispersion initial ou intermédiaire des nanotubes de carbone dans un ou plusieurs réactifs, soit identique à l'état de dispersion final dans la matrice réticulée.

De plus, avec les méthodes présentées précédemment, ce sont des informations sur l'état de dispersion relatif des polymères qui sont obtenues mais pas une quantification de

celui-ci. En effet, il est simplement possible de comparer plusieurs systèmes entre eux et ainsi d'affirmer lesquels sont les « mieux » dispersés, mais il n'est pas possible de déduire la morphologie exacte des entités dispersées (à savoir quelle est la proportion de nanotubes individuellement dispersés par rapport à la proportion d'agglomérats). Les échantillons comparés entre eux doivent avoir exactement la même fraction massique de nanotubes de carbone afin de pouvoir juger l'état de dispersion car ces paramètres dépendent énormément du taux massique de nanotubes.

Les états de dispersion de nanotubes de carbone dans des polymères ne peuvent pas être mis en évidence par des méthodes de diffusion de rayonnement SAXS ou SANS (comme cela peut être réalisé avec d'autres types de nanocharges) compte tenue de la faible différence de densité électronique entre NTC et matrice (composés de carbone). Aussi, les microscopies électroniques, particulièrement bien adaptées aux dimensions submicroniques des nanocomposites, sont des techniques de caractérisation qui permettent de visualiser et de quantifier les nanotubes de carbone et leurs agglomérats.

Microscopies électroniques

Deux microscopies électroniques peuvent être utilisées de façon complémentaire. La microscopie électronique à balayage (MEB et MEB environnemental), qui est une microscopie qui peut être réalisée sur des nanocomposites fracturés. Cependant, il reste délicat d'aller au-delà de grossissements supérieurs à 50 000 à une bonne résolution. Distinguer des nanotubes individuellement dispersés peut alors être difficile. La microscopie à balayage a donc été utilisée dans plusieurs travaux pour évaluer la taille moyenne des agglomérats de nanotubes de carbone au sein d'une matrice thermodurcissable, ainsi que leur nombre [70, 89, 90, 93, 130, 165].

Pour déterminer la densité des agglomérats et visualiser des nanotubes isolés, la microscopie électronique à transmission (MET) s'avère être l'outil le plus efficace. Ces microscopes électroniques peuvent atteindre des grossissements supérieurs à 500 000 et permettent donc d'observer les nanotubes de carbone de manière distincte dans ce même type de polymère [70, 93, 147]. La préparation des échantillons est en revanche plus longue (ultramicrotomie pour réaliser des coupes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur).

Afin de pouvoir tirer tous les bénéfices possibles des observations microscopiques et ainsi caractériser l'état de dispersion représentatif des différents échantillons, il est possible de réaliser des **analyses d'image en définissant différents paramètres qui permettront de quantifier la qualité de la dispersion.**

On peut par exemple citer les travaux de Vermogen *et al* [166] qui ont appliqué l'analyse d'images à des systèmes nanoparticules d'argile/polypropylène en déterminant la proportion d'agglomérats microniques présent grâce à l'aire théorique occupée par les nanoparticules et en la comparant à l'aire occupée par les agglomérats microniques. Cette grandeur est déterminée grâce à l'analyse d'un grand nombre de clichés à de multiples grossissements.

Li *et al* [93] ont également considéré deux paramètres permettant de caractériser l'état de dispersion de nanocomposites à l'aide de l'analyse de clichés microscopiques : Le premier renseigne sur la densité des agglomérats de NTC et le second détermine la fraction volumique d'agglomérats dans le nanocomposite.

Enfin l'étude de Villmow *et al* [167] permet de déterminer un indice de dispersion correspondant à l'aire occupée par les agglomérats de nanotubes de carbone sur les clichés microscopiques. Le nombre d'agglomérats moyen retrouvés par unité de surface est également représentatif de l'état de dispersion des échantillons.

Grâce à ces différents travaux, il apparaît alors possible de caractériser les différents états de dispersion de manière quantitative et bien représentative du nanocomposite lorsque ces mesures sont réalisées sur un nombre de clichés suffisamment important.

Cartographies par spectroscopie Raman

Une autre méthode s'appuie sur l'analyse par spectroscopie Raman des nanocomposites. En effet, lorsqu'ils sont soumis à l'excitation d'un laser à certaines longueurs d'onde, les nanotubes de carbone réémettent des radiations à des longueurs d'onde différentes de celle, incidente, du laser qui les sollicite. Ils présentent notamment plusieurs bandes d'énergies caractéristiques (le mode radial, les bandes G, D et G') [168]. Le spectre Raman d'un nanotube de carbone est représenté sur la Figure 20.

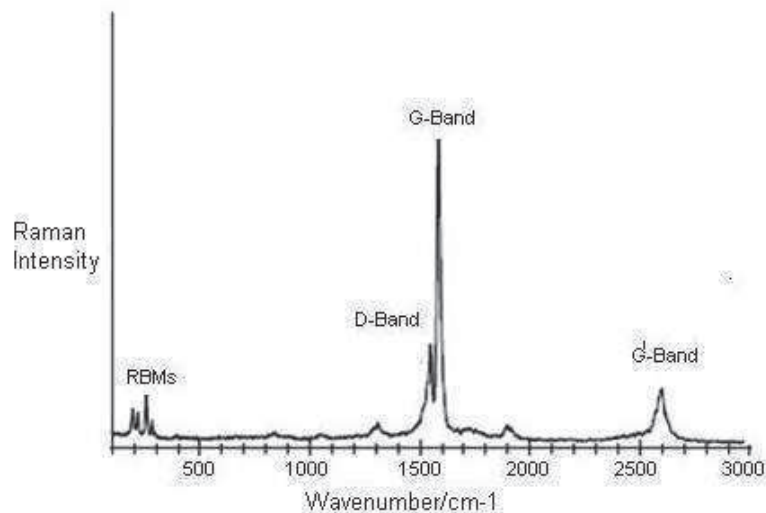


Figure 20 - Spectre caractéristique de SWNT obtenue par excitation avec un laser de longueur d'onde $\lambda = 633$ nm [169]

Les MWNT et le polymère ayant des spectres Raman différents, la présence des différentes bandes caractéristiques des nanotubes de carbone sur le spectre du nanocomposite permet alors d'effectuer la cartographie d'une surface déterminée sur un échantillon, en définissant un certain pas de mesure [104]. On peut alors observer l'intensité de ces bandes caractéristiques et ainsi en déduire la concentration locale en nanotubes de carbone avec une résolution de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ (Figure 21).

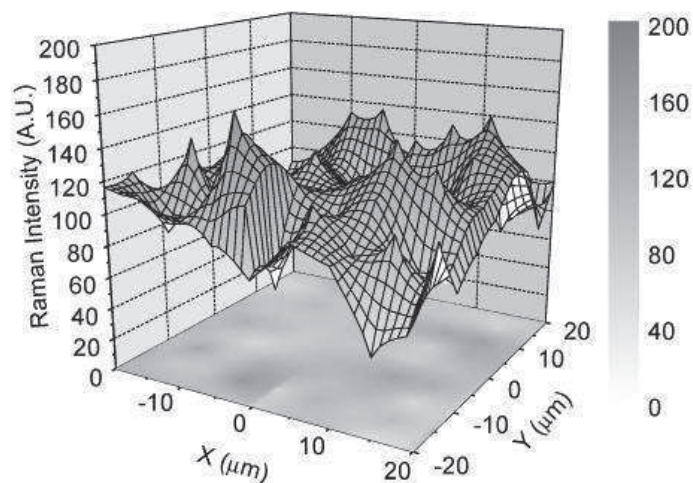


Figure 21 - Cartographie Raman ($40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$) d'un nanocomposite MWNT/PMMA en fonction de l'intensité de la bande G caractéristique des MWNT [104]

A travers ce paragraphe, différentes méthodes de caractérisation de l'état de dispersion des nanotubes de carbone au sein de polymères thermodurcissables, applicables avant, pendant et après la polymérisation de la matrice, ont été présentées.

1.C.2 Systèmes à matrices thermoplastiques

Les nanotubes de carbone, lorsqu'ils se trouvent dans une matrice thermoplastique, ne peuvent être dispersés et désagglomérés qu'avec l'apport de température et de cisaillement. En considérant le milieu de haute viscosité que représentent alors le polymère, seul l'intervention de ces paramètres peut faire évoluer la dispersion.

L'analyse de l'état de dispersion peut être réalisée en deux étapes : *i) en plaçant de nouveau le polymère à l'état fondu en amenant le nanocomposite à une température permettant son écoulement et ii) sur le système solide.*

1.C.2.1 Dans le polymère à l'état fondu

Les mesures rhéologiques sont tout à fait adaptées à la caractérisation de l'état de dispersion de nanocharges dans un milieu fondu. En effet, lorsque la température est suffisamment élevée, les polymères thermoplastiques sont alors sous la forme de suspensions de nanoparticules dans un fluide viscoélastique (la viscosité dépendra alors fortement de la température appliquée).

Plusieurs travaux ont utilisé la rhéologie afin de caractériser l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans un polymère thermoplastique à l'état fondu [87, 104, 170].

Du *et al* [104] ont étudié l'influence de la dispersion et de l'alignement de SWNT dans une matrice PMMA. Les propriétés rhéologiques de cette matrice à 200°C, donc à l'état fondu, lors de balayages en fréquence (dans le régime viscoélastique linéaire), sont celles d'un

fluide newtonien ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega$). En revanche, dès lors que l'on ajoute 0,2 % en masse de nanotubes, les deux modules deviennent quasiment indépendants de la fréquence dans la zone terminale des basses fréquences (ou gradients de cisaillement). Il apparaît alors qu'un très faible taux de nanotubes de carbone peut contribuer à diminuer considérablement la dynamique moléculaire des chaînes polymères.

On peut ainsi constater en observant la dépendance du module de conservation G' , aux faibles fréquences de sollicitation, que l'on passe de $G' \sim \omega^2$ pour le PMMA non chargé à $G' \sim \omega^{0,09}$ pour le PMMA chargé avec 2 % de SWNT en masse. Néanmoins il est aussi prouvé qu'à fraction massique égale, l'état de dispersion impacte le comportement rhéologique de manière considérable (Figure 22). En effet, pour 1 % de SWNT en masse, le module de conservation G' va voir sa dépendance aux faibles fréquences passer de $G' \sim \omega^{1,7}$ pour les mauvaises dispersions (presque aucune influence par rapport au PMMA) à $G' \sim \omega^{0,16}$ pour les bons états de dispersion.

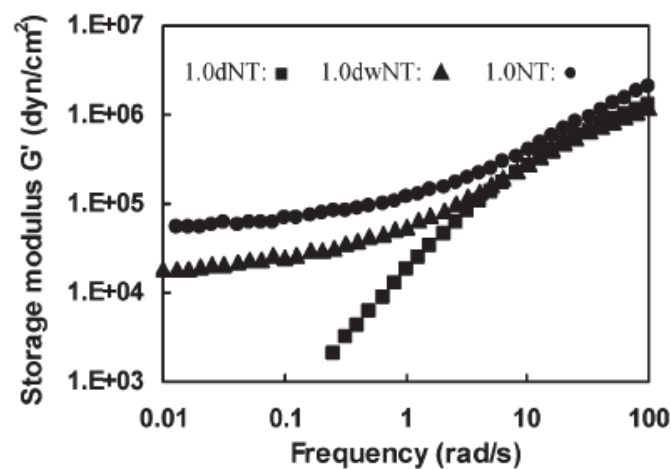


Figure 22 - Dépendance du module de conservation G' , en fonction de la fréquence (dans le domaine viscoélastique linéaire) à 200°C, de systèmes PMMA/SWNT (1 % en masse) présentant des états de dispersion différents [104]

La plus mauvaise dispersion, notée 1.0dNT, est associée à des SWNT ayant été séchés dans une étuve à vide après leur synthèse. La dispersion intermédiaire, 1.0dwNT, est composée de 50 % de SWNT séchés en étuve et 50 % de SWNT n'ayant pas subi ce traitement et enfin la dispersion optimale, 1.0NT, est composée exclusivement de SWNT n'ayant pas subi ce traitement.

Avec les mêmes analyses rhéologiques sur des systèmes MWNT/PMMA, Zhou *et al* [170] ont montré qu'à une fraction massique donnée, lorsque l'état de dispersion des nanocharges est amélioré, on observe une augmentation de la valeur des modules G' et G'' aux faibles fréquences. Lorsque la qualité de dispersion des nanotubes augmente, on voit également le seuil de percolation rhéologique décroître. Prashantha *et al* [87] ont d'ailleurs effectué le même constat avec une matrice de polypropylène.

Ainsi, la valeur de la pente des modules de conservation et de perte, aux faibles fréquences, ainsi que la valeur de ces modules (en particulier le module de conservation), sont représentatifs de l'état de dispersion de nanotubes de carbone dans le polymère à l'état fondu.

Ces analyses rhéologiques ont l'avantage de représenter un état de dispersion qui est très proche de celui du nanocomposite final car lors du refroidissement du polymère, la dispersion des nanotubes de carbone, caractérisée lors de l'essai rhéologique, est alors figée. En revanche, s'il est possible de comparer la dispersion de plusieurs échantillons de même fraction massique entre eux, il est impossible de quantifier ces états de dispersion au-delà de l'affirmation que l'on a atteint ou non le seuil de percolation rhéologique.

Pour aller plus loin dans la caractérisation de la dispersion, il est nécessaire d'utiliser la microscopie électronique.

1.C.2.2 Dans le nanocomposite final

Au même titre qu'avec les systèmes thermodurcissables, il est possible d'observer les qualités de dispersion des nanotubes de carbone dans les polymères thermoplastiques grâce aux microscopies électroniques à balayage (MEB) [48, 111, 171] et à transmission (MET) [48, 172, 173]).

Il est alors possible d'effectuer l'analyse de ces clichés et de déterminer des paramètres quantitatifs donnant des informations sur la taille des agglomérats de nanotubes, leur proportion, leur densité ou encore l'observation de nanotubes isolés ou non [93, 166, 167] Afin d'être bien représentatif de l'état de dispersion global de l'échantillon, il s'agit d'effectuer ces analyses sur un grand nombre de clichés et à différents grossissements.

1.D

Caractérisation des interfaces NTC/polymère et NTC/NTC

A travers cette partie, les mécanismes et interactions, agissant au sein des nanocomposites entre nanotubes et polymères vont être approfondis.

Les nanotubes de carbone peuvent contribuer à un renforcement mécanique des nanocomposites (tels que la résistance à la rupture ou encore la ténacité) de manière optimale lorsqu'ils sont bien dispersés au sein de la matrice polymère. Cela signifie que les interactions et liaisons entre nanotubes de carbone et matrice sont de bonne qualité et meilleures que celles intervenant entre plusieurs nanotubes au sein d'un agglomérat.

Dans le but de comprendre ce phénomène, de nombreux travaux se sont penchés sur la nature et l'intensité des interactions interfaciales entre un nanotube de carbone et le polymère ainsi qu'entre les nanotubes de carbone, travaux qui seront présentés dans ce paragraphe. Différentes approches théoriques et expérimentales peuvent être adoptées.

1.D.1 Interactions NTC/polymère

En considérant leur caractère hydrophobe ainsi que leur faible aptitude à être dispersés dans tous solvants, les nanotubes de carbone (non fonctionnalisés) ont longtemps été considérés comme peu enclins à créer de bonnes interactions avec les polymères. Les différentes études qui ont cherché à caractériser ces interactions ont pourtant montré que les valeurs de contraintes interfaciales intervenant sont importantes.

1.D.1.1 Approches théoriques

Parmi les approches théoriques destinées à déterminer les contraintes interfaciales entre un nanotube et la matrice polymère qui l'enrobe, plusieurs méthodes peuvent être distinguées.

La simulation numérique est une méthode qui a été utilisée à plusieurs reprises afin de déterminer la valeur de ces interactions. Une des techniques de simulation les plus répandues est la simulation de dynamique moléculaire qui consiste à simuler l'extraction d'un nanotube de la matrice pour déterminer la contrainte de cisaillement interfaciale (τ_{ISS}) associée. Cette technique simule numériquement l'évolution d'un groupe d'atomes en un temps donné.

Frankland *et al* [174] ont essayé de vérifier l'influence de la nature des interactions entre un SWNT et une matrice de polyéthylène (PE). Dans le cas d'interactions non covalentes (interactions de Van der Waals, électrostatiques, liaisons hydrogène et autres liaisons intermoléculaires), la contrainte interfaciale entre le nanotube de carbone et le polymère est proche de 3 MPa. En revanche si l'on considère que 1 % des atomes du nanotube de carbone créent des liaisons covalentes avec la matrice, alors la contrainte interfaciale atteint la valeur de 110 MPa.

Dans leur travaux, Liao *et al* [175] qui n'ont pourtant considéré que des liaisons non covalentes, ont trouvé une contrainte interfaciale de 160 MPa intervenant entre un nanotube de carbone à double paroi et une matrice polystyrène (PS). La modélisation de ce système est représentée sur la Figure 23. Dans cette étude, plusieurs paramètres ont été pris en compte dans le modèle numérique en plus des interactions intermoléculaires. Le coefficient d'expansion thermique ainsi que la déformation radiale des nanotubes (due aux interactions atomiques nanotube/polymère) ont notamment permis de prévoir une contrainte relativement élevée.

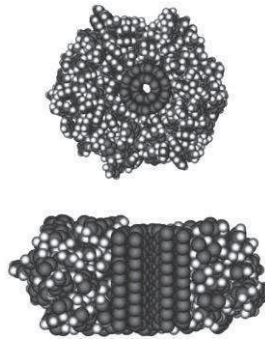


Figure 23 - Modèle moléculaire d'un nanotube de carbone à double parois dans une matrice polystyrène. Vue de dessus et section [175]

De son côté, Wei [176] a simplement considéré les interactions de Van der Waals en utilisant toujours une technique de simulation de dynamique moléculaire. Une valeur de 46 MPa a alors été déterminée entre un SWNT et une matrice polyéthylène. On peut également citer Xu *et al* [177] dont la simulation de dynamique moléculaire a conduit à une contrainte interfaciale de 138 MPa entre une matrice polyépoxyde et un SWNT en ne considérant également aucune liaison covalente formée à l'interface nanotube/polymère.

La majorité des valeurs obtenues au travers de ces travaux sont plutôt importantes (plusieurs dizaines voire plus de 100 MPa) mais il faut tout de même mentionner que dans ces modèles numériques, ce sont des structures de nanotubes de carbone, et de chaînes polymère, parfaites qui sont considérées. On ne rend compte ici que d'un volume analysé très faible et on ne prend pas en compte les extrémités des nanotubes.

D'autres méthodes consistent à **adapter des modèles de calculs micromécaniques à l'échelle nanométrique**. Plusieurs modèles micromécaniques effectuent l'analyse du transfert de charge s'appliquant à un système fibre/matrice lors de la mise sous contraintes (traction longitudinale en l'occurrence) de celui-ci. Les plus connus étant les modèles de Cox [62] et de Kelly-Tyson [178]. Ces modèles qui s'appliquent très bien à l'échelle micrométrique, peuvent alors être transposés à l'échelle nanométrique afin d'estimer les contraintes interfaciales, et donc les interactions théoriques intervenant entre un nanotube et la matrice polymère (obtenues à partir des équations d'équilibres des forces sur un système fibre/matrice). Il est ensuite possible de relier l'intensité de ces interactions aux propriétés macroscopiques des nanocomposites.

Le modèle de Kelly-Tyson est le modèle le plus couramment utilisé dans le cas des polymères renforcés par des nanotubes de carbone car il considère un système « moins parfait » que le modèle de Cox en prenant en compte une déformation plastique de la matrice aux extrémités des fibres (ici les nanotubes).

Wagner *et al* [179] ont les premiers, adapté ce modèle à un MWNT, afin de déterminer la contrainte interfaciale s'appliquant entre le nanotube et le polymère. Cette étude a été réalisée à partir de l'analyse d'un élément différentiel de nanotube (Figure 24). L'expression de cette contrainte est alors obtenue par intégration de l'équation d'équilibre des forces s'appliquant à cet élément du tube.

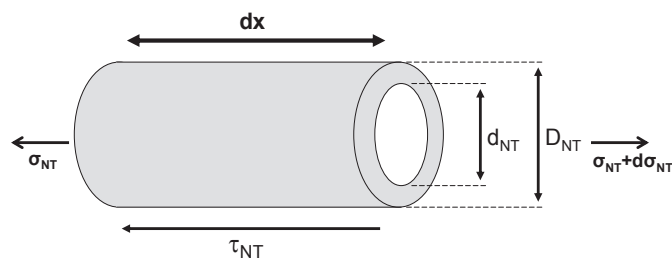


Figure 24 - Représentation d'un élément différentiel d'un nanotube en équilibre sous contraintes

La contrainte interfaciale, τ , s'écrit alors :

$$\tau = \frac{\sigma_{\max}}{2(L_c / D)} \left(1 - \frac{d^2}{D^2}\right) \quad (2)$$

La contrainte interfaciale s'exprime alors en fonction de la contrainte à la rupture en tension (σ_{\max}) du nanotube, de ses diamètres interne (d) et externe (D) ainsi que de sa longueur critique (L_c) qui représente la longueur minimale que le nanotube doit avoir afin d'avoir à supporter la contrainte de traction maximale qui le ferait rompre. L'illustration de cette longueur critique est schématisée sur la Figure 25. Des valeurs proches de 500 MPa [24] et de 400 MPa [179] avec une matrice polyuréthane, ont ainsi été obtenues consécutivement dans des travaux où les propriétés et paramètres des nanotubes de carbone sont préalablement déterminés à l'aide d'observations microscopiques et de données provenant de précédents travaux.

Grâce à cette méthode, les travaux de Xu *et al* [177] sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde, évoqués précédemment, rapportent des contraintes interfaciales de 88 à 280 MPa (les écarts sont dus aux variations des propriétés mécaniques des nanotubes). Plus récemment Duncan *et al* [180] ont déduit la longueur critique de nanotubes de carbone (qui reste un des paramètres les plus délicats à déterminer) grâce à des observations microscopiques de fractures (MET et MEB à effet de champs) où les nanotubes extraits de la matrice polycarbonate le long de cette fracture sont étudiés. Les valeurs des contraintes interfaciales obtenues sont comprises entre 4 et 12 MPa pour les MWNT d'origine et entre 14 et 40 MPa pour les MWNT fonctionnalisés.

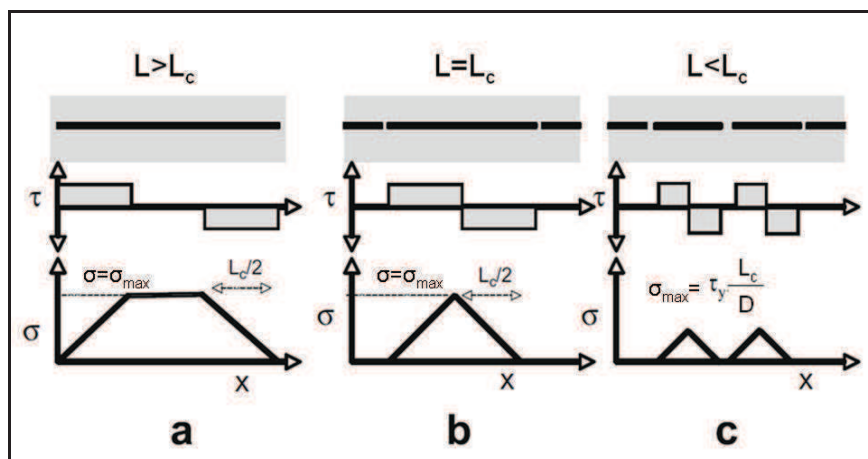


Figure 25 - Représentation schématisée des contraintes de cisaillement interfaciales, τ , et axiales σ , s'appliquant à la fibre dans le polymère en traction selon le modèle de Kelly-Tyson.
a- Fibre de longueur supérieure à la longueur critique L_c où la contrainte axiale supportée par la fibre peut alors atteindre sa valeur maximale au centre de la fibre, b- Fibre de longueur égale à la longueur critique L_c où la contrainte axiale maximale est juste atteinte, c- Fibre de longueur inférieure à la longueur critique L_c où la contrainte axiale de la fibre n'atteindra alors jamais sa valeur maximale [180]

Dans cette étude, la longueur critique des nanotubes de carbone a également été évaluée par analyse de fragmentation (autour de 10 μm lorsque les nanotubes ne sont pas fonctionnalisés). L'observation de la taille des fragments de nanotubes après dissolution de la matrice polycarbonate a conduit au calcul d'une contrainte interfaciale de 4,8 à 13,7 MPa pour les MWNT non fonctionnalisés et 11,1 à 38,3 MPa pour les nanotubes ayant été fonctionnalisés.

On remarque tout de même des disparités importantes entre les résultats obtenus dans les différents travaux utilisant ces méthodes d'analyses de transfert de charge. Au même titre qu'avec les simulations numériques, ces différences sont dues au fait que certains critères tels que la résistance à la rupture d'un nanotube ou encore sa longueur critique, sont extrêmement délicats à fixer et peuvent fluctuer de plus d'un ordre de grandeur selon les études.

Hormis ces études micromécaniques, **d'autres modèles théoriques** ont été appliqués aux nanotubes de carbone. Lau [181] a utilisé l'approximation de densité locale pour déterminer qu'une contrainte interfaciale maximale était obtenue aux extrémités des nanotubes (en accord avec Kelly-Tyson) et pouvait atteindre 200 MPa pour un SWNT (méthode ne prenant pas le type de polymère en compte). Cette contrainte décroît alors pour chaque paroi supplémentaire à prendre en considération dans le cas d'un MWNT. Haque *et al* [182] ont utilisé une méthode de « Representative Volume Element » ou RVE. Ainsi, à partir d'équations du système nanocomposite en deux dimensions (Figure 26), ils déduisent l'évolution des contraintes axiales et interfaciales le long d'un nanotube en prenant en considération les expressions d'équilibre des forces et les paramètres intrinsèques des composants (nanotubes de carbone et polymère).

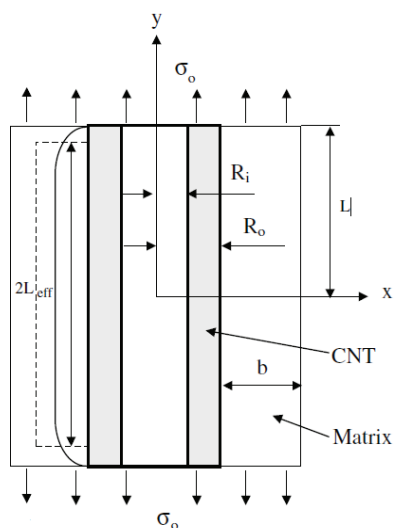


Figure 26 - Représentation statistique, en deux dimensions, d'un nanotube de carbone dans une matrice polymère en considérant une méthode de RVE [182]

Ces calculs corrélés par une analyse d'éléments finis, conduisent à la conclusion que l'efficacité du transfert de charge est optimale pour de grands facteurs de forme. Les nanotubes de carbone sont alors d'excellents candidats au renfort mécanique de la matrice polymère selon cette étude (Figure 27).

Les travaux de Gao *et al* [183] sont d'ailleurs parvenu aux mêmes conclusions sur l'influence du facteur de forme avec l'aide d'analyses de RVE et de simulations numériques.

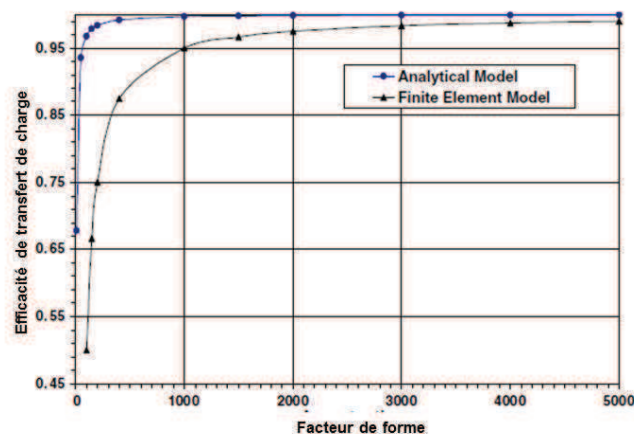


Figure 27 - Représentation de l'efficacité du transfert de charge en fonction du facteur de forme des nanotubes selon le modèle d'analyse RVE et le modèle d'éléments finis [182]

Les principales conclusions ressortant des différents calculs théoriques sur l'interface entre un nanotube de carbone et une matrice polymère sont donc que :

- Différentes méthodes permettent d'évaluer la contrainte interfaciale théorique entre un nanotube et la matrice polymère.
- Les modèles appliqués dépendent de paramètres intrinsèques aux éléments du système ou relatifs à l'interface nanotube/polymère et pouvant être très variables d'une étude à l'autre
- Une large gamme de valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales, de 10 à 500 MPa est rapportée dans la littérature.
- Toutes ces méthodes considèrent des systèmes à structures parfaites.
- Il a été démontré que c'est aux extrémités des tubes que la contrainte interfaciale est la plus importante.

Il s'agit maintenant de comparer les valeurs et ordres de grandeur donnés par ces études théoriques avec les valeurs et observations expérimentales obtenues dans différents travaux et expérimentations sur les interfaces NTC/polymère.

1.D.1.2 Approches expérimentales

Les méthodes les plus intuitives pour évaluer la contrainte interfaciale entre une fibre et la matrice polymère qui l'enrobe, sont **les tests mécaniques de pull out**. En effet, cette méthode destinée à évaluer les interactions entre les fibres de renforts micrométriques et la matrice a été développée par Zhou *et al* [184] en 1995. Il s'agit de déduire la contrainte interfaciale à partir de la force nécessaire à l'extraction de la fibre. Cependant, bien que très intuitive, cette méthode est assez délicate à réaliser à l'échelle nanométrique. Plusieurs équipes ont, cependant, réussi à réaliser ce type d'expérimentation d'extraction (ou pull out) d'un nanotube dans une matrice polymère.

Wagner *et al* [185-187] ont été les premiers à s'intéresser aux interactions NTC/polymère grâce à la mise en place et à l'adaptation à une échelle plus petite de ces tests usuellement destinés à des fibres microniques. Dans les travaux de Barber *et al* [186], le pull out a été réalisé sur un MWNT fixé au bout de la pointe d'un AFM et plongé dans une matrice de polyéthylène-butène à l'état fondu puis refroidie. La force de pull out est obtenue à partir de la déflexion de la pointe de l'AFM (Figure 28). Une contrainte de cisaillement interfaciale de 47 MPa est alors mesurée (en bon accord avec la simulation numérique de Wei *et al* [176] avec une matrice de PE).

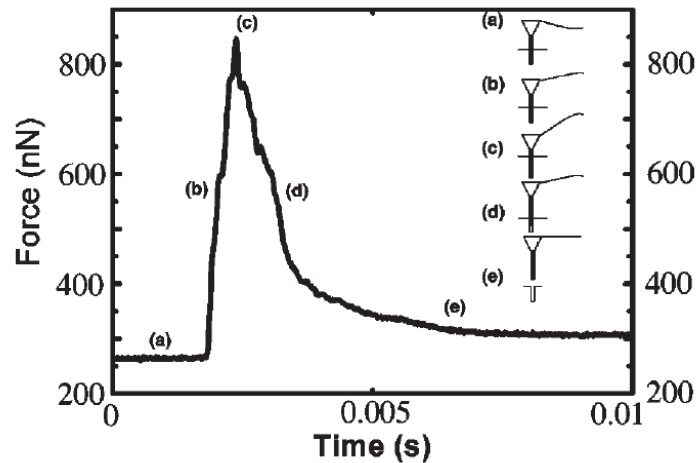


Figure 28 - Représentation de la force de pull out en fonction du temps pour l'extraction d'un MWNT d'une matrice polyéthylène-butène, a- MWNT enrobé dans le polymère, b- début de la mesure d'extraction, la pointe AFM commence à se déformer, c- Déformation maximum qui correspond à la force maximum nécessaire au pull out du MWNT, d- Extraction du MWNT, e- Séparation entre le nanotube et le polymère [186]

Cooper *et al* [185] ont utilisé la pointe d'un microscope à sonde locale pour extraire un nanotube au sein de la matrice (localisé par observations de MET). Plusieurs essais ont permis d'obtenir des valeurs de contraintes comprises entre 35 et 376 MPa pour des MWNT et de 366 MPa pour un SWNT. Ils se sont ensuite penchés sur la nature des interactions entre les nanotubes et une matrice polyépoxyde [187]. Dans le cas de MWNT non modifiés, ils obtiennent des contraintes interfaciales de 30 MPa, en revanche avec des MWNT fonctionnalisés où de fortes liaisons chimiques sont établies, une contrainte de plus de 150 MPa est atteinte. Dans cette étude, lorsque les nanotubes sont suffisamment en profondeur dans le polymère, certains d'entre eux cassent lors de leur extraction. En se référant aux propriétés intrinsèques des nanotubes de carbone et notamment leur résistance à la traction, cela témoigne effectivement de très bonnes interactions (il est d'ailleurs possible d'estimer la longueur critique de ces nanotubes grâce à ce type de mesures [180]). A titre d'exemple, en comparant ces valeurs avec celles obtenues lors du pull out de fibres microniques, on s'aperçoit que ces dernières excèdent rarement la dizaine de MPa [188]. Néanmoins on peut émettre des doutes sur certaines valeurs de contraintes de cisaillement interfaciales mesurées. En effet celles-ci n'ont aucune signification physique dès lors qu'elles sont fortement supérieures aux contraintes de rupture et d'écoulement des matrices polymères.

Si elles sont réalisables, ces méthodes de pull out de nanotubes sont souvent très longues et délicates à mettre en place.

L'observation de nanotubes sur les surfaces fracturées dans les nanocomposites peut aussi donner des indications sur la qualité des interfaces. Elles sont certes, moins quantifiables que les mesures de traction, mais beaucoup plus simples à réaliser. Quian *et al* [189] ont observé la fracture initiée sous le faisceau d'un MET d'un nanocomposite MWNT/PS (Figure 29). Dans ces observations, il a été rapporté qu'environ 50 % des nanotubes étaient extraits de la matrice et 50 % étaient rompus, chaque partie étant rattachée à une paroi de la fracture.

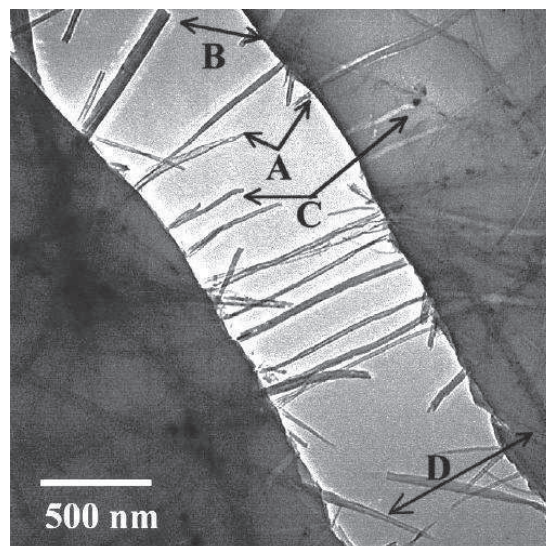


Figure 29 – Observations MET d'une fracture au sein d'un film nanocomposite PS/MWNT ; des nanotubes cassés lors de la propagation de cette fissure sont observables en A et en B alors que des nanotubes extraits de la matrice sont observables en C et en D [189]

L'observation de surfaces fracturées a également été réalisée par Lourie *et al* [190] dans un nanocomposite à matrice polyépoxyde chargée de MWNT. Ici encore, la rupture de nanotubes de carbone a été constatée dans plusieurs cas, ainsi qu'un bon mouillage des nanotubes par la matrice polymère. Comme cela a été indiqué précédemment, l'observation de la rupture de nanotubes de carbone sous l'effet de la charge du polymère, témoigne d'interactions très fortes.

Des clichés de microscopie à balayage (MEB) peuvent aussi être intéressants sur des surfaces de fracture. Ainsi, par MEB à effet de champ, Xu *et al* [177] montrent distinctement le mouillage de nanotubes de carbone qui sont extraits de la matrice polymère. Ce mouillage est révélateur de bonnes interfaces entre les nanotubes et le polymère. La rupture a lieu préférentiellement dans le polymère plutôt qu'à l'interface avec le nanotube (rupture cohésive). De même grâce aux observations de Montarezi *et al* [191] ainsi qu'à celles de Kirk-Duval [192], de bonnes interactions entre nanotubes et matrice polyépoxyde sont mises en avant en observant la rugosité des surfaces de fractures des nanocomposites. La ténacité est améliorée par l'ajout de nanotubes alors que les matrices polymères ont un comportement fragile (surface de fracture de type « mirror-like » sur la Figure 30-a).

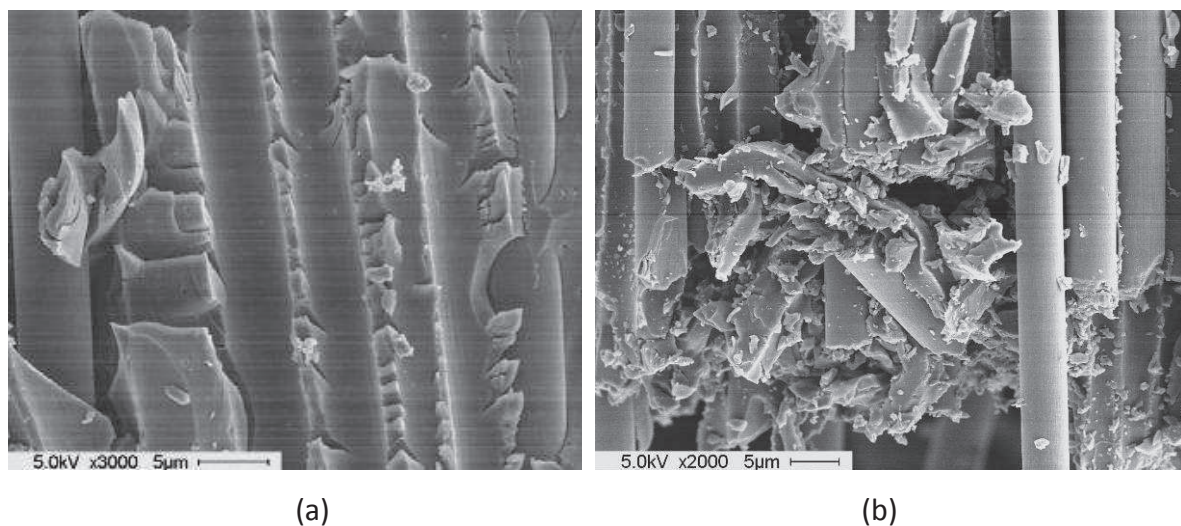


Figure 30 - Observations MEB de surfaces de fracture de composites fibres de carbone/polyépoxyde, a- composite sans l'ajout de nanotubes de carbone dans la matrice, b- nanocomposite avec ajout de 1 % de MWNT en masse dans la matrice [192]

Enfin, une autre technique expérimentale permettant de témoigner de l'intensité des interactions entre un nanotube de carbone et la matrice polymère est **la micro-spectroscopie Raman**. En effet, en observant le spectre Raman des nanocomposites sous l'effet d'un laser et plus particulièrement le niveau d'énergie de certaines bandes caractéristiques des nanotubes, des informations sur l'interface entre le nanotube et le polymère peuvent être obtenues. Les nanotubes de carbone ont un spectre Raman évoluant lorsque ceux-ci sont soumis à des contraintes longitudinales. Un déplacement de certains pics est alors observé, en particulier le pic correspondant à la bande G' à $2\,700\text{ cm}^{-1}$ qui se déplace vers des nombres d'onde plus grands lorsque les nanotubes sont en compression et

inversement lorsqu'ils sont en traction. Ce phénomène d'abord observé sur les fibres de carbone par Galiotis *et al* [193], a été appliqué et adapté à des nanotubes de carbone dans une matrice polymère par Lourie *et al* [194]. Dans ces travaux, des films nanocomposites composés d'une matrice polyépoxyde et de SWNT, sont réalisés. La signature Raman des nanocomposites est un cumul des signatures respectives du polymère et des nanotubes de carbone (Figure 31). Ainsi, en choisissant d'observer une bande caractéristique des nanotubes qui apparaît distinctement dans le spectre du nanocomposite, les auteurs observent les variations de cette bande sous l'effet des contraintes appliquées au film nanocomposite (contraintes dues à des chocs thermiques).

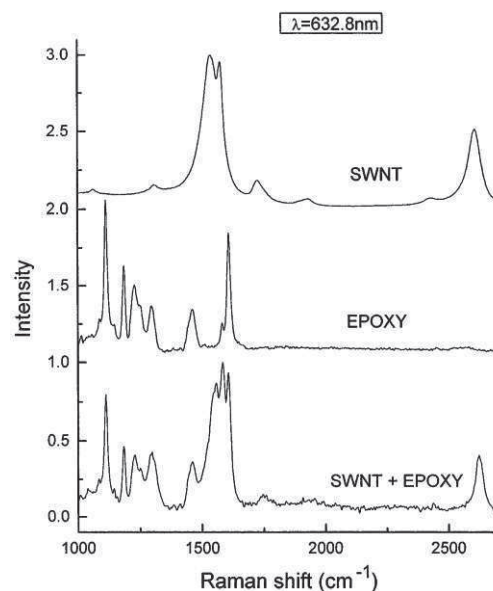


Figure 31 - Représentation des spectres Raman des SWNT, du polymère polyépoxyde, et du nanocomposite [194]

Schadler *et al* [195] ont effectué ces essais de spectroscopie Raman sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde chargée par des MWNT et sous contraintes. Suite à la mise en compression des nanocomposites, il est apparu que la contrainte était transférée aux nanotubes de carbone en observant le déplacement de la bande G' vers des nombres d'onde plus grands (jusqu'à près de $2\,709\text{ cm}^{-1}$ pour une compression de seulement 1 %). En revanche, le déplacement de cette bande n'est pas, ou peu, observé lors de la mise en traction des échantillons. Ceci s'explique probablement par le glissement inter-parois des MWNT en traction. Une étude de Cooper *et al* [196] témoigne de ce déplacement de bande G' en tension sur des nanocomposites à matrice polyépoxyde. Lachman *et al* [197] ont

effectué quant à eux des mesures en traction sur des fibres SWNT/PVA et constaté un déplacement de la bande D des nanotubes (phénomène très prononcé lorsque les nanotubes sont fonctionnalisés).

Les différentes valeurs de contraintes interfaciales entre un nanotube et la matrice polymère sont reprises dans le Tableau 2.

Type NTC	Matrice polymère	Méthode de caractérisation	Contraintes interfaciales (MPa)	Ref.		
MWNT SWNT	polyépoxyde	pull out (AFM)	35-376 366	Cooper [185]		
MWNT	PE butène	pull out (AFM)	47	Barber [186]		
MWNT	polyépoxyde	pull out (AFM)	30	Barber [187]		
MWNT fonctionnalisés			150			
SWNT SWNT SWNT SWNT	PE (amorphe) PE (cristallin)	Simulation numérique	2,7 (non coval.) 30 (coval.) 2,8 (non coval.) 110 (coval.)	Frankland [174]		
MWNT	PS		Simulation numérique		160	Liao [175]
SWNT/MWNT	PE		Simulation numérique		46	Wei [176]
SWNT MWNT	polyépoxyde		Simulation numérique		138	Xu [177]
MWNT		Kelly-Tyson	88-280			
MWNT	polyuréthane	Kelly-Tyson	> 500	Wagner [24]		
SWNT	polyuréthane	Kelly-Tyson	> 400	Wagner [179]		
MWNT MWNT	PC	Kelly-Tyson	3,6-11 14,5-39,9	Duncan [180]		
MWNT fonctionnalisés			Analyse fragmentation		4,8-13,7	
MWNT fonctionnalisés					11,1-38,3	
SWNT		Approximation densité locale	200 (extrémités)	Lau [181]		
MWNT (2 parois)			90			
MWNT (5 parois)			20			

Tableau 2 - Récapitulatifs des différentes valeurs de contraintes interfaciales, entre un nanotube de carbone et une matrice polymère, rapportées de la littérature

Les mesures expérimentales rejoignent bien les estimations théoriques qui ont été présentées précédemment. Si l'on retrouve, au même titre que pour les calculs théoriques, des disparités dans les résultats des contraintes interfaciales, il demeure que la moyenne

de celles-ci reste proche de 100 MPa (plusieurs mesures ont été réalisées sur des matrices polyépoxyde ou polyéthylène notamment).

Si les observations par microscopies électroniques mentionnées dans ces paragraphes ne fournissent pas de valeurs de contraintes interfaciales, **elles témoignent des fortes interactions entre un nanotube de carbone et la matrice polymère**. Notamment les clichés de microscopie attestant d'un bon mouillage du polymère sur des nanotubes extraits ainsi que de la rupture de certains nanotubes lors de la propagation d'une fracture. D'autres s'appuient sur une observation de la rugosité et la tortuosité des surfaces de fracture de nanocomposites contenant des nanotubes de carbone bien dispersés. Les informations sur la nature des interactions entre les nanotubes de carbone et le polymère sont finalement complétées par les analyses de spectroscopie Raman effectuées sur des nanocomposites sous contraintes où le transfert de charge du polymère aux nanotubes est prouvé grâce à la signature Raman des nanocomposites.

1.D.2 Interactions NTC/NTC

1.D.2.1 Approches théoriques

L'ordre de grandeur des interactions entre un nanotube de carbone isolé et le polymère environnant ayant été déterminé, il est alors nécessaire de comparer cette valeur aux interactions qui existent entre les nanotubes au sein d'un agglomérat. Outre la question de l'enchevêtrement des nanotubes au sein de celui-ci, ces interactions et leur intensité vont être à l'étude dans cette partie.

Il a été démontré que ce sont essentiellement les interactions de Van der Waals (plus spécialement les forces de London) qui interagissent entre deux feuillets de graphène et que leur intensité est de l'ordre de 1 MPa [13]. Les nanotubes de carbone sont composés de feuillets de graphène enroulés sur eux même, ce sont donc ces interactions qui agissent entre eux, que ce soit entre deux nanotubes accolés l'un à l'autre où entre deux parois d'un

même nanotube multifeuillet. Les travaux de Kolmogorov *et al* [198] ont notamment déterminé, grâce à l'étude de la structure atomique des nanotubes, une contrainte interfaciale entre deux parois de quelques MPa.

1.D.2.2 Approches expérimentales

Pour déterminer l'intensité de ces interactions de façon expérimentale, Suhr *et al* [199] ont réalisé des mesures de viscoélasticité sur un film polyépoxyde chargé de MWNT. Ils ont alors montré qu'une contrainte de 0,5 MPa permet un glissement entre nanotubes de carbone au sein du nanocomposite (la dissipation d'énergie augmente lors de déformation du film de 5 %, cette augmentation correspondant à une contrainte interfaciale de 0,5 MPa). Yu *et al* [200] ont réalisé la mesure des forces nécessaires au glissement inter-parois d'un MWNT dans un MEB couplé à un AFM. Les deux valeurs de contraintes interfaciales obtenues sont de 0,08 et 0,30 MPa. Le même type d'expérience a été réalisé par microscopie MET par Cummings *et al* [201] (Figure 32) qui ont alors obtenu des valeurs de 0,43 et 0,66 MPa.

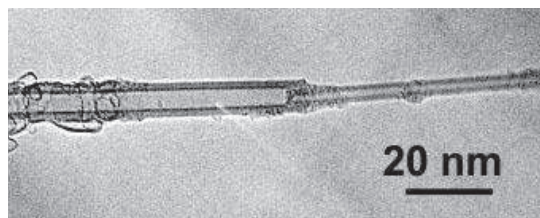


Figure 32 - Observation MET du télescopage d'un MWNT. La mesure des contraintes interfaciales inter-parois est réalisée par AFM

Les travaux de Ajayan *et al* [202] ont été réalisés sur des nanocomposites MWNT/polyépoxyde où les nanotubes se trouvent sous la forme d'agglomérats. Les mesures de micro-spectroscopie Raman, réalisées sous contraintes, ne montrent quasiment aucune variation ou déplacement des bandes propres aux nanotubes dans la signature du composite. Ceci s'explique par le fait que les faibles interactions qui s'appliquent entre nanotubes au sein d'un agglomérat leur autorisent de se déplacer les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont soumis à une contrainte afin de se réorganiser dans une disposition

optimale. Dans ces mêmes travaux, des observations MEB ont montré que les nanotubes agglomérés qui se trouvaient sur le chemin d'une fracture se propageant, étaient exclusivement extraits des agglomérats et jamais rompus.

Les différentes valeurs de contraintes interfaciales obtenues entre nanotubes de carbone sont récapitulées dans le Tableau 3.

Méthode de caractérisation	Contraintes interfaciales (MPa)	Ref.
Interactions Van der Waals	1 (inter feuillets graphène)	Kelly [13]
Mesures viscoélastiques	0,5	Suhr [199]
Mesures en traction (télescopage)	0,08 - 0,30	Yu [200]
Mesures en traction (télescopage)	0,43 - 0,66	Cumings [201]
Analyse de structure atomique	Quelques MPa (NTC sans défauts)	Kolmogorov [198]

Tableau 3 - Récapitulatifs de différentes valeurs de contraintes interfaciales entre nanotubes de carbone, rapportées de la littérature

On est bien en présence d'une démarcation de plus d'un ordre de grandeur, entre les interactions NTC/NTC et les interactions NTC/polymère.

Si l'on fait le bilan des différentes valeurs qui ont été relevées dans les précédents travaux, une hiérarchie des différents types d'interactions pouvant intervenir dans un nanocomposite chargé de nanotubes de carbone peut être établie permettant ainsi de saisir l'influence de l'état de dispersion des nanotubes au sein de ces matériaux.

Les différents cas de figure pouvant intervenir lors de la sollicitation mécanique d'un polymère chargé avec des nanotubes de carbone sont (Figure 33) :

-L'extraction d'un nanotube au sein d'un agglomérat

-L'extraction d'un nanotube de la matrice polymère

-La casse d'un nanotube

-La rupture de la matrice polymère

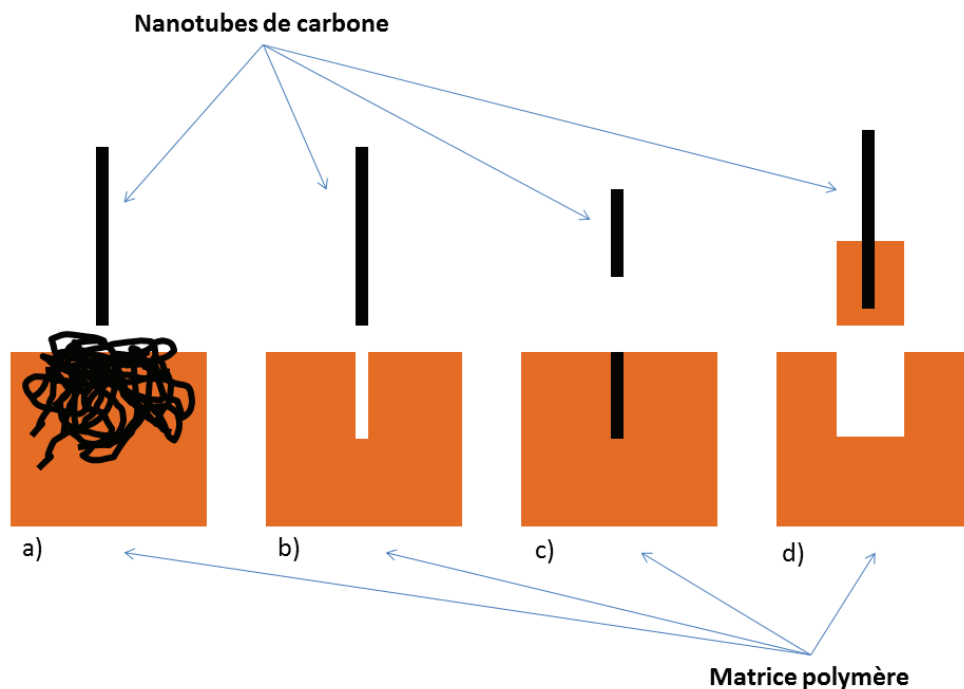


Figure 33 - Représentation schématique des différents cas de figure pouvant se produire lorsqu'un nanotube de carbone est mis à une contrainte de traction au sein d'un nanocomposite (configuration de type *pull out*), a- extraction du nanotube d'un agglomérat, b- extraction du nanotube de la matrice polymère (rupture adhésive), c- casse du nanotube sous l'effet de la contrainte, d- rupture cohésive (dans le polymère)

Les interactions qui agissent dans les deux premiers cas ont donc été étudiées dans les précédents paragraphes. En ce qui concerne la résistance à la traction d'un nanotube, en se référant à la section 1.A.2.1 on constate que cette valeur est nettement supérieure à 10 GPa (la moyenne est même proche de 50 GPa).

Concernant la contrainte de cisaillement de la matrice polymère, en cherchant dans diverses bases de données, il apparaît que ces contraintes de cisaillement sont fréquemment de l'ordre de grandeur de quelques dizaines de MPa.

Les différentes valeurs de contraintes mentionnées précédemment peuvent alors être hiérarchisées sur la Figure 34.

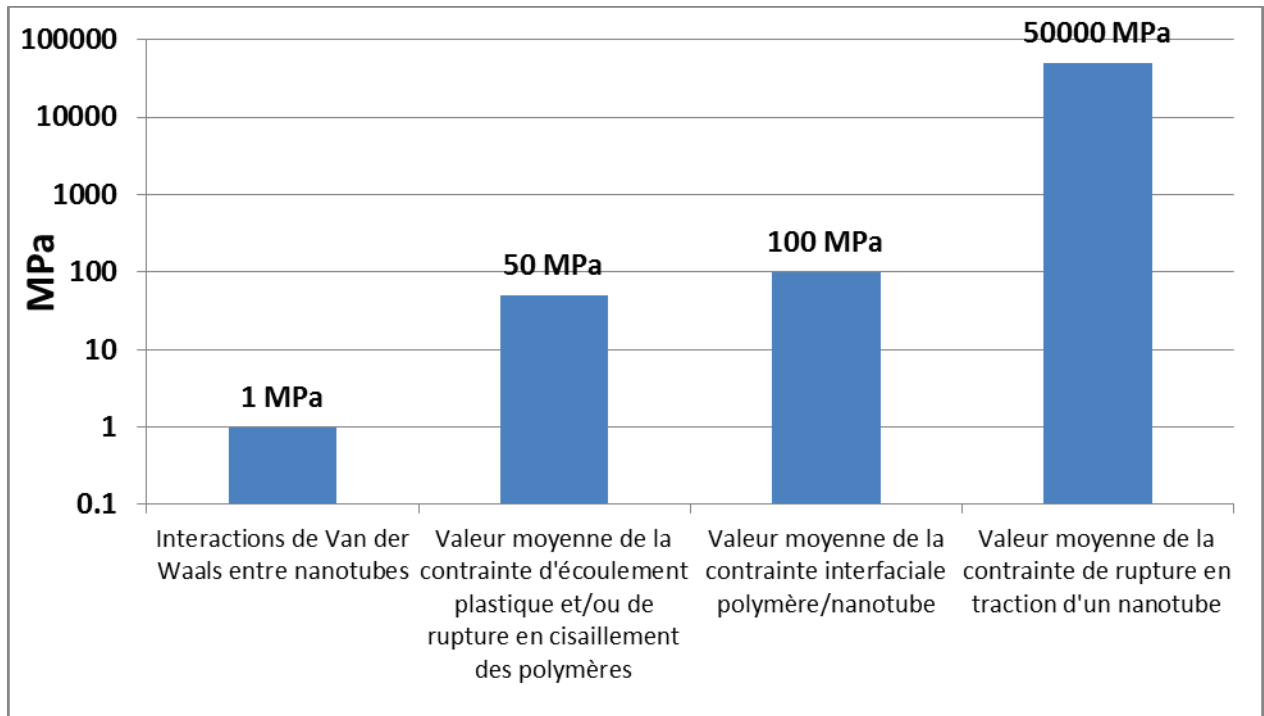


Figure 34 - Comparaison entre les principales valeurs de contraintes et interactions agissant au sein d'un nanocomposite NTC/polymère sous sollicitation mécanique