

Table des Matières

Introduction	7
Notations	11
Chapitre 1 : Etude Bibliographique	13
1.1 Les nanotubes de carbone (CNTs)	13
1.2 Solubilisation des CNTs.....	19
1.3 Préparation des composites	27
1.4 Propriétés des composites	31
1.5 Conclusion.....	56
Chapitre 2 : Présentation du système étudié	63
2.1 Les nanotubes de carbone (CNTs)	63
2.2 Les copolymères triblocs SBM	64
2.3 La matrice en polyamide	66
2.4 La matrice en polyméthacrylate de méthyle	68
2.5 Les composites	68
Chapitre 3 : Dispersion directe des CNTs dans le PA-6 par voie fondu.....	71
3.1 Introduction	71
3.2 Méthodes de caractérisation du composite.....	72
3.3 Etat de la dispersion	75
3.4 Modifications cristalline et morphologique	80
3.5 Propriétés mécaniques.....	93
3.6 Principales conclusions du Chapitre 3	99
Chapitre 4 : Evolution de la conductivité dans les composites PMMA/CNTs et PA-6/CNTs	101
4.1 Introduction	101
4.2 Evolution de la conductivité avec la température	102

4.3	Evolution de la conductivité avec les conditions d’extrusion	115
4.4	Evolution de la conductivité selon la nature de la matrice.....	122
4.5	Principales Conclusions du chapitre 4	125
Chapitre 5 : Dispersion des CNTs dans le SBM par voie solvant et par voie fondu		127
5.1	Introduction	127
5.2	Dispersion des CNTs dans le SBM par voie solvant	128
5.3	Dispersion des CNTs dans le SBM par voie fondu.....	141
5.4	Comparaison voie fondu, voie solvant.....	146
5.5	Principales conclusions du chapitre 5	159
Chapitre 6 : Dispersion des pré-composites SBM/CNTs dans le PA-6.....		161
6.1	Introduction	161
6.2	Etat de la dispersion dans le PA-6.....	162
6.3	Structuration du composite et localisation des CNTs	169
6.4	Propriétés électriques des composites	175
6.5	Propriétés mécaniques des composites	184
6.6	Dispersion des pré-composites SBM/CNTs dans le PMMA	186
6.7	Principales conclusions du chapitre 6	190
Conclusion Générale		193
Annexes		197
Annexe 1 : Techniques expérimentales.....		199
Annexe 2 : Mesure du coefficient d’extinction des CNTs		205
Annexe 3 : Purification des SBM.....		207
Annexe 4 : Composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ /CNTs préparés par voie fondu		209
Annexe 5 : Localisation des CNTs dans le PA-6 avec les pré-composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ /CNTs		213
Annexe 6 : Synthèses des P(MMA-co-MAA)		217
Annexe 7 : Dispersion des CNTs dans un alliage nanostructuré		219
Annexe 8 : Article « Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6 ».....		239

Introduction

Les polymères avec leur légèreté, leur faible coût et leur facilité de mise en œuvre sont de plus en plus utilisés dans l'industrie. Les charges minérales sont largement utilisées pour modifier les propriétés de ces polymères, pour augmenter leur module, leur résistance à la chaleur et au feu, introduire une propriété spécifique optique, électrique ou magnétique et réduire son coût.

Les matériaux plastiques sont majoritairement des isolants électriques avec une résistivité de 10^{14} - 10^{16} Ohms. Pourtant dans certaines applications, des matériaux conducteurs sont nécessaires comme pour les peintures électrostatiques et toutes les pièces nécessitant une dissipation électrostatique comme dans l'automobile ou l'électronique. Les risques de décharge électrostatique sont aussi importants pour les personnes que pour les composants électroniques. L'utilisation de polymères antistatiques ou à dissipation électrostatique est alors nécessaire, le noir de carbone étant actuellement la charge la plus utilisée dans ce domaine. Un taux de 20 % de noir de carbone est nécessaire pour obtenir les propriétés désirées. Le problème est alors la dégradation des propriétés mécaniques de la matrice, la difficulté de mise en œuvre due au taux de charges et le coût effectif. L'utilisation d'une charge avec un facteur de forme (rapport L/d) important permet de diminuer le seuil de percolation et donc la quantité de charges nécessaire pour l'atteindre. (Figure 0-1)

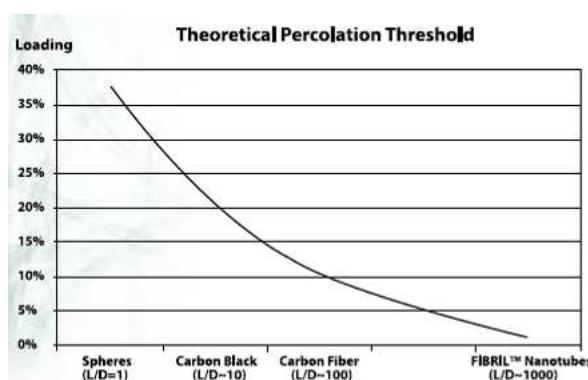


Figure 0-1 : Courbe théorique de percolation en fonction du facteur de forme

Depuis leur découverte et leur mise en évidence en 1991 par Iijima¹, les nanotubes de carbone apparaissent comme la charge nanométrique optimale qui possède à la fois de bonnes propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Les propriétés des SWNTs (Single-Wall NanoTubes) mesurées ou calculées sont les suivantes:

-Haut module en tension : 600 GPa à 1 TPa, Contrainte à la rupture 63 GPa avec une déformation à la rupture de 10 %

- Facteur de forme : 300 à 1000
- Conductivité thermique : 6000 W/m.K
- Conductivité électrique : 1-100 S/cm
- Densité : 1.3 g/cm³

Les nanotubes de carbone (CNTs) sont à ce titre largement étudiés, aussi bien pour leurs propriétés intrinsèques qu'après dispersion dans différentes matrices. D'importantes améliorations des propriétés mécaniques et des seuils de percolation très bas pour la conductivité sont attendus. Pour l'instant, avec les nanotubes multi-parois, les gains en propriétés sont assez modérés. Les raisons invoquées sont une dispersion difficile, une faible adhésion polymère/nanotube et une grande flexibilité des nanotubes.

Les techniques employées pour améliorer la dispersion des CNTs dans les polymères sont nombreuses : la dispersion directe par voie fondu ou solvant, l'utilisation d'un additif de type surfactant ou polymère, la fonctionnalisation chimique.

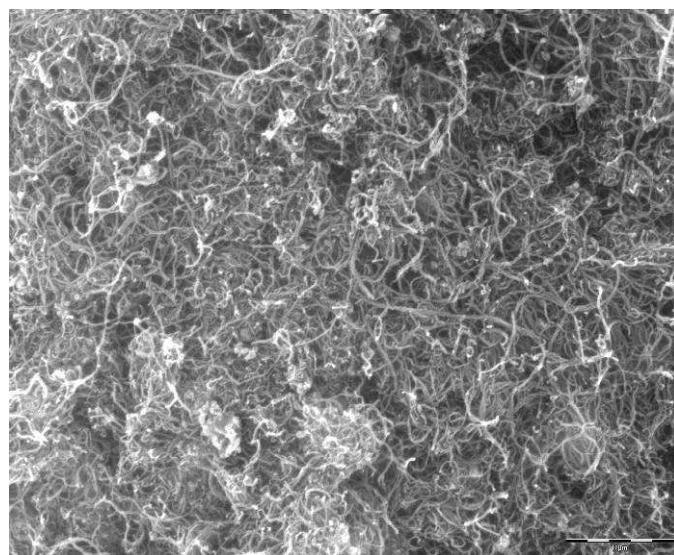


Figure 0-2 : Image MEB de nanotubes de carbone bruts.

Les CNTs se présentent sous forme de poudre difficilement manipulable (Figure 0-2), leur toxicité n'a pas encore été établie mais de par leur taille nanométrique il apparaît nécessaire de prendre toutes les précautions. Une solution commerciale serait donc, de vendre les nanotubes déjà dispersés dans un « masterbatch » à environ 20 wt%, le client pourrait alors

Introduction

incorporer le « masterbatch » dans sa matrice finale, sans se soucier des problèmes de dispersion et de sécurité. L'inconvénient de cette méthode est qu'un « masterbatch » spécifique doit être réalisé pour chaque type de polymère.

Le but de cette étude est de comprendre les mécanismes qui vont permettre de disperser individuellement des nanotubes de carbone dans une matrice polymère. Nous réaliserons alors un pré-composite fortement chargé qui sera incorporé dans une matrice thermoplastique finale. Nous souhaitons aussi comprendre comment les propriétés du polymère seront modifiées par la présence des nanotubes.

La voie envisagée industriellement étant l'utilisation d'un pré-composite, nous avons cherché à réaliser un pré-composite qui soit utilisable dans plusieurs matrices. Nous avons pour cela utilisé comme dispersant un copolymère à blocs : le poly(styrène)-*b*-poly(butadiène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) noté SBM. En jouant sur la spécificité de chaque bloc, un bloc possédant une affinité avec les CNTs et un bloc jouant le rôle de stabilisant, on peut obtenir une pré-dispersion où les nanotubes sont enrobés, donc moins toxiques et où la poudre a une densité apparente plus importante, donc plus facilement manipulable. L'utilisation de copolymère à blocs est connue depuis longtemps pour la stabilisation des colloïdes mais encore peu pour la dispersion des nanotubes de carbone. Nous avons étudié la dispersion des CNTs dans les copolymères à blocs par voie solvant et par voie fondu.

Ce pré-composite a ensuite été incorporé dans plusieurs matrices thermoplastiques, compatibles ou incompatibles avec le SBM. La principale propriété recherchée est la conductivité qui va dépendre de différents paramètres comme des conditions de mise en forme, du type de polymère (sa masse, sa cristallinité), de la forme de la charge et de la localisation des CNTs.

L'ensemble de ce travail a été réalisé au laboratoire de Matière Molle et Chimie (Unité Mixte de Recherche ESPCI-CNRS 7167) dirigé par Ludwik Leibler en étroite collaboration avec la société Arkema et particulièrement le Groupement de Recherches de Lacq (GRL).

Introduction

Ce manuscrit est divisé en 6 chapitres dont voici une brève description :

- Tout d'abord, une étude bibliographique sur les propriétés des CNTs et les différentes méthodes de dispersion actuellement explorées, spécialement dans le polyamide-6 (PA-6).
- Les différents matériaux étudiés, tels que nanotubes et polymères, sont rapidement présentés dans le chapitre 2.
- Nous nous sommes intéressés, dans le chapitre 3, à la dispersion directe des CNTs dans la matrice en polyamide, en particulier aux paramètres déterminant l'état de la dispersion, puis à l'impact des nanotubes sur les propriétés cristallines et morphologiques avant de nous intéresser, dans le chapitre 4, aux mécanismes de formation des contacts conduisant à la conductivité.
- Dans les chapitres 5 et 6, nous avons étudié la dispersion des CNTs dans le PA-6 à l'aide d'un copolymère triblocs. Dans le chapitre 5, nous avons optimisé la dispersion dans le SBM par voie solvant et fondu et nous nous sommes intéressés à la localisation des CNTs pour chacune des dispersions. Enfin, dans le chapitre 6, nous avons dispersé les CNTs dans le PA-6 et nous avons particulièrement étudié les propriétés électriques et la localisation des CNTs dans ce système.

La partie sur la cristallisation du PA-6 en présence des CNTs du chapitre 3 a donné lieu à une publication dans la revue Polymer, cet article est joint en annexe.

¹ S. Iijima. Nature 1991; 354: 56-57.

Notations

ABS	Copolymère d'acrylonitrile et de styrène avec des nodules de polybutadiène
AE	Acrylate d'éthyle
AFM	Microscope à force atomique
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile
ATG	Analyse thermogravimétrique
CB	Noir de carbone
CCVD	Décomposition chimique catalytique en phase vapeur
CMC	Concentration micellaire critique
CNTs	Nanotubes de carbone
CVD	Décomposition chimique en phase vapeur
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	Diméthylformamide
DSC	Analyse enthalpique différentielle
E'	Module de conservation
E''	Module de perte
EEMA	Méthacrylate de 1-éthoxyéthyle
EPM	Caoutchouc d'éthylène propylène
EVA	Poly (éthylène-acétate de vinyle)
H ₂ /H ₁	Rapport d'intensité de deux pics de cristallisation en DSC
HDPE	Polyéthylène à haute densité
I _p	Indice de polymolécularité
iPP	Polypropylène isotactique
IR	Infra-rouge
L _{CNTs}	Longueurs des CNTs
LDPE	Polyéthylène à basse densité
MAA	Acide méthacrylique
MAH	Anhydride maléique
MEB ou SEM	Microscope électronique à balayage
MFI	Indice de viscosité en fondu
MMA	méthacrylate de méthyle
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
MWNTs	Nanotubes de carbone multi-parois
Na-AHA	sel de sodium d'acide 6-aminohexanoïque
NaDDBS	Dodécylbenzène sulfate de sodium
NTC	Coefficient de température négatif
P(E-co-MAH)	Copolymère d'éthylène et d'anhydride maléique
P(MMA-co-MAA)	Copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique
P(MMA-co-MAH)	Copolymère de méthacrylate de méthyle et d'anhydride maléique
PA	Polyamide
PB	Polybutadiène
PBA	Poly (acrylate de butyle)
PC	Polycarbonate
PCL	Poly (ϵ -caprolactone)
PEO	Oxyde de polyéthylène

PI	Polyisoprène
PMMA	Poly (méthacrylate de méthyle)
PP	Polypropylène
PPO	Polyphénylène oxyde
PS	Polystyrène
PTC	Coefficient de température positif
PVA	Acétate de polyvinyle
PVC-VAC	Copolymère de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SANS	Diffraction des neutrons aux petits angles
SAXS	Diffraction des rayons X aux petits angles
SB	Polystyrène- <i>b</i> -polybutadiène
SBM	Polystyrène- <i>b</i> -polybutadiène- <i>b</i> -poly (méthacrylate de méthyle)
SBS	Polystyrène- <i>b</i> -polybutadiène- <i>b</i> - polystyrène
S _{CNTs}	Pourcentage d'agrégats
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
SMA	Copolymère de styrène d'anhydride maléique
SWNTs	Nanotubes de carbone mono-parois
Tan (δ)	Rapport du module de conservation et du module de perte
Tc	Température de cristallisation
TEM ou MET	Microscope électronique à transmission
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
UV-visible	Ultra-violet visible
VdW	Interaction de Van der Waals
WAXS	Diffraction des rayons X aux grands angles
Xc	Taux de cristallisation

Chapitre 1 : Etude Bibliographique

Dans ce chapitre bibliographique, nous présentons une description des composites à base de nanotubes de carbone (CNTs). Nous commençons par présenter dans une première partie les nanotubes de carbone d'un point de vue structural et les différentes méthodes pour les synthétiser. Les propriétés spécifiques des CNTs et particulièrement leurs propriétés électriques et mécaniques sont présentées. Dans une deuxième et troisième partie, les conditions de stabilisation des CNTs en solution ainsi que les principales méthodes de synthèse de composites à base de polymère et de CNTs sont détaillées. Dans une quatrième partie, nous nous intéressons aux différentes propriétés de ces nanocomposites : mécaniques, électriques, rhéologiques et structurales. Les différents paramètres influençant les propriétés électriques et mécaniques sont décrits ainsi que les modifications structurales causées par les charges dans les semi-cristallins.

1.1 *Les nanotubes de carbone (CNTs)*

1.1.1 Description des CNTs

La découverte des nanotubes de carbone est généralement attribuée à Iijima.¹ en 1991. Les nanotubes de carbone sont des feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes de manière à former un cylindre. Ils peuvent être fermés ou non à leurs extrémités par deux demi-fullerènes. (Figure 1-1)

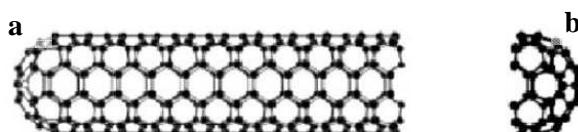


Figure 1-1 : a) Schéma d'un nanotube de carbone mono parois b) Schéma d'un demi-fullerène.²

Il existe deux grandes familles de nanotubes : les mono-parois ou single-wall carbon nanotubes (SWNTs) (Figure 1-2-a) et les multi-parois ou multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) (Figure 1-2-b). Les nanotubes mono-parois sont constitués d'un seul feuillet de graphène. Ils ont un diamètre (d) de l'ordre de 1 nm. Les nanotubes multi-parois sont constitués de plusieurs cylindres de graphène coaxiaux, les différentes couches de graphène étant séparées de 0.34 nm, c'est-à-dire la même distance qu'entre les couches dans le graphite.

Leur diamètre de l'ordre de la dizaine de nanomètres dépend donc du nombre de parois. La longueur (L) des MWNTs et des SWNTs peut varier de la centaine de nanomètres à la dizaine de micromètres. Le facteur de forme (L/d), rapport entre les deux longueurs caractéristiques, peut valoir jusqu'à 1000.

Les SWNTs peuvent s'organiser sous forme de fagot, un empilement compact où les tubes ont un arrangement périodique triangulaire. La distance entre deux nanotubes est celle entre deux feuillets de graphène. Cet arrangement est possible pour des nanotubes de même diamètres.

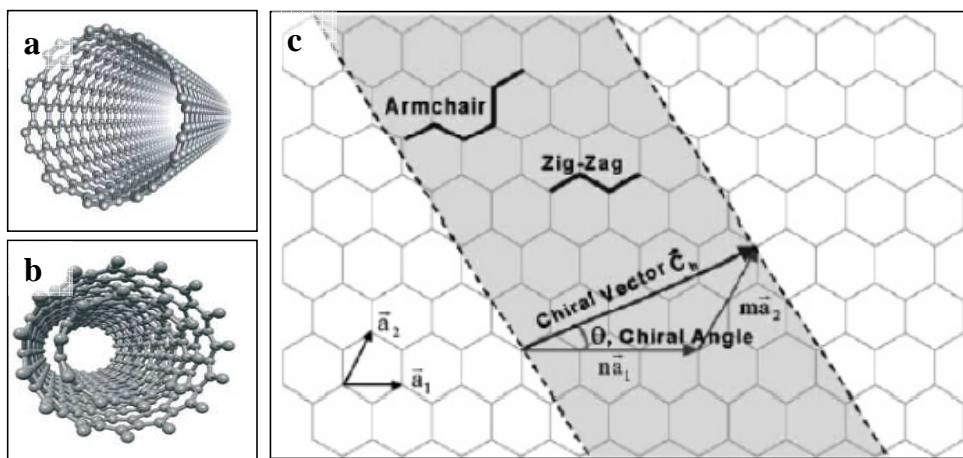


Figure 1-2 : a) Schéma d'un SWNT b) Schéma d'un MWNT c) Orientation possible du feuillet de graphène lors de son enroulement pour former un nanotube de carbone.³

1.1.2 Structure des CNTs

Selon l'enroulement du feuillet de graphène, les CNTs peuvent présenter différentes orientations par rapport à l'axe du tube. L'orientation du cylindre par rapport aux vecteurs du plan de graphène définit la chiralité du nanotube. Le nanotube s'enroule le long du vecteur chiral :

$$\vec{C}_h = n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$$

défini à partir des vecteurs unitaires du feuillet de graphène. L'angle θ du vecteur chiral par rapport au vecteur unitaire \vec{a}_1 peut varier de 0 à 30° (Figure 1-2-c). Pour 0° , le nanotube a une structure dite « zig-zag », pour 30° la structure est dite « armchair », et dans tous les autres cas elle est dite « chirale ». La structure du nanotube a un impact sur ses propriétés et spécialement les propriétés électriques. Les nanotubes « armchair » sont conducteurs, les autres sont semi-conducteurs avec une bande de conduction allant de quelques meV à

plusieurs eV.⁴ Les propriétés électriques des SWNTs sont effectivement bien définies car leur chiralité est bien définie. Par contre, en moyenne un nanotube multi-parois étant constitué de tubes coaxiaux de chiralités différentes, leur conductivité est difficile à prévoir.

1.1.3 Synthèse des CNTs

Trois techniques principales de synthèse des CNTs existent : par décharge d'arc électrique, par ablation laser et par décomposition chimique en phase vapeur (CVD).

Historiquement, la première méthode est la décharge d'arc électrique. Une anode et une cathode de carbone sont placées à une distance fixe dans une atmosphère inerte typiquement de l'hélium sous pression. Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes de manière à former un arc électrique. La température élevée (4000°C) fournie par l'arc entraîne la sublimation de l'anode qui est transférée à la cathode où elle se condense. (Figure 1-3) En absence de catalyseur, cette technique permet de synthétiser principalement des MWNTs.

Pour fabriquer des SWNTs, il faut placer sur l'anode ou sur la cathode un catalyseur de type Co, Ni. Au cours de la synthèse, des impuretés se forment en plus des CNTs : carbone amorphe, fullerènes non tubulaire, ou encore des particules catalytiques. Des techniques de purification sont alors souvent utilisées pour éliminer ces impuretés. Cette technique de synthèse présente l'inconvénient de ne pas pouvoir fournir une quantité importante de nanotubes. En effet, une fois l'anode consommée, la synthèse doit être stoppée et un fonctionnement en continu n'est pas possible. De plus, le taux d'impuretés est élevé (de l'ordre de 25 wt%), entraînant un traitement de purification couteux.

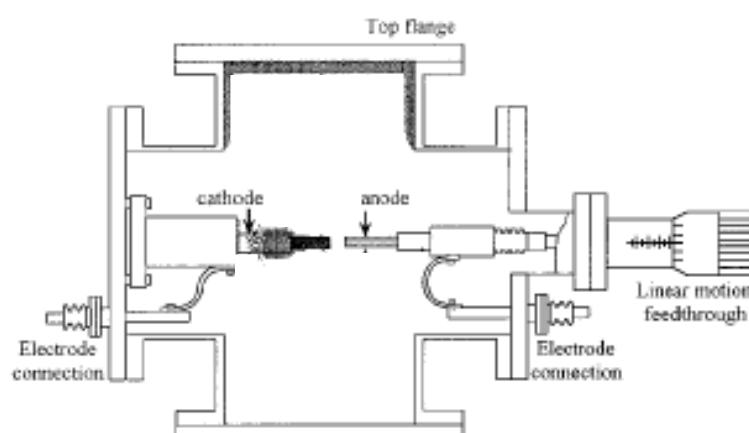


Figure 1-3 : Schéma de la synthèse des CNTs par décharge d'arc électrique.⁵

Dans la méthode par ablation laser, une source de carbone est vaporisée par un laser pulsé ou continu dans une atmosphère inerte de type argon ou hélium sous pression. Le carbone vaporisé se condense sur les parties plus froides. L’ablation laser permet principalement la synthèse de SWNTs à partir d’une source de carbone contenant des catalyseurs de type Co, Ni. Cette méthode comme pour la synthèse par décharge d’arc électrique ne permet pas une production à l’échelle industrielle. De plus elle conduit également à un taux d’impuretés élevé nécessitant une étape de purification.

Par la méthode CVD, décomposition chimique en phase vapeur, la source de carbone est un gaz de type hydrocarbure (comme le méthane ou l’éthylène) décomposé à haute température (500-1100 °C) en présence d’un catalyseur, le plus souvent des particules métalliques de Fer, Cobalt ou Nickel. Le support catalytique peut être fixe, on parle alors de croissance supportée, ou être sous forme d’un aérosol injecté dans le four, on parle alors de croissance flottante. La croissance supportée se fait en déposant le catalyseur sur un support de type silice ou carbone déposé dans le four. Cette méthode permet un meilleur contrôle de la taille du catalyseur et ainsi de la longueur et de la structure des CNTs. Elle permet aussi la croissance de CNTs alignés. L’inconvénient est que le catalyseur se recouvre d’une couche d’hydrocarbone pyrolysé et se désactive. La synthèse par croissance flottante permet de palier à ce problème. Cette synthèse par CVD permet une production à plus grande échelle grâce à son utilisation possible en continu. Elle permet d’obtenir des CNTs avec un taux d’impuretés plus faible, inférieur à 25 wt%. C’est la méthode utilisée par Hyperion Catalysis International Inc. et par Arkema.

Carbon Nanotechnology Inc. propose des mono-parois obtenus par la méthode HiPco, High pressure catalytic decomposition of carbon monoxide.

1.1.4 Purification des CNTs

En fin de synthèse, les nanotubes contiennent différentes impuretés : des particules catalytiques, du carbone amorphe et des fullerènes. Plusieurs méthodes de purification ont été développées. Il existe principalement deux grandes techniques : l’oxydation et la séparation physique qui sont souvent couplées. La séparation physique permet de purifier les CNTs grâce à leur spécificité physique comme leur facteur de forme ou leur densité par des techniques tel que la filtration ou la centrifugation. L’oxydation est basée sur le fait que la surface des nanotubes est plus résistante que ses extrémités qui sont formées de pentagones comme les polyèdres de carbone présent dans les impuretés. L’oxydation peut être thermique

ou chimique. Pour l’oxydation thermique, les CNTs sont chauffés à une température comprise entre 250 et 750 °C sous atmosphère oxydante. Pour la méthode chimique, les CNTs sont placés dans un bain d’acide. Dans tous les cas, l’oxydation des CNTs conduit à l’ouverture des CNTs et pour l’oxydation chimique à la formation de fonctions OH et COOH^{6,7} spécialement sur les défauts des CNTs. (Figure 1-4)

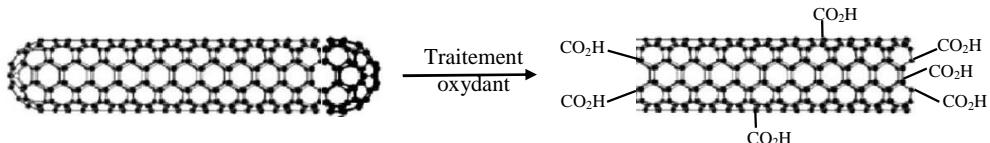


Figure 1-4 : Schéma d’un nanotube avant purification et d’un nanotube après purification.

La formation de sites acides peut être recherchée car la tension de surface des CNTs et donc leur affinité avec une matrice polymère est modifiée, elle peut permettre aussi une fonctionnalisation des CNTs.

1.1.5 Propriétés des CNTs

Les principales caractéristiques des CNTs sont leur conductivité thermique comparable à celle du diamant, leur conductivité électrique supérieure à celle du cuivre et leur surface spécifique. Certaines propriétés des CNTs théoriques et mesurées issues de la littérature sont reportées dans le Tableau 1-1. Mais en réalité les propriétés des nanotubes de carbone vont dépendre de leur pureté, leur diamètre, leur longueur, leurs défauts.

Propriétés	SWNTs	MWNTs
Densité (g/cm ³)	1.3 ⁸	1.75 ⁹
Module Elastique (TPa)	1 ^{10,11}	0.01-1 ^{12,13}
Contrainte à la rupture (GPa)	10-60 ^{13,14}	
Résistivité ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	500-5000 ¹⁵	
Conductivité Thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	3000 ¹⁶	
Stabilité thermique	700 °C ¹⁷ (air) 2800 °C (vide)	
Surface spécifique (m ² /g)	40 ¹⁸ -300 ¹⁹	

Tableau 1-1 : Propriétés mesurées et calculées des SWNTs et des MWNTs

1.1.5.1 Propriétés électriques

Les propriétés de transport électrique ont d'abord été mesurées sur des films de nanotubes alignés puis sur des nanotubes individuels. Les mesures de conductance ont été faites par une mesure deux fils sur des SWNTs individuels par Tans *et al.*²⁰ Les nanotubes mesurés sont métalliques avec une résistance d'une dizaine de $k\Omega$. Les propriétés des MWNTs métalliques et non-métalliques ont été mesurées par Langer *et al.*²¹ La résistivité de nanotubes métalliques dépend faiblement de la température, cette dépendance est associée à la présence des défauts dans les CNTs. La résistivité mesurée sur des CNTs individuels est comparable à celle mesurée sur film de nanotubes alignés.²² La résistivité des CNTs non métalliques dépend fortement de la température. Cette mesure n'a pas été observée sur un film de nanotubes alignés du à leur faible conductivité négligeable devant celle des CNTs métalliques qui sont alors en parallèle.

1.1.5.2 Propriétés mécaniques

De par leur structure, avec des liaisons C-C sp^2 , on s'attend à ce que les nanotubes de carbone présentent des propriétés mécaniques exceptionnelles, notamment pour le module d'Young. Vu les dimensions des nanotubes, les mesures sur les nanotubes individuels ne sont pas faciles à réaliser. La première estimation du module Young a été réalisée par Treacy *et al.*¹⁰ par une mesure indirecte. Sous microscope électronique à transmission, les auteurs ont mesuré l'amplitude des vibrations thermiques intrinsèque des SWNTs, et en ont déduit un module moyen de 1.8 TPa. L'inconvénient de cette méthode indirecte est que les SWNTs n'étant pas mis sous tension, on ne dispose pas de mesure de la contrainte. La première mesure directe a été effectuée par Wong *et al.*¹¹ sous microscope à force atomique (AFM) avec un SWNT piégé dans une surface à une extrémité. La pointe de l'AFM sollicite alors perpendiculairement le SWNT, la force latérale nécessaire au déplacement est alors mesurée. (Figure 1-5-a) Le module mesuré sur SWNTs est de 1.26 TPa, la contrainte à la rupture de 14.2 GPa. Avec cette même méthode, un module de 1.28 (± 0.59) TPa est mesuré sur des MWNTs de diamètre variant de 26 à 76 nm, montrant ainsi que le module ne dépend pas du diamètre des nanotubes. On trouve dans la littérature, des mesures réalisées sur des MWNTs avec différentes méthodes, flexion¹² ou tension¹³ avec extrémités fixes sous AFM (Figure 1-5-b), ces mesures montrent une large distribution de modules allant de 12 GPa¹² à 950 GPa¹³ indiquant que le module est très dépendant des défauts de structure et que la méthode de croissance par arc conduit aux modules les plus hauts, prévus par les modèles,¹³ et de l'ordre du TPa.

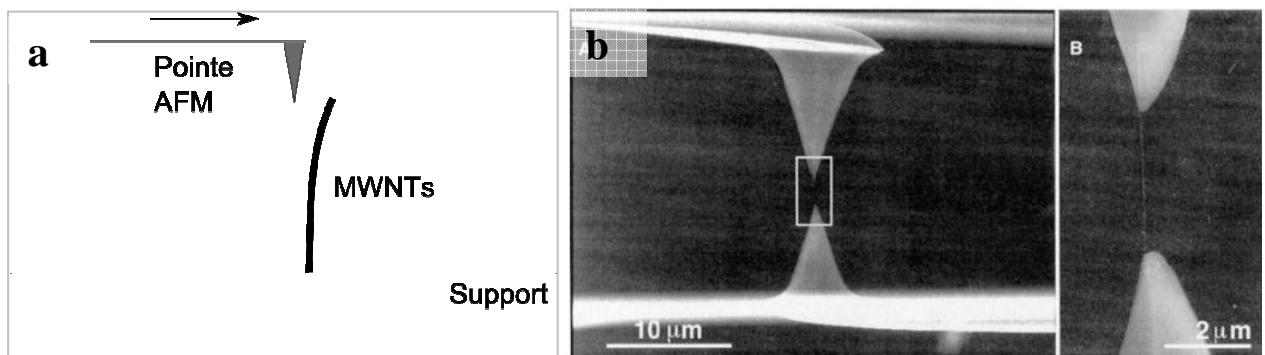


Figure 1-5 : a) Schéma de la mesure du module avec une pointe d'AFM b) Un MWNT tiré entre deux pointes AFM.¹³

Les mesures mécaniques sur les MWNTs montrent que la rupture des CNTs se produit sur le tube extérieur, les tubes intérieurs sont alors télescopés, ils restent intacts et se déboitent les uns des autres.¹³ En effet la force inter-tube due aux interactions de Van Der Waals, est faible.

1.1.5.3 Propriétés thermiques

Comme pour la conductivité électrique, la conductivité thermique a d'abord été mesurée sur un film dense d'agrégat de nanotubes.²³ Dans ce cas, la valeur mesurée de $35 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est bien inférieure à la valeur théorique de $6000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Mais les mesures sur des nanotubes multi parois individuels¹⁶ montrent des valeurs de $3000 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, proches de la théorie.

1.2 Solubilisation des CNTs

La stabilisation des CNTs en solution n'est pas facile pour différentes raisons. Examinons tout d'abord, le potentiel d'énergie d'interaction entre deux CNTs du aux interactions de Van der Waals. (VdW) Il a été calculé par Gilrlifaco *et al.*²⁴ pour deux SWNTs parallèles, (Figure 1-6) à cause des faibles dimensions du système, le potentiel d'énergie d'interaction prend des valeurs importantes à une distance inter-tube courte. Il vaut $-40 \text{ k}_\text{B}\text{T}/\text{nm}$ au minimum pour un SWNT de 1 nm de diamètre, mais à 5 nm de distance il est de l'ordre de $\text{k}_\text{B}\text{T}$. Il est à noter que pour une longueur des CNTs de 1 μm, l'énergie de contact vaut 40 000 $\text{k}_\text{B}\text{T}$. Pour stabiliser les CNTs, une énergie de répulsion peu intense mais à longue portée sera donc suffisante.

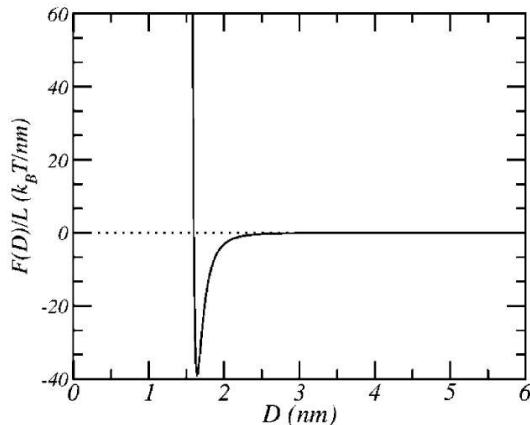


Figure 1-6 : Potentiel d’interaction par unité de longueur entre deux SWNTs parallèles en fonction de la distance inter-tube.²⁵

De plus, les SWNTs en fin de synthèse sont souvent présents sous forme de paquets organisés où les interactions de VdW sont maximales. Les MWNTs sont sous forme de pelotes enchevêtrées que l’on peut assimiler aux pelotes de chaînes de polymères dans le fondu. Enfin, les CNTs sont faiblement solubles dans les solvants en général. Les méthodes de dispersion en solution sont basées sur l’utilisation d’une agitation mécanique de type ultrasons et d’une modification chimique comme le greffage ou l’utilisation d’additifs comme les surfactants ou les polymères permettant d’introduire des répulsions électrostatiques ou stériques.

1.2.1 Méthode de mesures de l’état de dispersion en solution

Les observations microscopiques à toutes les échelles de taille peuvent être utilisées comme la microscopie optique, le TEM (Transmission Electron Microscope), le SEM (Scanning Electron Microscope), l’AFM (Atomic Force Microscope). Les différentes échelles d’observation rendent compte d’un état de dispersion à des échelles différentes. L’observation optique permet de sonder le micromètre sur de larges zones, les autres techniques permettent de sonder le nanomètre mais sur des échantillons de tailles réduites. Ainsi des états de dispersions différents peuvent être observés selon l’échelle de taille sondée. Les méthodes spectroscopiques comme l’UV-visible, le Raman, la fluorescence vont permettre de sonder une quantité plus importante de l’échantillon. La diffusion de la lumière peut aussi permettre une mesure de la dispersion mais elle nécessite l’emploi d’une modélisation des CNTs.

1.2.2 Solubilisation dans un solvant seul

Il est important de noter que les études reportées dans la littérature sur les CNTs ne sont pas facilement généralisables. En effet, les résultats vont fortement dépendre de l'état de surface et de la charge des CNTs qui dépendent du type de purification et du type de CNTs.^{26,27,28} Ainsi, des CNTs purifiés dans HCl ou dans HNO₃ ne vont pas avoir la même stabilité dans le DMF. Les CNTs purifiés avec HCl sont peu fonctionnalisés et établissent principalement des interactions π avec le solvant, tandis que les SWNTs traités dans HNO₃ vont établir des interactions dipolaires augmentant ainsi leurs dispersions.²⁶

Indépendamment de ce fait, les paramètres de solubilité peuvent permettre de rendre compte de la solubilité des CNTs dans les différents solvants. Le critère de solubilité à considérer n'est pas le paramètre de solubilité total mais les composantes de dispersion, de polarité et d'établissement de liaison H. Les composantes de polarité et de liaison H sont des limites supérieures, en effet en moyenne les CNTs sont peu polaires et n'établissent pas de liaison H. Les solvants ayant un paramètre de solubilité polaire ou de liaison H supérieure aux valeurs limites ne solubiliseront pas les CNTs. Les solvants ayant une composante de dispersion entre 17-18 MPa^{1/2} stabilisent les CNTs.²⁹ (Figure 1-7)

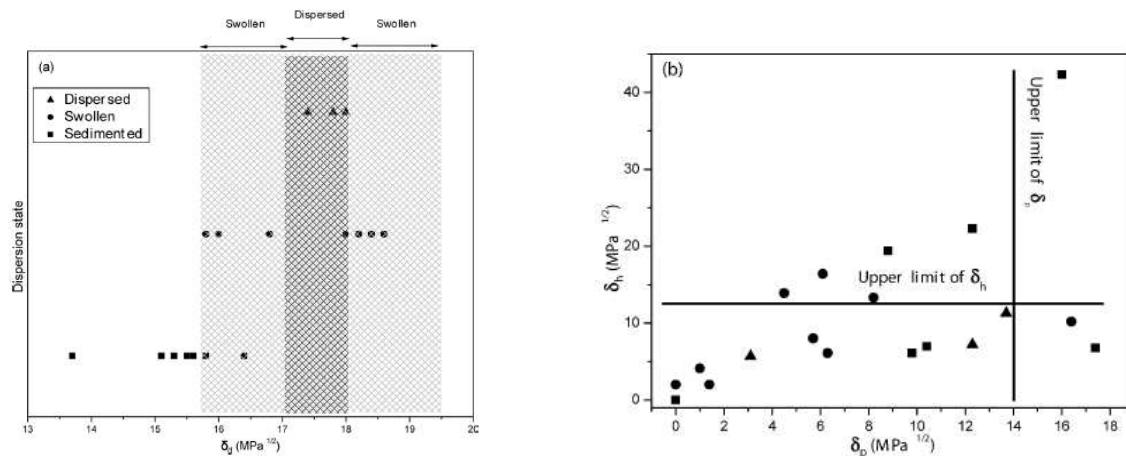


Figure 1-7 : Etat de la dispersion pour différents solvants en fonction des paramètres de solubilité a) composante dispersive b) composante polaire et d'établissement de liaison H.²⁹

A priori, les solvants très polaires et pouvant établir des liaisons hydrogènes sont de mauvais solvants pour les CNTs par contre les solvants pouvant établir des liaisons $\pi-\pi^{28,30,31}$ comme le 1,2- dichlorobenzène ou les solvants donneur d'un doublet libre^{26,29,32,33} comme les solvants amide facilitent la stabilisation des CNTs. De plus, l'utilisation d'ultrasons entraîne la formation de radicaux et la polymérisation de certains solvants à cause des hautes

températures et de l'agitation présentes localement. Ainsi, l'utilisation d'une sonde à ultrasons peut conduire au greffage d'oligomères sur les CNTs.^{28,30}

Les concentrations en CNTs solubilisés en utilisant seulement un solvant sont relativement faibles, de l'ordre de 100 mg/L³¹ d'où l'utilisation d'un surfactant ou d'un polymère pour augmenter la solubilité des CNTs.

1.2.3 Solubilisation avec un surfactant

Les surfactants ont permis de stabiliser les CNTs dans des phases aqueuses^{34,35,36,37,38} comme le SDS (Sodium Dodécyl Sulfate) ou le NaDDBS (sodium dodécylbenzene sulfonate) ou dans des phases organiques^{38,39}. La majorité des études ont été faites dans les phases aqueuses sur des SWNTs. Là encore, les résultats dépendent fortement du traitement de surface des CNTs et donc de leur charge. Malgré la présence d'interaction coulombiennes, sauf pour les CNTs très chargés, ce sont les interactions hydrophobes qui semblent dominer, ce qui explique la stabilisation des CNTs par des surfactants anioniques, cationiques et non ioniques.^{29,37} La chaîne alkyl doit avoir une longueur minimale pour stabiliser les SWNTs.^{35,36} Comme pour les solvants, la présence de cycles aromatiques ou de doubles liaisons dans la structure du surfactant pouvant établir des liaisons $\pi-\pi$ avec les CNTs semble favorable à leur stabilisation^{34,36}

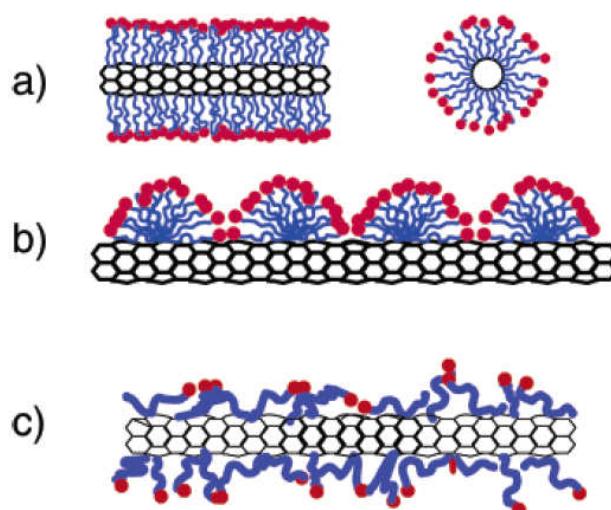


Figure 1-8 : Représentation possible de l'organisation des surfactants à la surface des CNTs a) Organisation en cylindre, b) Organisation en hemimicelles, c) Couche adsorbée aléatoire non organisée.⁴⁰

L'organisation des surfactants à la surface des CNTs est aussi sujette à discussion et semble dépendre du type de CNTs, du surfactant et des concentrations relatives. Les différents types d'organisations envisagés ou observés pour l'instant sont une couche adsorbée aléatoire non organisée⁴⁰, une couche organisée en cylindre³⁷ ou en hémimicelles^{36,41}, ces différentes organisations sont représentées Figure 1-8.

Par exemple, pour une solution de SWNTs stabilisés avec du SDS au dessus et au dessous de la CMC, il a été montré par diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) que le SDS s'adsorbait de manière aléatoire en couche désordonnée à la surface des nanotubes⁴⁰, comme représenté sur la Figure 1-8-c. Dans ce cas les SWNTs étaient obtenus par HiPCO (high pressure Co process).

Par contre, une autre étude réalisée sur des CNTs mono parois et multi parois obtenus par arc électrique et purifiés à haute température, montre par microscopie électronique à transmission (TEM) qu'une couche ordonnée est observée au dessus de la CMC pour des surfactants tels que le SDS et le OTAB (octadecyltrimethylammonium bromide).⁴¹ Cette organisation des surfactants en demi-cylindre perpendiculairement à l'axe des CNTs ne serait observée que pour des surfactants ne pouvant pas établir d'interaction $\pi-\pi$ avec le nanotube.⁴¹

1.2.4 Solubilisation avec un polymère

Des polymères sont aussi utilisés pour stabiliser les CNTs, comme les homopolymères ou les copolymères à blocs. Pour qu'un polymère stabilise une solution colloïdale, il doit s'adsorber à la surface du colloïde. S'il n'y a pas d'adsorption entre le colloïde et le polymère le système précipite à cause des forces de déplétion. L'utilisation d'un polymère greffé ou adsorbé sur la surface permet de stabiliser les colloïdes grâce à la présence de répulsion stérique. Lorsque deux colloïdes se rapprochent, l'entropie diminue, il y a une diminution de la concentration en solvant entre les deux colloïdes et donc un appel de solvant. Pour empêcher le contact il faut une barrière d'énergie suffisante supérieure à quelques $k_B T$. (Figure 1-9)

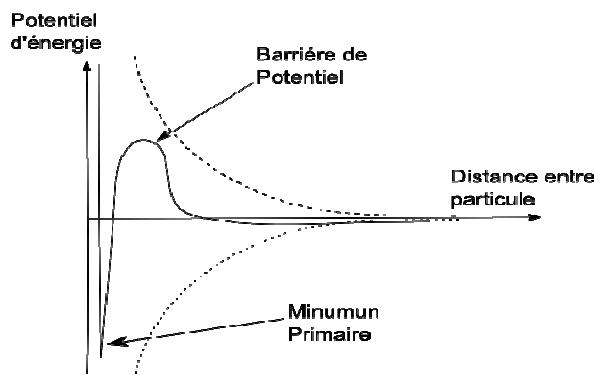


Figure 1-9 : Potentiel d'énergie entre deux particules colloïdales.

Pour contrôler le taux d'adsorption et s'affranchir de son caractère réversible, les chaînes greffées par liaisons covalentes sont préférées mais le greffage modifie la structure du nanotube et dégrade ses propriétés. Nous allons nous intéresser aux polymères adsorbés sur les CNTs, tout d'abord aux homopolymères puis aux copolymères à blocs.

1.2.4.1 Solubilisation avec un homopolymère

Les polymères qui semblent s'adsorber avec efficacité sur les CNTs et les stabiliser sont les polymères pouvant établir des liaisons $\pi-\pi$ ou CH- π comme le polybutadiène ou le PMMA, avec la surface du nanotube. Dans la littérature, deux théories existent pour la structuration des polymères à la surface des CNTs un mécanisme de « wrapping »⁴³ et un mécanisme de répulsion stérique⁴². Dans le mécanisme de « wrapping », la chaîne adopte une configuration hélicoïdale autour des CNTs pour limiter les interactions hydrophobes. (Figure 1-10-b) L'énergie thermodynamique est positive car le gain d'énergie dû aux interactions hydrophobe est supérieur aux pertes entropiques. Dans l'autre cas, la répulsion stérique entre les polymères qui recouvrent les CNTs empêche leur coagulation. Une configuration aléatoire du PSSy (copolymère alterné de styrène et de maléate de sodium) a été mesurés par SANS. (Figure 1-10-a)

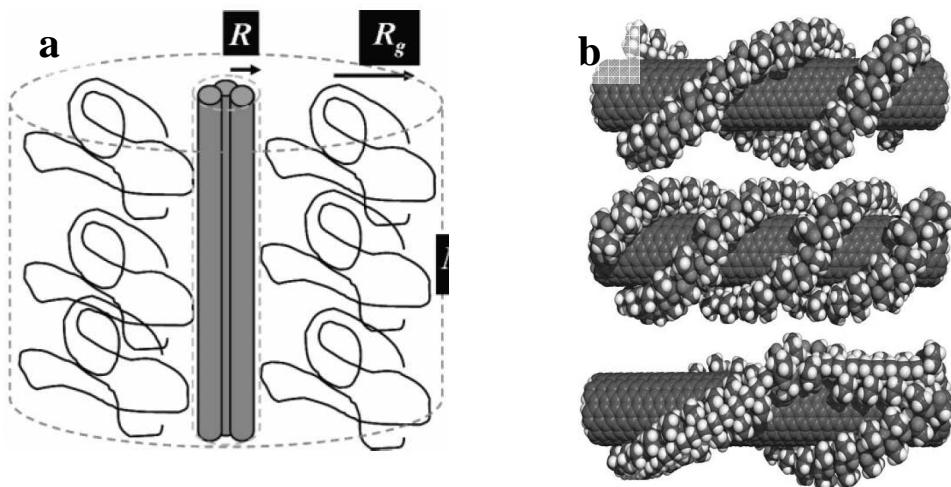


Figure 1-10 : Structuration possible des polymères à la surface des CNTs a) Structuration de chaîne aléatoire⁴² b) Structuration hélicoïdale.⁴³

1.2.4.2 Solubilisation avec un copolymère à blocs

L'utilisation d'un copolymère à blocs dans un solvant sélectif pour un des blocs, permet de stabiliser les colloïdes sans utiliser de greffage. Le bloc en mauvais solvant est adsorbé à la surface de la particule par des interactions de type VdW ou hydrophobe. Le bloc en bon solvant est solubilisé dans la solution. (Figure 1-11) La répulsion stérique entre les chaînes et la perte d'entropie empêche le contact entre les chaînes. Le taux de recouvrement et la longueur du bloc en bon solvant vont permettre de faire varier la taille de la barrière d'énergie.

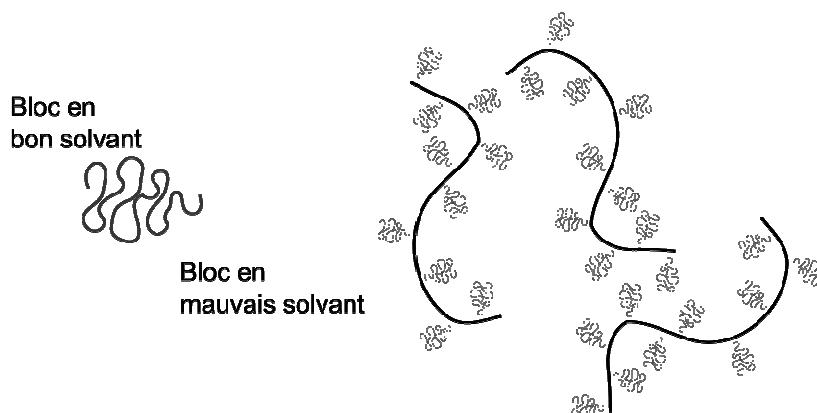


Figure 1-11 : Schéma de la stabilisation des nanotubes de carbone avec un copolymère diblocs dans un solvant sélectif d'un des blocs.

Différents auteurs^{25,44,45,46,47,48} ont montré que l'utilisation d'un copolymère diblocs ou triblocs de type ABA en solvant sélectif pour un des blocs, permet de stabiliser les CNTs en

solution que ce soit en phase aqueuse ou en phase organique. L'importance du solvant sélectif est montrée en changeant progressivement l'affinité du bloc.⁴⁴ Lorsqu'un bloc est en mauvais solvant, la solution est stable, lorsque tous les blocs sont en bon solvant, il y a flocculation.^{25,44} La structure chimique des différents blocs semble avoir moins d'impact sur la stabilisation que l'utilisation d'un solvant sélectif, ainsi un copolymère à blocs de type PS-PI stabilise les CNTs dans le DMF (diméthylformamide) et l'heptane qui sont respectivement mauvais solvant du PI et du PS.⁴⁵

Les structures observées sont variées, ainsi en solubilisant le copolymère à blocs dans un bon solvant de tous les blocs puis en rajoutant progressivement un mauvais solvant d'un des blocs, les CNTs sont entourés d'une gaine de polymère.⁴⁶ (Figure 1-12-a) En introduisant les MWNTs après solubilisation du copolymère à blocs en mauvais solvant, les MWNTs sont couverts des micelles de copolymère à blocs.⁴⁷ (Figure 1-12-b)

De plus, la présence des CNTs peut modifier la cinétique d'agrégation des copolymères à blocs. Avec le PEO-PPO-PEO (poly(éthylène oxyde)-poly(propylène oxyde)-poly(éthylène oxyde) la présence de SWNTs améliore l'effet coopératif d'agrégation des chaînes de polymères.⁴⁸

La longueur des blocs va avoir un impact sur l'énergie d'absorption pour le bloc en mauvais solvant et sur l'énergie de répulsion stérique pour le bloc en bon solvant et donc sur la quantité de polymère nécessaire à la stabilisation.^{25,45}

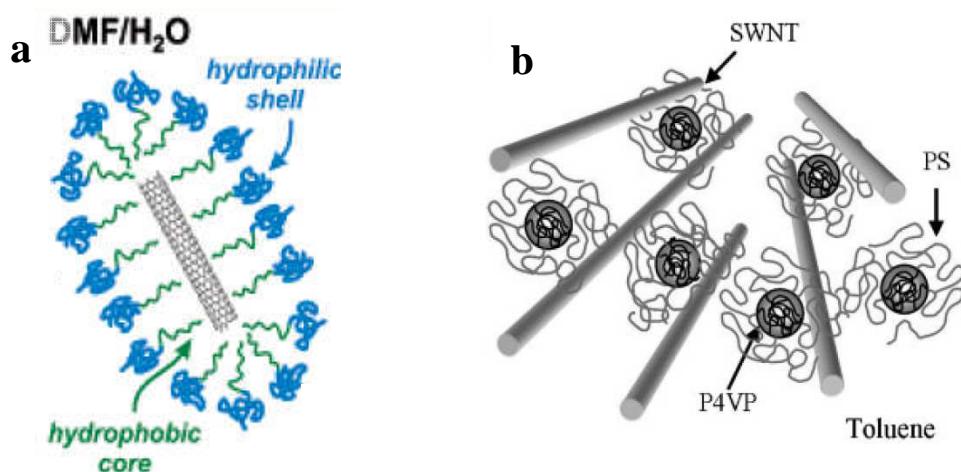


Figure 1-12 : Schéma de la nanostructure des CNTs et de copolymère à blocs a) copolymère formant un couronne autour des SWNTs⁴⁶ b) Micelle de copolymère à blocs accrochée au SWNTs.⁴⁷

1.3 Préparation des composites

Pour optimiser les propriétés mécaniques et électriques des composites à base de nanotubes, les deux points apparaissant comme cruciaux sont une dispersion homogène des nanotubes et une bonne adhésion entre les CNTs et la matrice. En effet, une mauvaise dispersion et donc la présence d'agrégats va entraîner une diminution du rapport de forme moyen dans l'échantillon, des points de concentration de contraintes et des points de glissements entre les enchevêtrements des CNTs. Les trois méthodes principales de préparation des nanocomposites sont:

- La dispersion par voie solvant
- La dispersion par voie fondu
- La polymérisation in-situ

Dans chacune de ces méthodes pour améliorer la dispersion ou l'adhésion polymère/CNTs différents moyens sont utilisés tels que : l'ajout d'un agent dispersant surfactant ou polymère, la fonctionnalisation des CNTs par des fonctions acides, amines ou des chaînes alkyles ou le greffage.

1.3.1 Dispersion par voie solvant

La méthode de dispersion par voie solvant comprend plusieurs étapes mais on peut la résumer en trois étapes principales :

- Dispersion des CNTs ou CNTs/polymère dans un solvant avec un apport énergétique.
- Ajout du polymère dissout dans le solvant et nouvelle étape de mélangeage.
- Evaporation du solvant.

Les méthodes d'agitation utilisées sont l'agitation mécanique avec palles ou barreau magnétique et les ultrasons. La méthode la plus utilisée et conduisant à la meilleure dispersion est l'utilisation des ultrasons. L'inconvénient de toutes ces méthodes est la coupure des nanotubes⁴⁹ et leur dégradation⁵⁰ au cours du traitement. Les ultrasons induisent des défauts de différents types, dislocations, courbures, boucles, fractures conduisant à la formation de fragments de carbone.⁵⁰ La diminution de longueur a été mesurée au cours du temps par Badaire *et al.*⁴⁹ par diffusion dynamique de la lumière pour des dispersions aux ultrasons.

Un autre inconvénient est que le choix du solvant est le plus souvent imposé par la nature du polymère constituant la matrice finale, indépendamment de ces qualités à disperser les

nanotubes. Un surfactant est alors utilisé pour faciliter la dispersion, celui-ci reste dans le composite final et peut entraîner une diminution ou une modification des propriétés.^{51,52} Par contre, l'utilisation d'un solvant permet de diminuer significativement la viscosité du composite et ainsi de préparer des composites à teneur élevée. L'étape d'évaporation lente peut entraîner une ré-agglomération des CNTs, c'est pourquoi d'autres méthodes ont été utilisées comme la précipitation⁵³ ou le spin coating ou le drop-casting. Lors de la précipitation, les chaînes de polymères enrobent les CNTs et empêchent ainsi une agglomération.

Le polymère solubilisé est soit le polymère constituant la matrice finale soit un polymère servant d'enrobage pour stabiliser la dispersion et/ou améliorer la compatibilité avec la matrice du composite. Dans ce cas la dernière étape de dispersion est souvent réalisée par voie fondu. On peut citer par exemple le cas où les CNTs ont été dispersés dans le PMMA fondu à l'aide d'un pré-composite de PVDF/CNTs réalisé par voie solvant. Le PVDF étant miscible avec le PMMA, il permet le renforcement de l'interface matrice/CNTs.⁵⁴ On peut citer aussi les travaux réalisés par Bhattacharya *et al.*^{55,56,57} pour la préparation de nanocomposites à base de polyamides 6 ou 12. Les CNTs sont dispersés dans du THF (tétrahydrofurane) en présence de SMA (copolymère de styrène et d'anhydride maléique) par ultrasonification. Le « mat » récupéré après évaporation du solvant est dispersé par voie fondu dans le PA-6 ou le PA-12. Les anhydrides maléiques du SMA réagissent avec les amines du polyamide renforçant ainsi l'interface. Le styrène est supposé établir des interactions $\pi-\pi$ avec les CNTs.

1.3.2 Dispersion par voie fondu

La dispersion par voie fondu est réalisée à haute température dans une extrudeuse ou un mélangeur interne induisant des forces de cisaillement permettant la dispersion des nanotubes. Cette technique présente l'avantage d'être couramment rencontrée dans l'industrie et donc d'être couplée si besoin à toutes les techniques habituelles de mise en forme: l'extrusion, l'injection, le soufflage.

L'inconvénient de la voie fondu est qu'elle conduit souvent à une plus mauvaise dispersion que la voie solvant. De plus, la teneur en nanotubes est limitée à cause de l'augmentation très importante de la viscosité. La dispersion peut être améliorée grâce à une augmentation de l'énergie de cisaillement soit en augmentant le temps de cisaillement soit en augmentant la vitesse de cisaillement, mais comme pour la voie solvant, le cisaillement imposé pour la dispersion entraîne une diminution de la longueur des CNTs.⁵⁸ La Figure 1-13 montre

l'amélioration de l'état de dispersion et la diminution de longueur des CNTs en fonction de l'énergie de cisaillement.

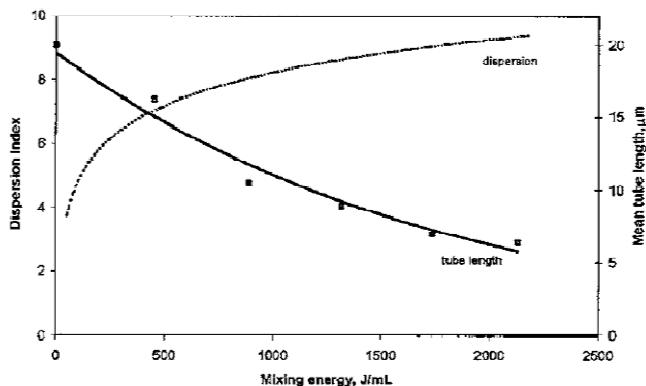


Figure 1-13 : Diminution de la longueur et augmentation de l'état de dispersion avec l'énergie de mélangeage.⁵⁸

Dans le cas des polyamides, les dispersions par voie fondu sont réalisées à partir de nanotubes bruts ou purifiés^{59,60}, mais aussi de nanotubes fonctionnalisés^{61,62} ou pré-enrobés dans le SMA^{55,56,57}, dans le PMMA ou le polybutylacrylate⁶³ dans le but d'améliorer la dispersion finale. Les fonctionnalisations réalisées sont des traitements à l'acide nitrique faisant apparaître des groupements acides carboxyliques *et alcool*^{59,60} ou des fonctionnalisations amines.^{61,62}

1.3.3 Polymérisation in-situ

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être utilisée avec tous les polymères indépendamment de leur solubilité ou de leur dégradation thermique. Les CNTs sont dispersés dans une solution contenant le monomère ou une solution de monomères qui est ensuite polymérisée. Cette méthode peut aussi permettre le greffage de chaînes polymères sur les CNTs par liaison covalente permettant ainsi une meilleure adhésion entre les CNTs et la matrice.

Dans le cas du polyamide-6, la polymérisation in-situ est utilisée soit directement avec le polyamide-6^{64,65} soit avec une étape intermédiaire d'enrobage.⁶³ Les nanotubes sont encapsulés par polymérisation in situ dans du PMMA ou du PBA puis redispersés par voie fondu dans le PA-6.⁶³ La polymérisation du PA-6 à partir de caprolactame est réalisée en présence des CNTs fonctionnalisés par des groupements COOH⁶⁴ ou CONH₂⁶⁵. Le schéma du greffage des chaînes de PA-6 sur les CNTs est représenté Figure 1-14. Les nanotubes sont

alors greffés avec des chaînes PA-6 dont la teneur et la masse vont dépendre de la nature et de la teneur en sites réactifs sur les CNTs.

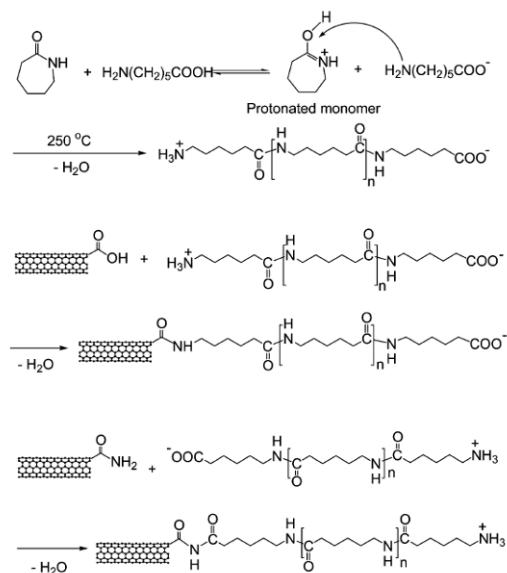


Figure 1-14 : Synthèse de composite SWNTs/PA-6 avec des nanotubes fonctionnalisés COOH et CONH₂.⁶⁵

La modification de surface des CNTs peut conduire à une diminution des propriétés thermiques et électriques des composites due à la destruction des liaisons C=C et donc au changement de carbone sp² en carbone sp³.^{66,67}

1.3.4 Autres méthodes

Il existe d'autres méthodes plus anecdotiques de synthèse des nanocomposites, par exemple la méthode de pulvérisation consistant en un broyage de la poudre de polymère et des CNTs.⁶⁸ Cette méthode peut permettre un greffage des chaînes de polymères sur les CNTs par « mechano-chemical ». Une autre méthode est le dépôt couche par couche, un film multi couches est construit en trempant successivement le substrat dans une dispersion de SWNTs ou de polyélectrolyte.⁶⁹ Le film peut ensuite être réticulé pour améliorer son intégrité structurale.

1.4 Propriétés des composites

Nous avons présentés les propriétés remarquables des CNTs, mais l'objectif est de retrouver ces propriétés dans les composites à l'échelle macroscopique une fois la dispersion effectuée. Nous allons nous intéresser aux propriétés que nous étudierons plus particulièrement dans la suite, les propriétés mécaniques, électriques et structurales en ne considérant pas ici, les propriétés optiques et thermiques.

1.4.1 Propriétés mécaniques

En moyenne la présence de charge pour un échantillon bien dispersé conduit à une amélioration du module et de la contrainte au seuil et à une diminution de la déformation à la rupture et de l'énergie de rupture ce d'autant plus que le pourcentage de CNTs augmente. Dans le cas de composites de PA-6/MWNTs greffé NH₂ préparés par voie fondue, le module et la contrainte au seuil augmentent avec le pourcentage de charge, le module augmente de 87 % avec 1 wt%.⁶² (Figure 1-15-a).

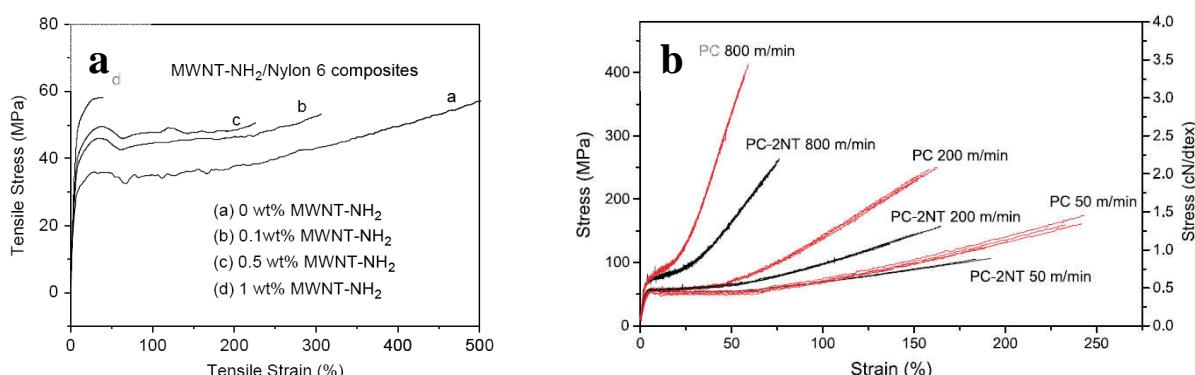
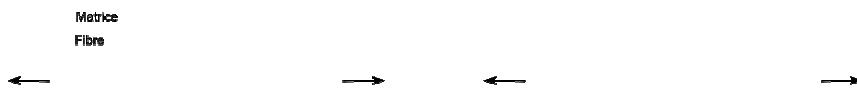


Figure 1-15 : a) Contrainte en fonction de la déformation pour un composite PA-6/MWNTs greffé NH₂ avec différents pourcentages des MWNTs⁶² b) Contrainte en fonction de la déformation pour des fibres de polycarbonate avec 2 wt% de MWNTs pour différents étirements.⁷⁰

L'alignement effectif des CNTs induit par l'augmentation de l'étirement est mesuré par TEM,^{70,71} spectroscopie Raman^{70,72,73} ou aux rayons X.⁷¹ Dans un composite, pour un pourcentage constant en CNTs, l'augmentation de l'alignement des CNTs entraîne une augmentation du module comme mesuré par Pötschke *et al.*⁷⁰ ou Haggenmueller *et al.*⁷² dans des composites de polycarbonate et de PMMA respectivement. Les propriétés restent cependant inférieures au polymère pur. (Figure 1-15-b) De plus, il est difficile de séparer l'influence de l'orientation

des CNTs de celles des chaînes de polymères. L'effet de l'orientation des CNTs a été mesuré dans un composites de PS/MWNTs. L'augmentation du module est plus importante de 49 % pour le composite orienté que pour le composite isotrope (10 %).⁷⁴

Les propriétés mesurées sont souvent comparées aux modèles théoriques. Le modèle le plus simple et le plus connu pour modéliser l'apport aux propriétés mécaniques d'une fibre dans une matrice est le modèle de la loi des mélanges.⁷⁵ Dans ce modèle, l'adhésion entre la matrice et la fibre est parfaite, les fibres sont élastiques, alignées et font la longueur du volume. Le module du composite (E_c) est directement proportionnel au pourcentage de fibres (Φ_f), au module de la fibre (E_f) et de la matrice (E_m). Quand ce modèle est appliqué à des fibres parfaitement alignées dans la direction de traction (modèle en série), il fournit une borne théorique supérieure au module, au contraire si on considère les fibres orientées perpendiculairement à la direction de traction (modèle en parallèle) alors, il fournit une borne inférieure au module.



$$E_c = \phi_f * E_f + \phi_m * E_m$$

Modèle – en – série

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\phi_f}{E_f} + \frac{\phi_m}{E_m}$$

Modèle – en – parallèle

La valeur attendue se situe dans cette plage entre la borne supérieure et la borne inférieure de la loi des mélanges. Cette loi ne tient pas compte de la taille des fibres ni de leur orientation possible. Une amélioration possible de ce modèle parmi tous ceux existant est le modèle de Haplin-Tsai,⁷⁶ l'un des plus utilisés, qui tient compte du facteur de forme de la fibre et de l'orientation des fibres. Pour des fibres droites isotropes, le module du composite vaut :

$$E_c = E_m \left[\frac{3}{8} * \frac{1 + 2 \left(\phi_f \eta_L \frac{L_f}{d_f} \right)}{1 - (\phi_f \eta_L)} + \frac{5}{8} * \frac{1 + 2 (\phi_f \eta_T)}{1 - (\phi_f \eta_T)} \right]$$

$$\eta_L = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2 * \frac{L_f}{d_f}}, \eta_T = \frac{\frac{E_f}{E_m} - 1}{\frac{E_f}{E_m} + 2}$$

Où L_f et d_f sont la longueur et le diamètre de la fibre, les autres termes sont les mêmes que ceux définis ci-dessus.

Les modules mesurés sont souvent inférieurs aux modules théoriques prévus par le modèle de Haplin-Tsai, comme observé sur la Figure 1-16 pour un composite PA/CNTs préparé par polymérisation in-situ, l'augmentation de module et de contrainte au seuil est faible.⁷⁷ Plusieurs raisons peuvent être invoquées: la dispersion, l'adhésion polymère/CNTs, le facteur de forme (L/d), l'alignement.

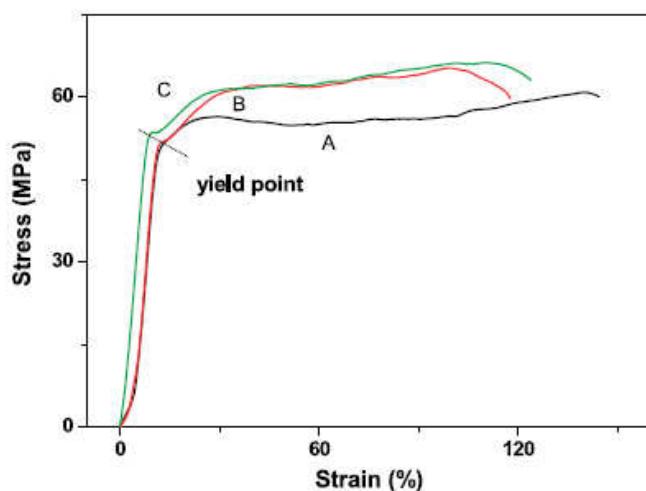


Figure 1-16 : Courbe de traction du PA6 (Courbe A) et de PA6/CNTs (Courbes B et C).⁷⁷

Une mauvaise dispersion conduit entre autre à un facteur de forme moyen dans l'échantillon plus faible or le rapport L/d est un facteur important dans le calcul du module théorique. De plus, une mauvaise dispersion va entraîner une rupture du composite par glissement entre les CNTs plutôt que par rupture des CNTs et la présence d'agrégats conduit à une concentration des contraintes. Une mauvaise dispersion provoque aussi une estimation erronée de la teneur en charge utile mécaniquement.

Le transfert de contrainte, donc l'adhésion, est toujours considéré comme parfait dans les modèles or il ne l'est pas. Quand l'adhésion à l'interface est faible, les nanotubes peuvent être considérés comme des trous ou des défauts dans la matrice qui induisent des concentrations locales de contrainte. Lau *et al.*⁷⁸ dispersent des CNTs dans une matrice époxy, les CNTs sont arrachés de la matrice et forment des trous. Les propriétés en flexion du composite sont alors plus faibles que celles de la matrice pure.

Le « compoundage » casse les CNTs ce qui diminue leur facteur de forme. De plus, les propriétés intrinsèques des CNTs telles que module, longueur et diamètre, sont des facteurs importants du modèle qui ne sont pas connus précisément. En fait dans un lot de nanotubes, produits par exemple par CVD, il y a une distribution large de nanotubes qui ont des modules,

des longueurs⁷⁹ ou des diamètres différents, les valeurs utilisées dans les modèles sont des valeurs moyennes.

Les modèles considèrent très souvent les CNTs comme des fibres droites, pourtant de nombreuses observations par TEM ou SEM montrent que les CNTs ne sont pas des fibres droites comme les fibres de carbone mais des fibres courbes même dans la matrice. (Figure 1-17) Les modèles prenant en compte la courbure des CNTs montrent que le module du composite est plus faible dans ce cas. Zhu *et al.*⁸⁰ montrent par une simulation numérique 3D que le module est divisé par 10 très rapidement avec la courbure des CNTs et ce d'autant plus que la longueur des CNTs est importante et que le pourcentage de charges est élevé. Le comportement en présence de fibre courbe a été aussi prévu par Fischer *et al.*^{81,82} en modélisant la courbure des CNTs par un cosinus, le module du composite est alors divisé par un facteur deux ou plus selon la courbure des CNTs.

Enfin, un dernier point, les modifications mécaniques du composite peuvent aussi être provoquées par des modifications cristallines de la matrice, comme une augmentation de cristallinité, induites par les charges. Nous développerons ce point dans la partie 1.4.4.

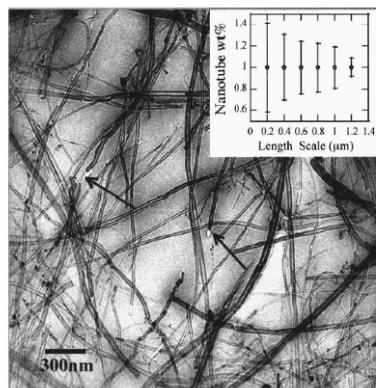


Figure 1-17 : Image TEM d'un composite PS/MWNT.⁸³

Le greffage des CNTs permet d'améliorer la qualité de l'interface et d'obtenir des propriétés qui s'approchent de celles de la théorie pour les faibles pourcentages de CNTs. Dans le cas du PA-6 par exemple, l'augmentation de module avec 1 wt% de SWNTs pour un composite préparé par polymérisation in-situ avec greffage de chaînes PA-6 est de 150 %.⁶⁴ Pour les pourcentages plus élevés en CNTs, les mesures s'écartent de la théorie. (Figure 1-18) Cet écart est attribué généralement à la formation d'agrégats plus nombreux ou à une évolution de l'état d'orientation des nanotubes.

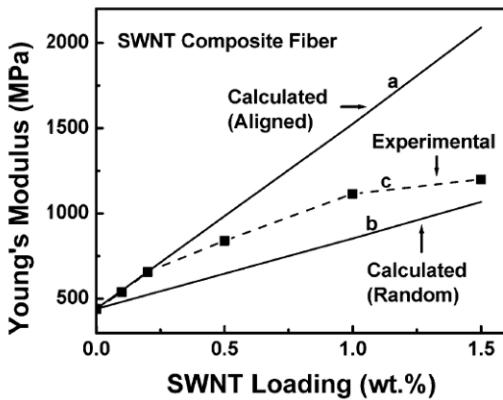


Figure 1-18 : Module d'Young expérimental et calculé avec le modèle de Haplin-Tsai pour des fibres alignées et isotropes.⁶⁴

1.4.2 Propriétés électriques

La présence de charges conductrices dans un matériau isolant comme par exemple un thermoplastique permet de le rendre conducteur. Lorsque la teneur en charges augmente, le matériau reste d'abord isolant puis la conductivité augmente brutalement de plusieurs décades à partir d'une concentration critique en charge appelée: seuil de percolation. Au delà du seuil de percolation, la conductivité n'évolue plus beaucoup avec le taux de charges. La conductivité en fonction du taux de charges est décrite par une courbe en S. (Figure 1-19)

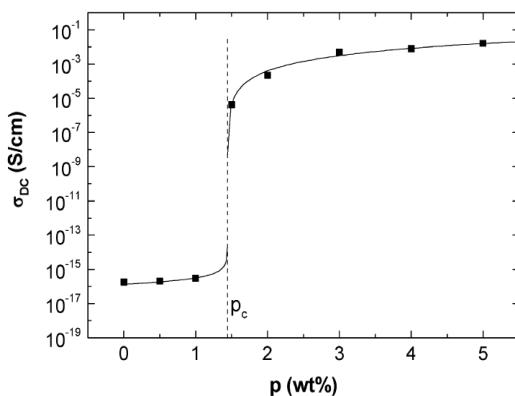


Figure 1-19 : Courbe de conductivité en fonction de la concentration en nanotubes de carbone dans le polycarbonate.⁸⁴

Le seuil de percolation et la conductivité dépendent de différents paramètres que nous allons essayer de décrire. Certains paramètres sont liés aux constituants comme la tension de surface de la matrice, l'état de surface et les dimensions des charges, les autres paramètres dépendent plus des conditions de mise en forme, comme le facteur de forme des charges, l'état de dispersion, l'orientation, la viscosité de la matrice. Avant de voir l'impact de ces différents

paramètres sur la conductivité, nous allons présenter brièvement, deux des modèles de la théorie de la percolation.

1.4.2.1 Théorie de la percolation

1.4.2.1.1 Modèle de la percolation statistique

La percolation est un processus physique qui décrit pour un système une transition d'un état vers un autre. La théorie de la percolation classique au niveau mathématique commence avec les problèmes de la pénétration des liquides dans un milieu poreux.⁸⁵ Le modèle de la percolation appliqué au système isolant/conducteur a été développé entre autres par Kirkpatrick⁸⁶ et Zallen⁸⁷. Dans un tableau ordonné de points (ou de traits), de fraction volumique donnée, obtenu par simulation, ils déterminent la fraction volumique de points (ou de traits) comprise dans un cluster. Le cluster étant défini par une zone où les points (ou les traits) sont en contact. La percolation est atteinte quand un cluster atteint les frontières du système. L'évolution de la conductivité (σ) en fonction de la concentration (Φ) en charge minérales suit un comportement de loi de puissance :

$$\begin{aligned}\sigma &\propto (\phi_c - \phi)^{-s}, \phi \leq \phi_c \\ \sigma &\propto (\phi - \phi_c)^t, \phi \geq \phi_c\end{aligned}$$

Où s et t sont supposés être des exposants universels et Φ_c est la concentration de percolation. Cette concentration peut être calculée, mais les résultats ne vérifient pas les concentrations au seuil de percolation mesurées expérimentalement. Le concept du « nombre de contacts entre particules » a été développé en particulier par Aharoni⁸⁸ et Janzen⁸⁹. Aharoni a développé l'idée que lorsque le « nombre de contacts entre particules » atteint la valeur de 2, un chemin percolant est créé, mais ces résultats ne correspondent pas à l'expérience. Janzen en prenant un nombre moyen de contacts de 1.5 arrive à l'expression suivante du seuil de percolation :

$$\phi_c = \frac{1}{1 + 0.67z\varepsilon\rho}$$

Où z est le nombre de coordination, ρ est la densité des charges, ε est le volume spécifique vide de la charge.

1.4.2.1.2 Modèle de la percolation thermodynamique

Le modèle mathématique précédent ne rend pas compte des modifications de seuil de percolations qui sont observées pour différents traitements de mise en forme ou pour des variations de la masse molaire du polymère. En 1980, des modèles prenant en compte la

thermodynamique sont apparus, ces modèles considèrent la percolation comme un phénomène de séparation de phase. L'interaction entre les particules et l'évolution cinétique du seuil de percolation sont alors pris en compte via des paramètres comme la tension de surface de la matrice et des particules. Ces modèles sont basés sur des études réalisées sur des composites avec du noir de carbone.

Sumita *et al.*^{90,91,92} ont développé un modèle basé sur une valeur critique de l'excès d'énergie interfaciale. Cette valeur est indépendante du système. Lorsque l'excès d'énergie interfaciale atteint cette valeur, les particules coagulent. (Figure 1-20) Le seuil de percolation dépend alors de la tension de surface du polymère et de la charge minérale, de la viscosité de la matrice et du temps d'équilibre.

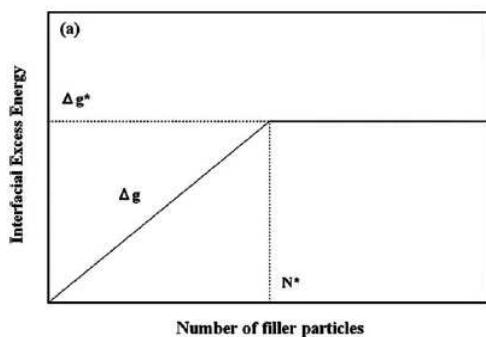


Figure 1-20 : Courbe de l'excès d'énergie interfaciale en fonction du nombre de particules.⁹²

Un autre modèle a été développé par Wessling *et al.*⁹³ Le seuil de percolation est décrit comme une transition de phase. En dessous du seuil de percolation, les particules sont distribuées statistiquement dans la matrice et chaque particule est isolée des autres particules par une couche de polymère absorbé sur la particule. Si on ajoute des charges au dessus du seuil de percolation, les forces de compression appliquées sur les particules entraînent la migration des particules et la destruction de la couche de polymère. À une certaine concentration qui dépend de l'énergie interfaciale entre la particule et le polymère et de la température, il y a une transition entre une phase homogène et une phase flocculée formée d'agrégats allongés et branchés de particules qui entraînent la conductivité. Ce modèle est représenté sur la Figure 1-21.

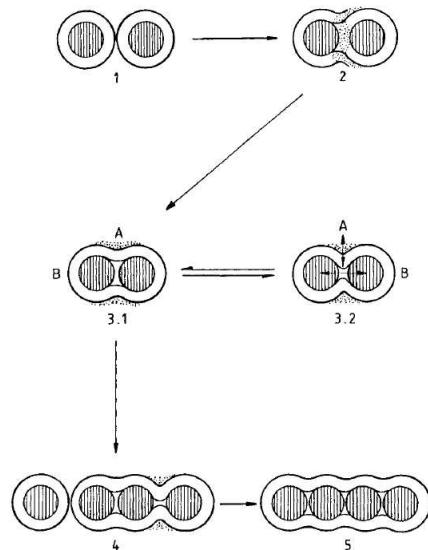


Figure 1-21 : Modèle de transition de phase proposé par Wessling. Les particules sont distribuées de façon isotrope dans le matériau et au passage de la transition de phase, elles coagulent.⁹³

1.4.2.2 Effet des particules sur la conductivité

1.4.2.2.1 La taille des particules

Pour des particules de même facteur de forme, une diminution des dimensions entraîne une diminution du seuil de conductivité. En effet, pour une particule plus petite, à fraction volumique égale, le nombre de particules est plus important et donc la distance inter particule est plus faible. Abdel-Bary *et al.*⁹⁴ ont étudié l'influence de la taille des particules de noir de carbone sur la conductivité dans un système caoutchouc styrène-butadiène. La conductivité augmente quand la taille des particules diminue.

1.4.2.2.2 Le facteur de forme (L/d)

Le seuil de percolation diminue quand le facteur de forme augmente. Pour des particules sphériques (facteur de forme 1), comme le noir de carbone, le seuil de conductivité mesuré est typiquement de 20 vol%. Pour une particule ayant un facteur de forme de 100 comme un nanotube, le seuil de conductivité mesuré dans un matériau isotrope est de l'ordre du pourcent en volume. Une des théories les plus utilisées pour le calcul du seuil de percolation en fonction du facteur de forme est la théorie du volume exclu.^{95,96,97} Le volume exclu d'un objet est défini comme le volume associé à cet objet qui n'est pas accessible par le centre de masse d'un autre objet identique. (Figure 1-22) Pour un cylindre droit de longueur L , de diamètre d , fermé aux extrémités par des hémisphères, le volume exclu est modélisé par⁹⁵ :

$$V_{ex} = \frac{4}{3}\pi d^3 + 2\pi Ld^2 + 2L^2d\langle \sin(\gamma) \rangle$$

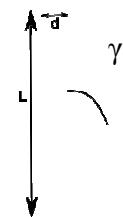
$$V_{MWNT} = \frac{\pi Ld^2}{4} + \frac{1}{6}\pi d^3$$


Figure 1-22 : Schéma du volume exclu

γ est l'angle entre deux fibres comme définis sur la Figure 1-22 ci-dessus. Le terme $\langle \sin(\gamma) \rangle$, valeur moyenne de $\sin(\gamma)$, rend compte de l'orientation relative (γ) des deux cylindres entre eux. Pour une distribution isotrope des fibres, ce terme vaut $\pi/4$. Le seuil de percolation en volume est alors inversement proportionnel au volume exclu et vaut :

$$\phi_c = \frac{V_{MWNT}}{V_{ex}} = \frac{\frac{\pi}{4} \frac{L}{d} + \frac{1}{6}\pi}{2\left(\frac{L}{d}\right)^2 \langle \sin(\gamma) \rangle + 2\pi \frac{L}{d} + \frac{4}{3}\pi}$$

Le seuil de percolation peut alors être calculé en fonction du rapport L/d . Nous avons représenté l'évolution de celui-ci en fonction du facteur de forme sur la Figure 1-24 pour différentes valeurs de $\langle \sin(\gamma) \rangle$, donc de l'orientation. Nous constatons que le seuil de percolation diminue rapidement quand le rapport L/d augmente. Pour des charges ayant un facteur de forme de 100, il est inférieur à un pourcent en volume, ce qui est le cas des SWNTs qui ont un diamètre de 1 nm et une longueur de l'ordre du micromètre. Avec les MWNTs qui ont un diamètre de 10 nm, le facteur de forme vaut 10 donc le seuil de percolation devrait être supérieur à un pourcent en volume.

1.4.2.2.3 La structure

Le noir de carbone est formé d'agrégats primaires composés de particules. (Figure 1-23) La taille, la forme et le nombre de particules dans ces agrégats primaires déterminent la structure du noir de carbone. Si les agrégats primaires comportent beaucoup de particules, sont très branchés et ramifiés alors on parle de carbone à haute structure. Dans le cas contraire, on parle de carbone à basse structure. La structure du noir de carbone joue un rôle sur la conductivité. Un carbone à haute structure aura un seuil de percolation plus faible qu'un carbone à basse structure. Dans le cas des CNTs, l'équivalent de la structure serait la taille des

agglomérats de CNTs en sortie de synthèse et dans le composite, ces agglomérats vont avoir un impact sur le seuil de conductivité.

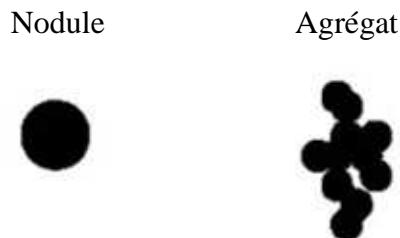


Figure 1-23 : Schéma de la structure du noir de carbone.

1.4.2.2.4 L'orientation

Dans le cas de charges avec un facteur de forme important comme les CNTs, l'orientation est un paramètre important pour le seuil de percolation et par conséquent pour la conductivité. On constate sur la Figure 1-24, qu'en diminuant la valeur de $\langle \sin(\gamma) \rangle$ à partir de $\pi/4$ pour un échantillon isotrope, le seuil de percolation augmente très rapidement, et ceci d'autant plus que le facteur de forme est important. Ce modèle est valable pour des fibres droites or les nanotubes de carbone ne sont pas des fibres droites mais courbes. Certains modèles^{98,99} tiennent compte de la courbure des CNTs, ils montrent une faible augmentation du seuil de percolation avec la courbure.

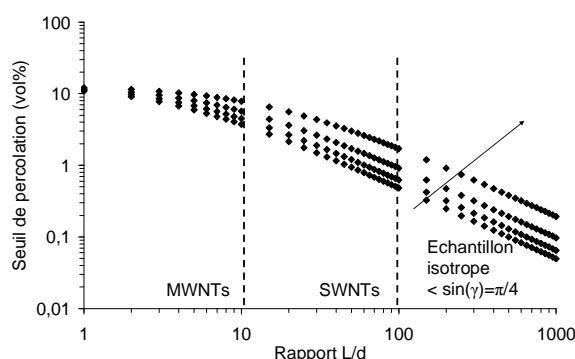


Figure 1-24 : Prédiction du seuil de conductivité pour des charges droites en fonction du rapport L/d et pour différents états d'orientation.

Dans des fibres de PMMA/MWNTs, Haeggenmueller *et al.*¹⁰⁰ ont mesuré la conductivité dans la direction parallèle et perpendiculaire à l'orientation des fibres. La conductivité est plus élevée dans la direction de l'orientation des nanotubes. De plus, dans des composites de polypropylène/MWNTs, Kharchenko *et al.*¹⁰¹ ont mesuré la conductivité sous cisaillement.

Au-delà d'un cisaillement important ($\dot{\gamma}=0.1\text{s}^{-1}$), la conductivité mesurée dans une direction perpendiculaire au cisaillement diminue, cette diminution est associée d'une part à la diminution du nombre de contacts et à l'augmentation de l'orientation.

Du *et al.*¹⁰² montrent, sur des composites PMMA/SWNTs, que pour les faibles taux de charges, la conductivité est maximale pour un état d'orientation bien défini, au dessus ou en dessous de cette valeur la conductivité diminue. (Figure 1-25) Cette mesure a été réalisée dans le sens de l'orientation des nanotubes. Lorsque le taux de charges augmente, la distribution d'orientation correspondant au maximum de conductivité s'élargit et tend vers une distribution isotrope. D'après cette étude, pour toutes les teneurs en nanotubes, il existe une orientation critique, qui se déplace vers l'état anisotrope lorsque la teneur en CNTs augmente, pour laquelle la conductivité décroît rapidement.

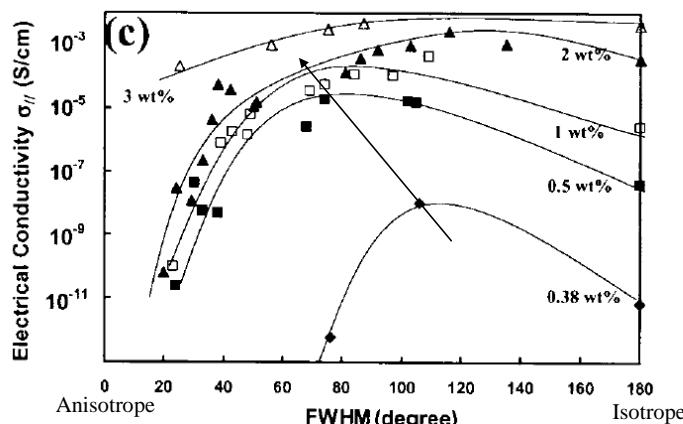


Figure 1-25 : Conductivité en fonction de degré d'orientation des nanotubes pour différents taux de charges.¹⁰²

En conclusions, un alignement excessif des nanotubes est néfaste pour la conductivité, une distribution isotrope des nanotubes conduit à une conductivité assez proche de l'optimum.

1.4.2.2.5 La chimie de surface

En fin de synthèse ou après un traitement chimique, il est possible de modifier l'état de surface d'une charge minérale. L'état de surface peut modifier la conductivité du système soit en modifiant l'état de dispersion, soit en modifiant la facilité à créer des contacts particules/particules nécessaire à la conductivité, soit en modifiant la qualité de la conduction particule/particule. Par exemple, une interaction polymère/particule plus forte que l'interaction particule/particule peut provoquer la formation d'une couche de polymère

isolante autour des particules ; une interaction particule/particule très importante rend la dispersion plus difficile.

Haggenmueller *et al.*¹⁰³ ont dispersé des SWNTs avec différents groupes fonctionnels (des chaînes alkyl, des fonctions COOH) dans du polyamide-6,6, l'évolution de l'état de dispersion observé est contraire à celui du seuil de percolation. En effet les SWNTs les mieux dispersés conduisent au seuil de conductivité le plus élevé. Cette observation n'est pas générale, à l'opposé Katada *et al.*⁹⁰ ont dispersé des particules de noir de carbone plus ou moins fluorées dans du PMMA. En augmentant la quantité de fluor et donc en améliorant l'interaction entre la particule et le polymère, le seuil de conductivité augmente mais avec une dégradation de l'état de dispersion. La présence du fluor modifie l'interaction entre le noir et la matrice mais aussi entre les particules de noir, dans ce cas les noirs fluorés se dispersent moins bien que les noirs non fluorés.

1.4.2.3 Effet de la matrice sur la conductivité

1.4.2.3.1 *La viscosité de la matrice*

L'augmentation de la viscosité de la matrice conduit souvent à une augmentation du seuil de conductivité. Sumita *et al.*⁹¹ ont étudié l'impact de la viscosité de la matrice pour une série de composite PMMA ou HDPE avec du noir de carbone, ils observent une augmentation du seuil de conductivité pour les grandes viscosités de la matrice. Yu *et al.*¹⁰⁴ ont observé l'évolution du seuil de conductivité avec la viscosité dans une série de composites de polyoléfines et de noir de carbone (Figure 1-26). Le seuil de conductivité diminue d'abord quand la viscosité augmente, jusqu'à une certaine valeur où le seuil ré-augmente. La première partie de la courbe (à droite) s'explique par une amélioration de la qualité de la dispersion quand la viscosité augmente, grâce à une augmentation du cisaillement. Cette amélioration de la dispersion s'accompagne d'une destruction de la structure dans le cas du noir de carbone, ou d'une fracture des particules dans le cas de nanotubes, d'où une modification du facteur de forme et l'augmentation de seuil observé dans la deuxième partie de courbe (à gauche).

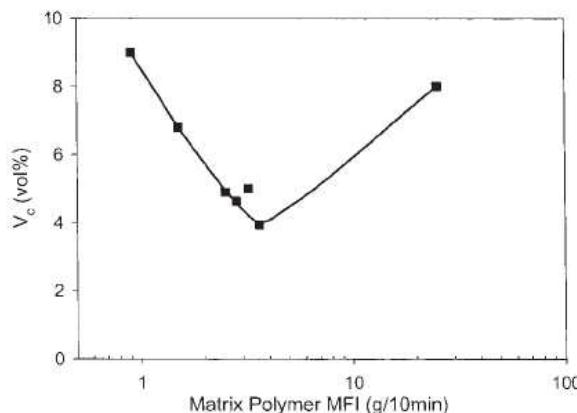


Figure 1-26 : Relation entre le MFI de la matrice et le seuil de percolation pour des composites de polyoléfines/CB.¹⁰⁴

1.4.2.3.2 La tension de surface / Affinité

Comme vue précédemment, l'affinité de la charge minérale avec la matrice va avoir un impact sur le seuil de conductivité. Avec le noir de carbone, le seuil de conductivité est de 2-4 wt% avec le PP contre 25 wt% dans le nylon-6¹⁰⁵. Cette grande différence de seuil de conductivité est attribuée à la différence de tension de surface entre ces deux polymères. Une bonne interaction polymère/particule diminue le nombre de contact entre les particules. Sumita *et al.*⁹¹ ont montré que le seuil de conductivité augmentait lorsque la tension de surface augmentait, dans une série de composites, de PMMA, HDPE, PVC-VAc avec du noir de carbone, préparés par voie fondu. D'autres auteurs ont observé l'inverse, une augmentation du seuil de conductivité avec une diminution de la tension de surface. Cette différence peut venir des différences de tension de surface des particules dispersées.

1.4.2.3.3 Le degré de cristallisation

Le seuil de conductivité semble dépendre du taux de cristallinité mais les conclusions ne sont pas toujours très claires. En général, l'augmentation du seuil de conductivité avec la cristallisation est attribuée à une localisation des particules dans les zones amorphes. Durant la cristallisation, les charges seraient rejetées dans la phase inter spherulite entraînant une localisation préférentielle des particules. L'évolution du seuil de percolation pour une série de polyoléfines de cristallinités variables ne montre pas de corrélation particulière entre le seuil de percolation et le taux de cristallinité : des seuils de conductivité de 3.3, 6.4 et 9.0 wt%¹⁰⁴ sont associés à des taux de cristallinité respectifs de 44, 4 et 40 %,

1.4.2.4 Effet de la mise en forme sur la conductivité

Le seuil de conductivité dépend fortement de la mise en forme qui a un impact sur tous les paramètres précédents. Par exemple, un cisaillement important provoque une diminution de longueur des fibres et donc du facteur de forme. Les paramètres de mises en forme comme le cisaillement ou la température ont un impact sur l'orientation et l'état de dispersion. La plupart des résultats obtenus s'explique par les modèles thermodynamiques de la percolation, ces modèles dépendent de paramètres tel le temps, la viscosité, la température.

Martin *et al.*¹⁰⁶ ont étudié la conductivité dans des composite époxy/CNTs au cours de leur préparation et spécialement l'influence des paramètres de recuit. L'augmentation de la température de cuisson entraîne une augmentation de la conductivité de l'échantillon. De même, ils montrent que la réagrégation sous cisaillement est plus rapide pour des CNTs court que pour des CNTs longs qui sont moins soumis à l'agitation thermique et au cisaillement. Cette amélioration de la conductivité est associée à une réagrégation des CNTs observée par microscopie optique à l'échelle du micromètre.

Dans un composite époxy/noir de carbone, Schueler *et al.*¹⁰⁷ montrent que la réagrégation des noir de carbone est améliorée par l'action d'un léger cisaillement ou d'un changement de forces ioniques. C'est la réagrégation des particules de noir de carbone qui permet d'expliquer dans ce cas le faible seuil observé de 0.5 vol%, par rapport à la prédition théorique de 16 vol% pour des particules sphériques.

Dans le polycarbonate, Pegel *et al.*¹⁰⁸ observent un phénomène similaire. Ils montrent l'importance des agrégats secondaires, formés à partir de nanotubes initialement bien dispersés, pour obtenir une bonne conductivité. Ces agrégats secondaires sont formés par pressage ou post-extrusion à une température (300 °C) supérieure à celle utilisée pour une dispersion optimale (250 °C). L'augmentation de la température d'extrusion entraîne une réagrégation des CNTs attribuée à la diminution de la viscosité de la matrice. Après une extrusion à 250 °C, les CNTs sont dispersés de manière homogène. Après un cycle supplémentaire à 300 °C, des agrégats d'une centaine de nanomètres sont présents ; alors qu'après une unique extrusion à 300 °C les agrégats sont supérieurs à 500 nm. La taille des agrégats secondaires dépend du cisaillement imposé lors de la post-extrusion ou de la durée d'extrusion ou de presse.

Dans le polycarbonate, Alig *et al.*¹⁰⁹ mesurent la conductivité dans la filière en sortie d'extrudeuse en température en fonction du temps. Pour les échantillons au dessus du seuil de percolation, la conductivité n'évolue pas dans le temps en température. Pour les échantillons

en dessous du seuil de percolation, la conductivité augmente dans la filière avec le temps. Cette récupération de la conductivité est associée à un phénomène de réagrégation des CNTs et/ou de modification de l'orientation.

Ces observations permettent de comprendre l'évolution de la conductivité des échantillons injectés en fonction des différents paramètres. Villmow *et al.*¹¹⁰ ont étudié la pertinence des différents paramètres d'injection (la température du moule, la température du fondu, la vitesse d'injection et la pression appliquée) sur la conductivité. Les paramètres essentiels sont la vitesse d'injection et la température du moule. Une température élevée facilite la réagrégation dans le fondu. Une vitesse d'injection faible évite un cisaillement important qui détruirait les contacts entre CNTs formés dans le fondu.

1.4.2.5 Evolution de la conductivité avec la température

La conductivité évolue avec la température lorsqu'on fond une matrice, la conductivité diminue au cours de la fusion car la distance inter particule augmente à cause des différences de coefficient de dilatation thermique entre la particule et la matrice. L'augmentation de la distance inter particule diminue la conduction par effet tunnel. Cette diminution de la conductivité est l'effet de Coefficient de Température Positif (PTC). Cet effet, lié à la présence de polymère entre les particules, va diminuer lorsque la quantité de particules augmente et que la conduction se fait uniquement par contacts entre particules. L'effet PTC peut être suivi, au dessus de la fusion, d'une augmentation de la conductivité attribuée généralement à une réagrégation des particules, c'est l'effet de Coefficient de Température Négatif (NTC). Les particules se réagrègent sous l'action du mouvement brownien (selon leur taille) et d'un léger cisaillement avec le temps et la température. L'effet PTC a été particulièrement étudié avec le noir de carbone mais il a aussi été observé avec des CNTs. He *et al.*¹¹¹ mesurent une augmentation de la résistivité de 4 décades dans un composites de HDPE avec 5.4 wt% de MWNT présentée sur la Figure 1-27 ci-dessous.

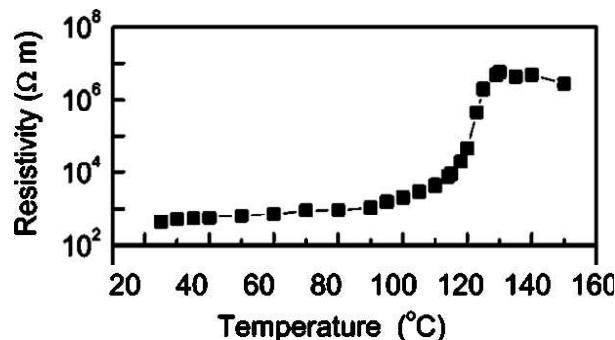
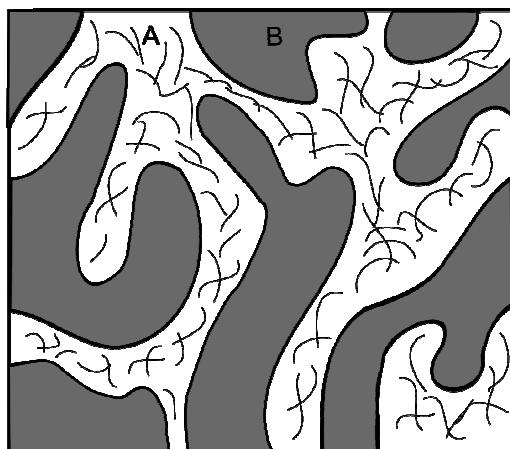


Figure 1-27 : Courbe de la résistivité en fonction de la température pour un composite MWNT/HDPE.¹¹¹

1.4.2.6 Conductivité dans les mélanges de polymères

Une solution pour diminuer le seuil de percolation est de localiser les charges percolées dans une fraction continue du matériau. Pour cela, il est possible d'introduire les charges dans un mélange de polymères immiscibles, notés A et B. Les charges peuvent alors être localisées dans la phase continue du mélange de polymères (Figure 1-28), dans une des deux phases d'un mélange co-continu ou à l'interface des deux phases co-continues. Le seuil de percolation dans le composite A/B (Φ_{AB}) est plus faible que le seuil de percolation dans le polymère A ou B ($\Phi_{A \text{ou} B}$). En effet, les seuils de percolation se déduisent l'un de l'autre par la fraction volumique.¹¹² On peut donc écrire :



$$\phi_{AB} = \phi_A \varphi_A$$

Figure 1-28 : Schéma de la double percolation, localisation des CNTs dans la phase A continu.

Où φ_A est la fraction de A dans le mélange A/B. Les critères pour obtenir un échantillon conducteur vont être la localisation des charges et la morphologie du mélange

indépendamment de tous les points précédents qui ont toujours un impact sur le seuil de conductivité dans une phase.

1.4.2.6.1 Facteur influençant la localisation des charges

La localisation des charges va dépendre de différents facteurs cinétiques et thermodynamiques tels que : l'énergie interfaciale, la viscosité des polymères, la concentration en charge, les conditions de mélangeage (durée, cisaillement, température ou ordre d'introduction).

Zhang *et al.*¹¹³ ont dispersé du noir de carbone dans un mélange de LDPE/EVA (copolymère d'éthylène et de vinyle d'acétate). Le noir de carbone est préférentiellement localisé dans la phase LDPE. Lorsque la concentration en charge augmente au-delà du seuil de conductivité, le noir de carbone commence à se localiser à l'interface puis dans la phase EVA. En effet, une fois la saturation atteint dans la phase LDPE, l'ajout de nouvelle charge est plus favorable à l'interface. Dans ce cas, la localisation des charges dépend donc de leur concentration.

La localisation des charges à l'interface est souvent la situation recherchée car elle conduit à une localisation 2D associée à un seuil de percolation plus faible qu'une localisation dans une phase (localisation 3D). Cette situation peut être obtenue thermodynamiquement ou cinétiquement.

Carlberg *et al.*¹¹⁴ ont montré qu'un grade de noir de carbone avec une tension interfaciale bien définie peut se localiser à l'interface PS/PMMA. Dans ce cas la localisation est thermodynamique, elle dépend peu des conditions de mise en œuvre. En ajustant le pH du noir de carbone de 2.4 à 7.0, Gubbels *et al.*¹¹⁵ ont réussi à localiser le CB dans le PS, puis à l'interface puis dans le PE en augmentant le pH, la localisation est alors thermodynamique, obtenue après une modification de surface du noir de carbone. Cette localisation à l'interface peut être obtenue cinétiquement dans le même système. Le noir de carbone utilisé ayant une affinité pour la phase PE, il est tout d'abord dispersé dans le PS, puis le mélange PE/PS est réalisé, le noir de carbone est progressivement transféré à l'interface puis dans la phase PE. Si le système est bloqué lorsque le maximum de charge est localisé à l'interface, alors la conductivité est maximum. L'inconvénient de cette solution est qu'elle n'est pas stable thermiquement.

1.4.2.6.2 Modification de la morphologie

La présence de particules dans un mélange va avoir un impact sur la morphologie du mélange. Pour une localisation thermodynamique et non pour une localisation cinétique comme vue ci-

dessus, la présence de charge à l'interface peut conduire à la stabilisation thermique de l'interface.¹¹⁴ Dans un composite EPM/PS/CB, Geuskens *et al.*¹¹⁶ ont obtenu une dispersion du PS avec une taille de nodules plus faible d'un factor 10 à 20 dans le composite chargé par rapport au composite sans charge. Zhang *et al.*⁹², dans un composite HDPE/PMMA avec des fibres de carbone, ont observé une localisation préférentielle des fibres dans la phase de PE. Les domaines de PE forment alors des bandes en présence de fibres de carbone, les domaines étaient sphériques en l'absence de fibres.

1.4.2.6.3 Composite A/B avec des nanotubes de carbone

Dans le cas des nanotubes de carbone, des composites de PE/PC/MWNTs ont été réalisés par Pötschke *et al.*¹¹⁷ avec un faible seuil de conductivité vers 0.41 wt% grâce à une localisation préférentielle dans le polycarbonate dans lequel le seuil se situe vers 1-2 wt%. La modification de morphologie obtenue avec des fibres est plus importante qu'avec du noir de carbone. Zou *et al.*¹¹⁸ ont dispersé des MWNTs dans du poly (p-phenylène sulfide)/PA-66. En absence de MWNTs, le PA-66 forme des domaines sphériques, au fur et à mesure que la teneur en MWNTs augmente la morphologie nodulaire évolue vers une morphologie co-continue, puis finalement à nouveau une morphologie nodulaire, avec une taille plus grande des nodules. (Figure 1-29) Ces changements de morphologie sont attribués aux modifications de viscosité et aux variations de structure des agrégats de MWNTs.

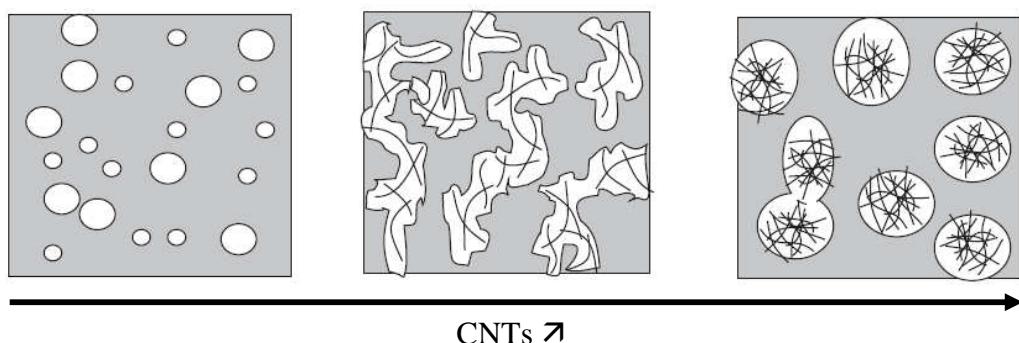


Figure 1-29 : Changement de morphologie de domaines sphériques à des domaines co-continus puis à des domaines sphériques de tailles plus importante avec l'augmentation de la concentration en CNTs.¹¹⁸

1.4.2.7 Conductivité dans le Polyamide-6

Les mesures de conductivité dans des composites PA-6/CNTs ne sont pas très nombreuses dans la littérature, les différentes valeurs de seuil de conductivité présentées ici illustrent l'importance des paramètres discutés ci-dessus.

Meincke *et al.*¹¹⁹ ont dispersé des MWNTs par voie fondu par extrusion dans du PA-6. Le seuil de conductivité mesuré en volume sur des échantillons injectés est d'environ 5 wt%. (Figure 1-30-a) En ajoutant 55 wt% d'un copolymère d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), le seuil diminue à 2 wt%, les MWNTs étant entièrement localisés dans la phase minoritaire de PA-6. Kodgire *et al.*¹²⁰ ont réalisé aussi des dispersions de MWNTs par voie fondu dans du PA-6 seul ou avec un dispersant : le sel de sodium d'acide 6-aminoxyanoic (Na-AHA). Leur seuil de conductivité mesuré sur des échantillons pressés est de 2-3 wt% en absence de NA-AHA et de 0.5 wt% avec le sel. (Figure 1-30-b) Ce seuil très bas est attribué à des interactions spécifiques entre le dispersant et les CNTs et à une bonne dispersion. En plus des MWNTs, le sel de sodium d'acide 6-aminoxyanoic modifie aussi la conductivité du PA-6, ce paramètre qui modifie aussi le seuil de conductivité ne semble pas clairement pris en compte dans l'article.

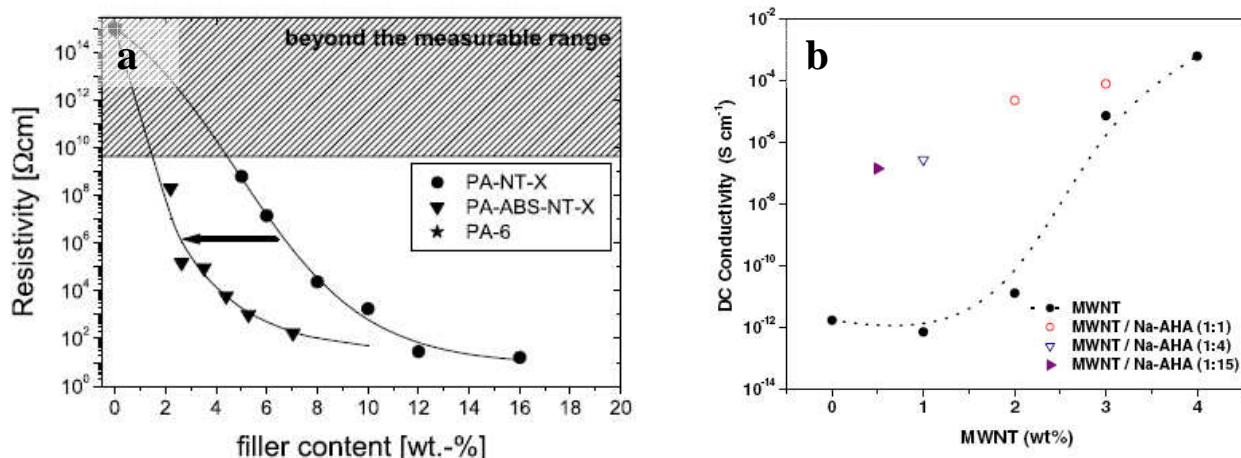


Figure 1-30 : a) Comparaison des résistivités et seuil de percolation pour une dispersion dans le PA-6 et dans un alliage PA-6/ABS.¹¹⁹ b) Comparaison des résistivités et seuil de percolation pour une dispersion dans le PA-6 seul et avec Na-AHA.¹²⁰

La différence de seuil de conductivité entre les deux composites PA-6/MWNTs, indépendamment des propriétés intrinsèques des nanotubes qui sont sûrement différentes, peut probablement être attribué au mode de préparation des échantillons. Les échantillons sont injectés dans le cas du seuil à 5 wt% et pressés pour le seuil à 2-3 wt%. L'injection oriente les MWNTs ce qui peut conduire à une augmentation du seuil de conductivité. Dans

l'autre cas, les échantillons sont pressés à haute température ce qui a pu provoquer une augmentation du nombre de contacts entre CNTs.

1.4.3 Propriétés rhéologiques

Les propriétés rhéologiques et l'évolution de la viscosité avec la présence de charges sont importantes pour la mise en forme des composites. La viscosité et le module G' et G'' augmentent en présence de charges. En moyenne, à hautes fréquences, la réponse du matériau dépend peu de la concentration en charges suggérant que les CNTs ont peu d'impact sur la dynamique à petite échelle des chaînes, typiquement sur les relaxations inférieures à la taille entre enchevêtrements. Aux basses fréquences, par contre, le comportement rhéologique dépend fortement de la quantité de CNTs. Aux faibles pourcentages, la réponse du matériau est celle d'un fluide visqueux semblable à celle du polymère pur. Lorsque la quantité de charges augmente, sa réponse est celle d'un solide indépendante de la fréquence. (Figure 1-31-a-b) Il y a une transition solide-liquide équivalente à celle observée au cours de la gélation. Cette transition est due au réseau de nanotubes qui limite les mouvements des chaînes et leurs relaxations à longue portée. Le seuil de percolation rhéologique peut alors être déterminé de la même manière que dans la transition sol-gel, en particulier, en traçant le graphe de $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence, au point de gel $\tan(\delta)$ est indépendant de la fréquence, G' et G'' ont alors la même dépendance en fréquence.¹²¹

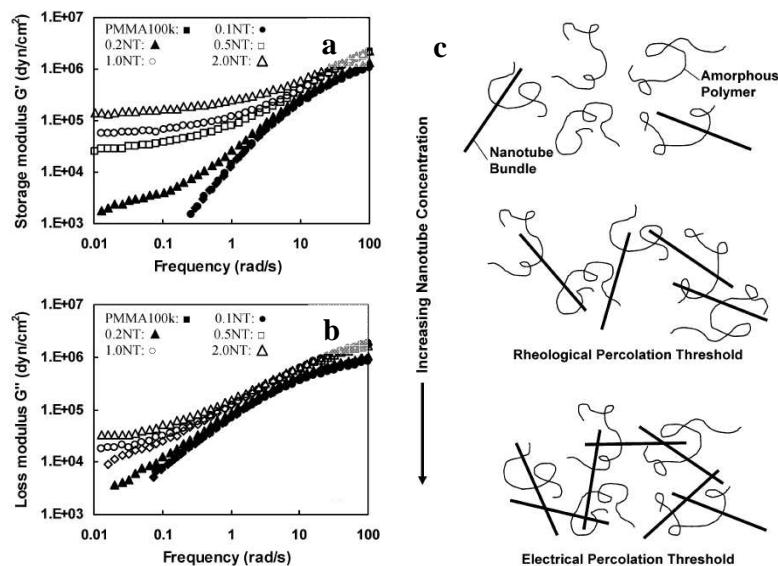


Figure 1-31 : a) Module G' b) Module G'' en fonction de la fréquence pour des composites PMMA/SWNTs avec différents taux de charges c) Schéma d'une distribution isotrope des CNTs dans un composite (haut) Schéma de la percolation rhéologique due à une distance entre CNTs inférieure rayon de giration de la chaîne (milieu), Schéma de la percolation électrique due au contact entre CNTs (bas).¹²¹

Le seuil de percolation rhéologique mesuré est souvent inférieur au seuil de conductivité. En effet, le seuil de conductivité nécessite des contacts tube à tube ou du moins inférieure à la dizaine de nanomètres tandis que le seuil de percolation rhéologique peut avoir lieu pour une concentration plus faible, la distance à prendre en compte dans ce cas étant plutôt le rayon de giration de la chaîne de polymère. (Figure 1-31-b)

Comme le seuil de conductivité, le seuil de percolation rhéologique ainsi que le comportement rhéologique vont dépendre de plusieurs facteurs comme la dispersion,¹²¹ la taille de la charge, le facteur de forme, l'alignement¹²¹. Il est intéressant de noter que ce seuil dépend de la température. En effet, Pötschke *et al.*¹²² ont mesuré pour un composite de polycarbonate/MWNTs préparé par voie fondu, un seuil de percolation rhéologique de 5 wt% à 170 °C et de 0.5 wt% à 280 °C.

1.4.4 Les propriétés structurales

La cristallisation des polymères se décompose en deux étapes la nucléation et la croissance. La nucléation peut être décrite comme l'apparition d'une nouvelle phase dans la phase amorphe. La nucléation des polymères peut être homogène ou hétérogène. La nucléation homogène est l'apparition spontanée d'un germe de taille suffisante due aux fluctuations des chaînes de polymères. La nucléation hétérogène a lieu sur des corps étrangers qui diminuent

l'énergie libre nécessaire à la formation de germes de taille critique. Le nombre de germes dans un polymère standard est de 10^9 germes/cm³. L'utilisation d'agent de nucléation extérieur permet d'augmenter le nombre de germes et ainsi de jouer sur les propriétés des matériaux, par exemple en diminuant la taille des spherulites les propriétés optiques (transparence) et mécaniques d'un matériau sont modifiées. La présence d'agents de nucléation peut entraîner une augmentation de la température de cristallisation, une augmentation du nombre de spherulites et une diminution de leur taille, un changement de phase cristalline et une modification de la vitesse de croissance sphérolitique.

Les nanotubes de carbone sont des agents de nucléation pour différents polymères comme le polypropylène¹²³, le polyéthylène¹²⁴, le polyamide^{125,126}, le PVA, le poly(ϵ -caprolactone) (PCL)¹²⁷. Pour tous ces polymères, la présence des nanotubes provoque l'augmentation du nombre de spherulites et la diminution de leur taille.^{123,124,127} (Figure 1-32)

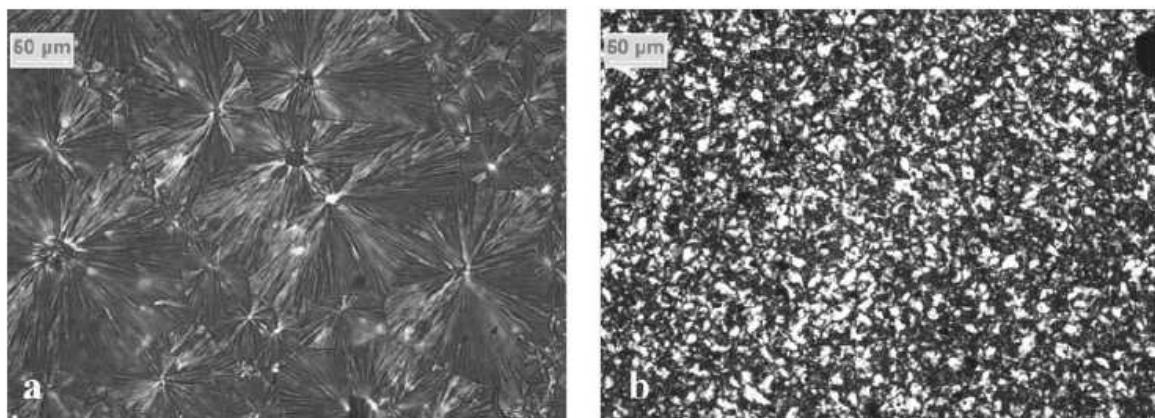


Figure 1-32 : Image de microscopie optique a) du polypropylène pur b) polypropylène avec 1 wt% de MWNTs.¹²³

1.4.4.1 Vitesse de cristallisation

La présence d'une surface étrangère réduit fréquemment la taille du germe nécessaire pour la croissance du cristal car la création d'une interface entre le polymère et le substrat est moins coûteuse en énergie que la création d'une surface libre de polymère cristallisé. Donc la présence des interfaces polymère/CNTs facilitent l'étape de nucléation en réduisant l'énergie libre de surface latérale.^{125,127} Mais la présence des CNTs qui entraîne une augmentation de la viscosité et une diminution de la mobilité due à la gène stérique, peut entraîner une diminution de la vitesse de croissance des spherulites. Comme les CNTs favorisent la

nucléation, la température de cristallisation du composite est toujours plus haute que celle du produit pur.¹²³⁻¹²⁷

La présence des nanotubes limite la mobilité des chaînes et donc la vitesse de croissance des sphérolites, ils créent aussi un grand nombre de germes. Selon la quantité de nanotubes, on observe deux tendances différentes. Aux faibles teneurs, une augmentation de la cristallinité grâce à la présence des germes et à plus fortes teneurs, une chute ou une stabilisation de la cristallinité car la mobilité des chaînes devient limitée par le nombre important de nanotubes et le nombre de centres de nucléation atteint un seuil de saturation. La mobilité réduite des chaînes peut aussi entraîner une mauvaise incorporation dans le cristal,¹²³ donc la formation de cristaux imparfaits provoquant une chute de cristallinité.

1.4.4.2 Structure cristalline

La présence d'un agent nucléant peut aussi entraîner des modifications de structure comme un changement de la taille des lamelles ou de la phase cristalline. Dans les semi-cristallins polymorphes, une charge peut favoriser la cristallisation d'une phase au détriment d'une autre phase. Dans le PA-6, l'argile favorise la formation de la phase γ .¹²⁸ Les agents nucléants sont souvent utilisés pour modifier la taille des sphérolites ou la cristallinité, mais dans le PP par exemple, l'agent nucléant est utilisé pour sélectionner la phase cristalline. Certains agents comme les composés à base de sorbitol nucléés la phase α du PP, tandis que d'autres comme le N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphtalène nucléés la phase β . Dans les nanocomposites de PP/CNTs, le PP cristallise majoritairement en phase α ¹²³ mais avec des CNTs fonctionnalisés octadécyamine, la phase majoritaire est la phase β .¹²⁹ La phase majoritaire dépend donc de la fonctionnalisation des CNTs.

1.4.4.3 Morphologie cristalline

Si le nombre de centres de nucléation à l'interface charge/polymère est faible, le polymère va cristalliser sous forme de sphérolites plus ou moins tronquées selon les contraintes géométriques dues à la charge. Si la densité de sites de nucléation est importante à la surface de la charge, alors la croissance cristalline est réduite à une direction latérale et des lamelles colonnaires se développent autour de la charge. On parle alors de lamelles ou de couche trans-cristalline. Cette croissance cristalline s'observe spécialement à l'interface fibre/polymère. (Figure 1-33)

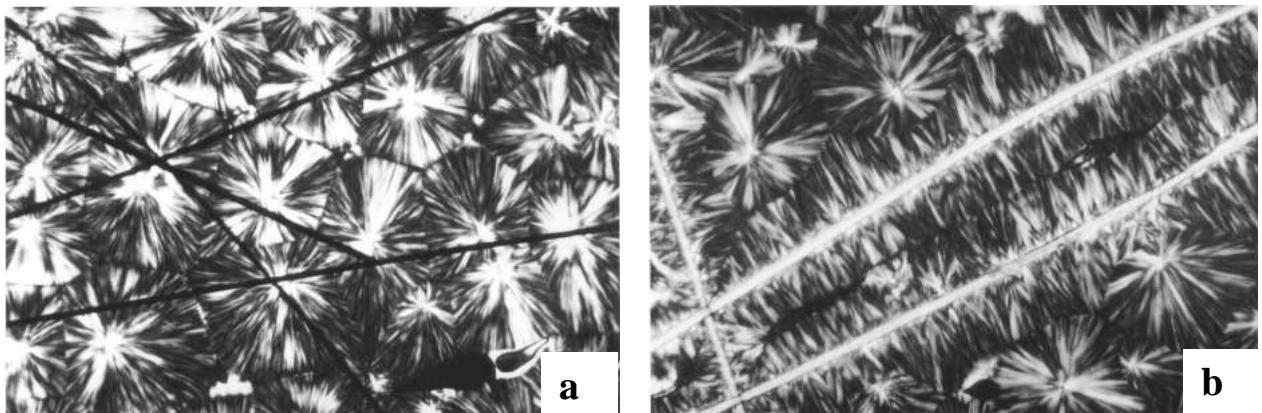


Figure 1-33 : Image optique dans du polypropylène a) avec des fibres de carbone, il n'y a pas formation de couche trans-cristalline b) Avec des fibres de Kevlar-29[®], il y a formation d'une couche trans-cristalline.¹³⁰

La croissance de cette couche trans-cristalline dépend de différents paramètres dont la nature de la fibre (sa rugosité, sa conductivité thermique, son état de surface) et les conditions de préparation (la vitesse de refroidissement, la température). Il existe différents facteurs pouvant favoriser la présence de cette couche cristalline :

- La différence de conductivité thermique entre la fibre et le polymère provoque un gradient de température qui favorise la cristallisation à la surface de la fibre.
- La présence des fibres entraîne une concentration de contraintes à leurs surfaces qui peut faciliter la cristallisation.
- Des agents nucléants présents dans le polymère migrent à la surface de la fibre créant ainsi une haute densité de germes.
- Une concordance des paramètres de mailles des phases cristallines de la fibre et de la matrice, peut provoquer une croissance épitaxiale du polymère.

L'orientation des lamelles dans les couches trans-cristallines a été étudiée par des mesures aux rayons-X focalisés, en fonction de la distance par rapport à la fibre. L'orientation des chaînes par rapport à la fibre va dépendre du système étudié et de la distance par rapport à la fibre. Les chaînes peuvent être parallèles ou avoir un angle donné par rapport à la fibre. Il peut y avoir un seul type d'orientation dans toute la couche trans-cristalline ou deux régions d'orientation différente. Dans l'iPP renforcé avec des fibres d'iPP, dans une première zone inférieure à 300 nm de la fibre, les chaînes sont parallèles à l'axe de la fibre. Au delà, dans une deuxième zone, les lamelles « parentes » dont l'axe \vec{c} est parallèle à la fibre cohabitent avec les lamelles « filles » dont l'axe \vec{c} est perpendiculaire à l'axe de la fibre. (Figure 1-34)

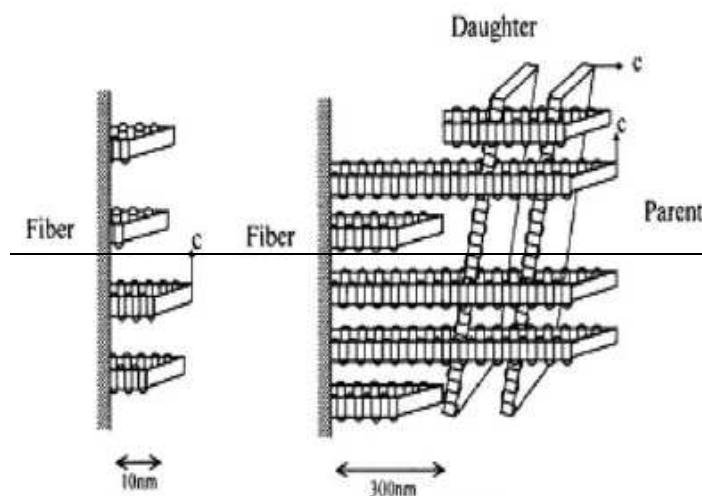


Figure 1-34 : Orientation des lamelles cristallines de PP à la surface des fibres de PP.¹³¹

L’observation de la couche trans-cristalline est souvent réalisée par microscopie optique, une fibre est déposée entre deux films de polymère. La croissance de la couche trans-cristalline est ensuite observée après fusion et cristallisation sous lumière polarisée. Dans le cas des nanotubes de carbone cette technique n’est pas possible à cause de la taille des nanotubes. La présence des couches trans-cristallines a été mise en évidence par des mesures WAXS en montrant que les orientations des chaînes de polymères et des fibres étaient identiques dans des composites de PE/SWNT,¹²⁴ et par des mesures MEB dans des composites de PP/MWNT.¹³² Des structures plus exotiques peuvent aussi être observées, la formation de structures nommées nanohybrid shish-kebab a été observée dans des composite de PA-6/CNTs et PE/CNTs.^{133,134} Le CNTs forme le shish et le polymère forme le kebab. Ces structures sont obtenues par une méthode de solution cristallisation.

1.5 Conclusion

Les nanotubes de carbone se présentent sous forme de pelotes enchevêtrées, ils ne sont pas faciles à disperser de façon homogène dans une matrice polymère. Une dispersion homogène nécessite soit de dépenser une certaine énergie –ultrasons ou cisaillement-, soit de réaliser un traitement de surface, comme une fonctionnalisation les nanotubes, soit d'utiliser les deux méthodes successivement. Ces deux approches conduisent à des dégradations des nanotubes, telles que fracture pour la dispersion mécanique ou diminution des propriétés intrinsèques pour la fonctionnalisation.

L'étude bibliographique que nous avons réalisée nous indique qu'une dispersion homogène des nanotubes, conduira à un composite présentant de bonnes propriétés mécaniques, mais un seuil de conductivité non optimisé. Pour diminuer le seuil de conductivité, il faut recréer des contacts nanotubes-nanotubes à partir de cet état bien dispersé.

Notre objectif est de disperser les nanotubes de carbone multi parois fournit par Arkema dans une matrice thermoplastique de polyamide-6 afin d'obtenir un matériau conducteur, avec une teneur en nanotubes minimale. Nous chercherons à comprendre les mécanismes qui entrent en jeu afin d'optimiser nos composites.

Parmi toutes les méthodes de dispersion explorées dans la littérature, nous faisons le choix d'une dispersion dans le fondu, dans un malaxeur ou extrudeuse de laboratoire, nous noterons cette méthode, la voie fondu. Dans l'esprit de réaliser un pré-composite, nous avons choisi comme « matrice intermédiaire » un copolymère à blocs de type SBM. Ce copolymère jouera le rôle d'agent dispersant intervenant par des interactions non covalentes, et donc sans greffage ou fonctionnalisation de surface qui dégraderaient les propriétés du nanotube.

Les différentes étapes de fabrication du pré-composites puis du composites seront analysées afin de mettre en évidence si possible les mécanismes étudiés dans la littérature sur d'autres systèmes. Nous explorerons notamment pour nos composites obtenus directement ou à partir d'un pré-composites, toutes les voies possibles d'amélioration de la conductivité, notamment pour abaisser le seuil de conductivité. Citons par exemple, les post traitement thermique, le rôle de la viscosité du pré-composite ou de la matrice, la localisation spécifique des nanotubes.

Cette étude bibliographique, nous a aussi montré qu'il était nécessaire de développer des méthodes d'évaluation de l'état de dispersion. En effet, l'état de dispersion est souvent mis en cause et rarement évalué. Nous commencerons donc par cette étape.

Références

- ¹ Iijima S. Nature 1991; 354: 56-58.
- ² Breuer O, Sundararaj U. Polymer Composites 2004; 25: 630-345.
- ³ Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Composites Sciences and Technology 2001; 61: 1899-1912.
- ⁴ Dyke CA, MT James. The journal of Physical Chemistry A 2004; 105: 11151-11159.
- ⁵ Saito Y, Nishikubo k, Kawabata K, Matsumoto T. Journal of Applied Physics 1996; 80: 3062-3067.
- ⁶ Liu T, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang WD. Macromolecules 2004; 37: 7214-7222.
- ⁷ Xia H, Wang Q, Qiu G. Chemical Materials 2003; 15: 3879-3886.
- ⁸ Gao G, Cagin T, Goddard WA. Nanotechnology 1998; 9: 184-191.
- ⁹ Shaffer MSP, Windle AH. Advanced Materails 1999 ; 11 : 937.
- ¹⁰ Treacy MMJ, Ebbesen TW, Gibson JM. Nature 1996; 381: 678-680.
- ¹¹ Wong EW, Sheehan PE, Lieber CM. Science 1997 ; 277 : 1971-1975.
- ¹² Salvatat JP, Kulik AJ, Bonard JM, Briggs GAD, Stockli T, Meteiner K. Advanced Materials 1999; 11: 161-165.
- ¹³ Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Kelly TF, Ruoff RS. Science 2000; 287: 637-670.
- ¹⁴ Li F, Cheng HM, Bai S, Su G, Dresselhaus MS. Applied physics Letters 2000; 77: 3161-3163.
- ¹⁵ Dai H, Wong EW, Lieber CM. Science 1996 ; 272 : 523-526.
- ¹⁶ Kim P, Shi L, Majumdar A, McEuen PL. Physical Review Letters 2001; 87: 215502.
- ¹⁷ Pang LSK, Saxby JD, Chatfield SP. The Journal of Physical Chemistry 1993; 97: 6941-6942.
- ¹⁸ Talapatra S, Zambano AZ, Weber SE, Migone AD. Physical Review Letters 200; 85: 138-141.
- ¹⁹ Krungleviciute V, Heroux L, Talapatra S, Migone AD. Nanoletters 2004; 6: 1133-1137.
- ²⁰ Tans SJ, Devoret MH, Dai H, Thess A, Smalley R, Geerling LJ, Dekker C. Nature 1997; 386: 474-477.
- ²¹ Langer L, Bayot V, Grivei E, Issi JP, Heremans JP, Olk CH, Stockman L, Van Haesendock C, Bruynseraeede Y. Physics Review Letters 1996; 76: 479-482.
- ²² De Heer WA, Basca WS, Chatelain A, Gerfin T, Humphrey-Baker R, Forro L, Ugarte D. Science 1995; 268: 845-847.
- ²³ Hone J, Whitney M, Piskotti C, Zettl A. Physical Review B 1999; 59: R2514.
- ²⁴ Girifalco LA, Hodack M, Lee RS. Physical Review B 2000; 62: 13104-13110.
- ²⁵ Nativ-Roth E, Shrtzman-Cohen R, Bounious C, Florent M, Zhang D, Sleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Macromolecules 2007; 40: 3676-3685.
- ²⁶ Furtado CA, Kim UJ, Gutierrez HR, Pan L, Dickey EC, Eklund PC. Journal of American Chemical Society 2004; 126: 6095-6105.
- ²⁷ Landi BJ, Ruf HJ, Worman JJ, Raffaelle RP. The Journal of Physical Chemistry B 2004; 108: 17089-17095.
- ²⁸ Kim DS, Nepal D, Geckeler KE. Samll 2005; 11: 1117-1124.
- ²⁹ Ham HT, Choi YS, Chung IJ. Journal of Colloid and Interface Science 2005; 286: 216-223.
- ³⁰ Niyogi S, Hamon MA, Perea DE, Kang CB, Zhao B, Pal SK, Wyant AE, Itkis ME, Haddon. The Journal of Physical Chemistry B 2003 ; 107 : 8799-8804.
- ³¹ Bahr JL, Mickelson ET, Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM. Chemical Communications 2001; 2: 193-194.

- ³² Ausman KD, Piner R, Lourie O, Korobov RSR. *The Journal of Physical Chemistry B* 2000; 104: 8911-8915.
- ³³ Landi BJ, Ruf HJ, Worman JJ, Raffaelle RP. *The Journal of Physical Chemistry* 2004; 108: 17089-17095.
- ³⁴ Tan Y, Resasco DE. *Journal of Physical Chemistry B* 2005; 109: 14454-14460.
- ³⁵ Moore VC, Strano MS, Haroz EH, Hauge RH, Smalley RE. *Nanoletters* 2003; 3: 1379-13821.
- ³⁶ Islam MF, Rojas E, Bergey DM, Johnson AT, Yodh AG. *Nanoletters* 2003; 3: 269-273.
- ³⁷ Matarredona O, Rhoads H, Li Z, Harwell JH, Balzano L, Resasco DE. *Journal of Physical Chemistry B* 2003; 107: 13357-13367.
- ³⁸ Vaisman L, Marom G, Wagner DW. *Advanced Functionnal Materials* 2006; 16: 357-363.
- ³⁹ Kim TH, Doe C, Klim SR, Choi SM. *Macromolecules* 2008; 41: 3261-3266.
- ⁴⁰ Yurekli K, Mitchell A, Krishnamoorti R. *Journal of American Chemical Society* 2004; 126: 9902-9903.
- ⁴¹ Richard C, Balavoine F, Schultz P, Ebbesen TW, Mioskowski C. *Science* 2003; 300: 775-778.
- ⁴² Dror Y, Pyckhout-Hintzen W, Cohen Y. *Macromolecules* 2005; 38: 7828-7836.
- ⁴³ O'Connell MJ, Boul P, Ericson LM, Huffman C, Wang Y, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman KD, Smalley RE. *Chemical Physics Letters* 2001; 342: 265-271.
- ⁴⁴ Sung J, Park JM, Choi UH, Huh J, Jung B, Min BG, Ahn CH, Park C. *Macromolecular Rapid Communications* 2007; 28: 176-182.
- ⁴⁵ Sluzarenko N, Heurtefeu B, Maugey M, Zakri C, Poulin P, Lecommandoux S. *Carbon* 2006; 44: 3207-3212.
- ⁴⁶ Kang Y, Taton A. *Journal of American Chemical Society* 2003 ; 125 : 5650-5651.
- ⁴⁷ Shin HI, Min BG, Jeong W, Park C. *Macromolecular Rapid Communications* 2005 ; 26 : 1451-1457.
- ⁴⁸ Shvartzman-Cohen R, Florent M, Goldfarb D, Szeifer I, Yerushalmi-Rozen R. *Langmuir* 2008; 24: 4625-4632.
- ⁴⁹ Badaire S, Poulin P, Maugey M, Zakri C. *Langmuir* 2004; 20: 10367-10370.
- ⁵⁰ Lu KL, Lago Rm, Chen YK, Green MLH, Harris PJF, Tsang SC. *Carbon* 1996 ; 34 : 814-816.
- ⁵¹ Bryning MB, Milkie DE, Islam MF, Kikkawa JM, Yodh Ag. *Applied Physics Letters* 2005; 87: 161909.
- ⁵² Sundararajan R, Singh S, Moniruzzaman M. *Macromolecules* 2004; 37: 10208-10211.
- ⁵³ Du F, Fischer JE, Winey KI. *Journal of polymer Science Part B : Polymer Physics* 2003; 41: 3333-3338.
- ⁵⁴ Jin Z, Pramoda KP, Goh SH, Xu G. *Materails Research Bulletin* 2002; 37: 271-278.
- ⁵⁵ Bhattacharyya AR, Pötschke P, Abdel-Goad M, Fischer D. *Chemical Physics Letters* 2004; 392: 28-33.
- ⁵⁶ Bhattacharyya AR, Pötschke P, Häußler L, Fischer D. *Macromolecular Chemistry Physics* 2005; 206: 2084-2095.
- ⁵⁷ Bhattacharyya AR, Pötschke P. *Macromolecular Symposia* 2006; 233: 161-169.
- ⁵⁸ Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. *Macromolecular Materials Engineering* 2002 ; 287 : 395-403.
- ⁵⁹ Zhang WD, Shen L, Phang IY, Liu T. *Macromolecules* 2004; 37: 256-259.
- ⁶⁰ Liu T, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang WD. *Macromolecules* 2004; 37: 7214-7222.
- ⁶¹ Li J, Fang Z, Tong L, Gu A, Liu F. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2006; 44: 1499-1512.
- ⁶² Chen GX, Kim HS, Park BH, Yoon JS. *Polymer* 2006; 47: 4760-4767.
- ⁶³ Xia H, Wang Q, Qiu G. *Chemical Materails* 2003; 15: 3879-3886.
- ⁶⁴ Gao J, Itkis ME, Yu A, Bekyarova E, Zhao B, Haddon RC. *Journal of American Chamical Society* 2005; 127: 3847-3854.

- ⁶⁵ Gao J, Zhao B, Itkis ME, Bekyarova E, Hu H, Kranak V, Yu A, Haddon RC. Journal of American Chemical Society 2006; 128: 7492-7496.
- ⁶⁶ Kamaras K, Itkis ME, Hu H, Zhao B, Haddon RC. Science 2003; 301: 1501.
- ⁶⁷ Chen JC, Hamon MA, Hu H, Chen Y, Rao AM, Eklund PC, Haddon RC. Science 1998; 282: 95-98.
- ⁶⁸ Xia H, Wang Q, Li K, Hu GH. Journal of Applied Polymer Science 2004; 93: 378-386.
- ⁶⁹ Mamedov AA, Kotov NA, Prato M, Guldi DM, Wicksted JP, Hirsch A. Nature Materials 2002; 1: 190-194.
- ⁷⁰ Pötschke P, Brunig H, Janke A, Fischer D, Jehnichen D. Polymer 2005; 46: 10355-10363.
- ⁷¹ Jin L, Bower C, Zhou O. Applied Physics Letters 1998; 73: 1197-1199.
- ⁷² Haggenmueller R, Gommans HH, Rinzler AG, Fischer JE, Winey KI. Chemical Physics Letters 2000; 330: 219-225.
- ⁷³ Koziol K, Vilatela J, Moisala A, Motta M, Cunniff P, Sennett M, Windle A. Science 2007; 318: 1892-1895.
- ⁷⁴ Thostenson ET, Chou TW. Journal of Physics D : Applied Physics 2002 ; 35 : L77-L80.
- ⁷⁵ Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Carbon 2006 ; 44 : 1624-1652.
- ⁷⁶ Haplin JL, Kardos JL. Polymer Engineering Science 1976; 16: 344-352.
- ⁷⁷ Zhao C, Hu G, Justice R, Schaefer DW, Zhang S, Yanng M, Han CC. Polymer 2005; 46: 5125-5132.
- ⁷⁸ Lau KT, Hui D. Carbon 2002; 40: 1605-1606.
- ⁷⁹ Wang S, Liang Z, Wang B, Zhang C. Nanotecnology 2006; 17: 634-639.
- ⁸⁰ Zhu I, Narth KA. Polymer International 2004; 53: 1461-1466.
- ⁸¹ Fisher FT, Bradshaw RD, Brinson LC. Composites Sciences and Technology 2003; 63: 1689-1703.
- ⁸² Fischer FT, Bradshaw RD, Brinson LC. Applied Physics Letters 2002; 80: 4647-4649.
- ⁸³ Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Applied Physics Letters 2000; 76: 2868-2870.
- ⁸⁴ Pötschke P, Dudkin SM, Alig I. Polymer 2003; 44: 5023-5030.
- ⁸⁵ Broadbent SR, Hammersley JM. Proceedings of Cambridge Philosophical Society 1957; 53: 629.
- ⁸⁶ Kirkpatrick S. Reviews of Modern Physics 1973; 45: 574-588.
- ⁸⁷ Zallen R. Physical Review B 1977; 16: 1426-1435.
- ⁸⁸ Aharoni SM, Journal of Applied Physics 1972; 43: 2463-2465.
- ⁸⁹ Janzen J. Journal of Applied Physics 1975; 46: 966-969.
- ⁹⁰ Katada E, Konishi Y, Isogai T, Tominaga Y, Asai S, Sumita M. Journal of Applied Polymer Science 2003; 89: 1151-1155.
- ⁹¹ Sumita M, Abe H, Kayaki H, Miyasaka K. Journal of macromolecules of Sciences : Part B Physics 1986; 25: 171-184.
- ⁹² Zhang C, Yi XS, Yui H, Asai S, Sumita M. Journal of Applied Polymer Science 1998; 69: 1813-1819.
- ⁹³ Wessling B. Polymer Engineering and Science 1991; 31: 1200-1206.
- ⁹⁴ Adbel-Bary EM. Journal of Polymer Science: Polymer chemistry Editions 1979; 17: 2163.
- ⁹⁵ Balberg I, Anderson CH, Alexander S, Wagner N. Physical Review B 1984; 30: 3933-3943.
- ⁹⁶ Balberg I, Binenbaum N, Wagner N. Physical Review letters 1984; 52: 1465-1468.
- ⁹⁷ Grujicic M, Cao G, Roy WN. Journal of Materials Science 2004; 39: 4441-4449.
- ⁹⁸ Dalmas F, Dendievel R, Chazeau L, Cavaillé JY, Gauthier C. Acta Materialia 2006; 54: 2923-2931.
- ⁹⁹ Berhan L, Sastry AM. Physical Review E 2007; 75: 041121.

- ¹⁰⁰ Haeggenmueller R, Gommans HH, Rinzler AG, Fischer JE, Winey KI. Chemical Physics Letters 2000; 330: 219-225.
- ¹⁰¹ Kharchenko SB, Douglas JF, Obrzut J, Grulke EA, Migler KB. Nature Materails 2004; 3: 564-568.
- ¹⁰² Du F, Fischer JE, Winey KI. Physical Review B 2005 ; 72 : 121404.
- ¹⁰³ Haggenmueller R, Du F, Fischer JE, Winey KI. Polymer 2006; 47: 2381-2388.
- ¹⁰⁴ Yu J, Zhang LQ, Rogunova M, Summers J, Hiltner A, Baer E. Journal of Applied Polymer Science 2005; 98: 1799-1805.
- ¹⁰⁵ Tchoudakov R, Breuer O, Narkis M. Polymer Engineering And science 1996; 36: 1336-1346.
- ¹⁰⁶ Martin CA, Sandler JKW, Shaffer MSP, Schwarz MK, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. Composites sciences and Technology 2004; 64: 2309-2316.
- ¹⁰⁷ Schueler R, Petermann J, Schulte K, Wentzel HP. Journal of Applied Polymer Science 1997; 63: 1741-1746.
- ¹⁰⁸ Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Polymer 2008; 49: 974-984.
- ¹⁰⁹ Alig I, Lellinger D, Dudkin SM, Pötschke P. Polymer 2007; 48: 1020-1029.
- ¹¹⁰ Villmow T, Pegel S, Wagenknecht U. Composites Science and Technology 2008; 68: 777-789.
- ¹¹¹ He XJ, Du JH, Ying Z, Cheng HM, He XJ. Applied Physics Letters 2005; 86: 062112.
- ¹¹² Levon K, Margolina A, Patashinsky AZ. Macromolecules 1993; 26: 4061-4063.
- ¹¹³ Zhang MQ, Yu G, Zeng HM, Zhang HB, Hou YH. Macromolecules 1998; 31: 6724-6726.
- ¹¹⁴ Calberg C, Blacher S, Gubbels F, Brouers F, Deltour R, Jérôme R. Journal of Physics D : Applied Physics 1999; 32: 1517-1525.
- ¹¹⁵ Gubbels F, Jerome R, Vanlathem E, Deltour R, Blacher S, Brouers F. Chemicals Materials 1998; 10: 1227-1235.
- ¹¹⁶ Geuskens G, De Kezel E, Blacher S, Brouers F. European Polymer Journal 1991; 27: 1261-1264.
- ¹¹⁷ Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. Polymer 2003; 44: 8061-8069.
- ¹¹⁸ Zou H, Wang K, Zhang Q, Fu Q. Polymer 2006; 47: 7821-7826.
- ¹¹⁹ Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H. Polymer 2004; 45: 739-748.
- ¹²⁰ Kodgire PV, Bhattacharyya AR, Bose S, Gupta N, Kulkarni AR, Misra A. Chemical Physics Letters 2006; 432: 480-485.
- ¹²¹ Du F, Scogna RC, Zhou W, Brand S, Fischer JE, Winey KI. Macromolecules 2004; 37: 9048-9055.
- ¹²² Pötschke P, Abdel-Goad M, Alig I, Dudkin S, Lellinger D. Polymer 2004; 45: 8863-8870.
- ¹²³ Wu D, Sun Y, Wu L, Zhang M. Journal of Applied Polymer Science 2008; 108: 1506-1513.
- ¹²⁴ Haggenmueller R, Fisher JE, Winey KI. Macromolecules 2006; 39: 2964-2971.
- ¹²⁵ Wang B, Sun G, Liu J, He X, Li J. Journal of Applied Polymer Science 2006; 100: 3794-3800.
- ¹²⁶ Chen EC, Wu TM. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 2008; 46: 158-169.
- ¹²⁷ Wu TM, Chen EC. Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics 2006; 44: 598-606.
- ¹²⁸ Formes TD, Paul DR. Polymer 2003; 44: 3945-391.
- ¹²⁹ Grady BP, Pompeo F, Shambaugh RL, Resasco DE. Journal of Physics Chemistry 2002; 106: 5852-5858.
- ¹³⁰ Dean DM, Rebenfeld L, Register RA, Hsiao BS. Journal of Materails Science 1998; 33: 4794-4812.
- ¹³¹ Kitayama T, Utsumi S, Hamada H. Journal of Applied Polymer Science 2003; 88: 2875-2883.

¹³² Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam YM, Shaffer MSP. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics 2003; 42: 479-488.

¹³³ Li L, Li CY, Ni C, Rong L, Hsiao B. Polymer 2007; 48: 3452-3460.

¹³⁴ Li L, Li CY, Ni C. Journal of American Chemical Society 2005; 128: 1692-1699.

Chapitre 2 : Présentation du système étudié

2.1 Les nanotubes de carbone (CNTs)

Les nanotubes de carbone utilisés dans cette étude nous ont été fournis par Arkema. Ils ont été synthétisés au Groupement de Recherches de Lacq par « Catalytic Chemical Vapor Deposition » (CCVD). Un gaz riche en carbone (ici de l'éthylène) est pyrolysé à haute température. Au cours de sa décomposition, le carbone se dépose sur le catalyseur, ici du fer supporté par de l'alumine. Le carbone faiblement soluble dans le catalyseur précipite et forme des tubes, structures énergétiquement peu couteuses. Les deux mécanismes admis pour la synthèse des CNTs sont une croissance à partir de la base ou une croissance à partir de l'extrémité,¹ schématisé en Figure 2-1.

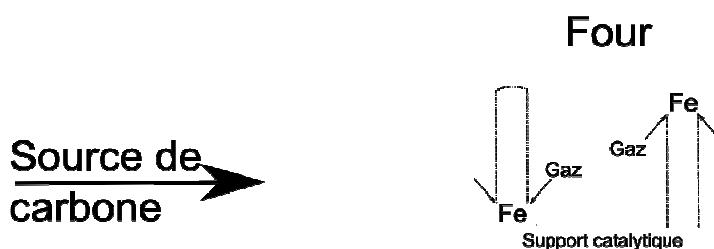


Figure 2-1 : Schéma de croissance des CNTs au cours de la synthèse par CCVD.

Les nanotubes ainsi formés sont des nanotubes de carbone multi parois (MWNTs) obtenus sous forme de poudre. Ils sont hautement enchevêtrés sous forme d'agglomérats de 400 µm. (Figure 2-2) Les MWNTs ont 5 à 15 parois et un diamètre extérieur de 10 à 15 nm mesuré par microscopie électronique à transmission (TEM). En fin de synthèse, les MWNTs contiennent encore du catalyseur, environ 2 % de fer et 2-2.5 % d'aluminium. Pour éliminer le catalyseur et une partie du carbone amorphe, les nanotubes peuvent être purifiés par un traitement acide. Les nanotubes utilisés dans ce travail ont été purifiés à l'acide sulfurique pendant 6 h à 100 °C, puis ils ont été rincés à l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre. Cette purification a été réalisée au GRL par Catherine Bluteau. (Arkema)

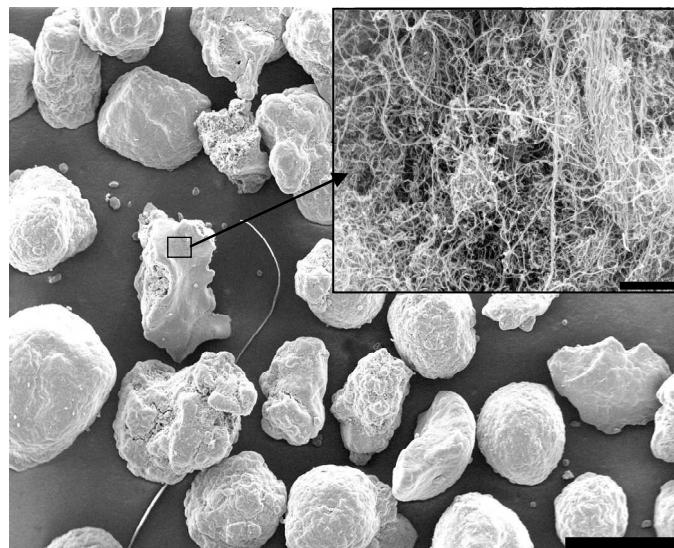


Figure 2-2 : Image MEB de la poudre de CNTs après traitement acide, (barre d'échelle : 500 µm) dans l'insert un zoom sur un grain de poudre (barre d'échelle : 1 µm).

Après purification, la quantité de fer est de 1.4 % et la quantité d'aluminium de 0.03 % (mesuré par spectrométrie d'émission atomique). Les fonctions de surface des CNTs sont mesurées avant et après traitement acide par la méthode de Boehm.² Avant traitement acide, les principales fonctions présentes à la surface des CNTs sont des fonctions acide carboxyliques (0.1 mmol/g), des fonctions alcool (0.23 mmol/g) et des fonctions basiques (0.08 mmol/g). Après un traitement acide, il n'y a plus de fonctions basiques mais des fonctions acides ont été créées, des phénols (0.39 mmol/g) et des acides carboxyliques (0.03 mmol/g). La densité de la poudre est de 0.078 g/cm³, la densité des CNTs n'a pas été mesurée mais les valeurs de la littérature³ donnent une valeur pour les MWNTs voisine de 1.75 g/cm³, la densité cristallographique du graphite⁴ (2.2 g/cm³) peut aussi être utilisée. Les longueurs des CNTs estimées par Arkema sont comprises entre 0.1 et 10 µm.

2.2 *Les copolymères triblocs SBM*

Les copolymères utilisés sont des copolymères à blocs (polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-poly méthacrylate de méthyle) noté SBM. Ils sont synthétisés par polymérisation anionique au Groupement de Recherches de Lacq (Arkema). Cette synthèse repose sur l'utilisation d'un ligand spécifique et d'une technique de polymérisation anionique ultra-rapide. La synthèse se fait bloc après bloc. Les SBM ainsi synthétisés possèdent un bloc polybutadiène majoritairement de type 1,4 et un bloc PMMA majoritairement syndiotactique. La masse Mn

et l'indice de polymolécularité du bloc PS est déterminée par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) après la première étape de couplage.

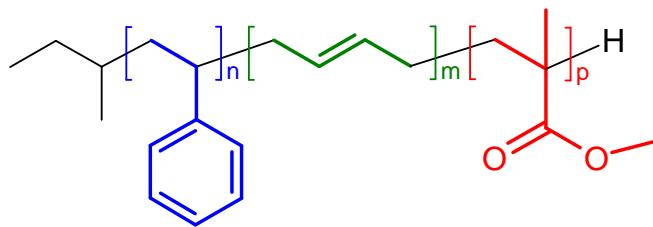


Figure 2-3 : Structure du terpolymère (polystyrène-*b*-polybutadiène-*b*-polyméthacrylate de méthyle).

La SEC du produit final indique l'existence d'un sous-produit de faible masse. En effet, à chaque étape de couplage, la désactivation du polymère vivant peut conduire à la formation, dans un premier temps, d'homopolymère (S), puis après la deuxième étape de couplage à un dibloc SB. Le SBM brut est donc un mélange de tribloc SBM, de dibloc SB, d'homopolystyrène S dont les fractions typiques sont de 1-4 % de PS et 20-40 % de SB. Les copolymères sont désignés par $S_x^nB_yM_z$ où x, y et z sont les fractions massiques de chacun des blocs dans le copolymère tribloc et n la masse molaire du bloc PS. Les copolymères bruts sont désignés par la composition du copolymère tribloc SBM, l'utilisation d'un copolymère purifié est désigné par $S_x^nB_yM_z$ -pur, ainsi pour le copolymère $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ on a :

Référence	Composition
$S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$	76% $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ + 21% $S_{41}^{11}B_{59}$ + 3% S
$S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -pur	100% $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$

Tableau 2-1 : Exemple de composition des produits issus de la synthèse.

Les différents SBM utilisés dans ce travail sont présentés dans le Tableau 2-2. Ils sont majoritairement utilisés bruts, mais il a quelques fois été pertinent de comparer le comportement des SBM purs et des SBM bruts. Pour ce faire il a été nécessaire de les purifier. Le procédé de purification mis au point par C. Fleury⁵ est décrit en annexe 3.

SBM	W _S	W _B	W _M	Mn (g/mol) PS	% SB	% PS
S ₁₄ ¹¹ B ₁₉ M ₆₇	0.14	0.19	0.67	11200	21	3
S ₃₆ ¹⁵ B ₁₁ M ₅₃	0.36	0.11	0.53	15500	35-40	6
S ₂₄ ¹¹ B ₃₁ M ₄₅	0.24	0.31	0.45	11500	21	3
S ₄₆ ²⁶ B ₈ M ₄₆	0.46	0.08	0.46	26500	30	7
S ₃₁ ¹⁰ B ₉ M ₆₀	0.31	0.09	0.60	10000	50	
S ₂₃ ⁵ B ₇ M ₇₀	0.23	0.07	0.70	5000	50	

Tableau 2-2 : Caractérisation des copolymères triblocs SBM utilisés. Avec W_{S, B, M} les fractions massiques des blocs respectifs.

2.3 La matrice en polyamide

Deux types de polyamide ont été utilisés, principalement le polyamide-6, dont la formule est représentée ci-dessous, et le polyamide-12. Pour le polyamide-6, trois grades différents ont été utilisés, deux polyamide-6 produits par BASF de nom commercial Ultramid® B3 et B5, synthétisés par polymérisation d'un amino-acide et un polyamide-6 synthétisé par Arkema par ouverture de cycle de l'ε-caprolactame. Tous les polyamides utilisés sont terminés COOH/NH₂. Les polyamides sont désignés par PAXⁿ où X désigne le type de polyamide et n désigne la masse molaire du PA en kg/mol.

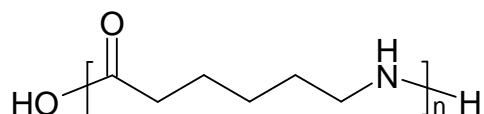


Figure 2-4 : Structure du Polyamide-6.

PA	Mn (g/mol) ^a	Ip ^a	Tf (°C) ^b	Tc (°C) ^b	Xc ^b
PA6 ^{2.5}	5 500	2.0	214	187	34
PA6 ¹⁵	14 500	2.2	220	189	29
PA6 ³⁰	35 400	1.7	219	187	26
PA12 ¹⁶	16 000	2.4	178	153	51

Tableau 2-3 : Caractéristiques des polyamides employés.

^adéterminée par SEC dans l'alcool benzylique à 130°C.

^bdéterminée par DSC.

Les polyamides sont des polymères semi-cristallins polymorphes. Ils peuvent cristalliser dans trois phases différentes α , γ , γ' . La phase γ' étant moins fréquente, nous allons décrire les deux phases principales que sont la phase α et la phase γ . Dans les deux cas, la chaîne adopte une configuration lui permettant de maximiser le nombre de liaisons H inter-chaînes.

Dans la phase α , les chaînes de polyamide sont anti-parallèles, en effet la chaîne de polyamide-6 n'est pas centro-symétrique et elle est caractérisée par la direction de la liaison NH-CO ou CO-NH. De plus, les chaînes sont planes en conformation zig-zag. Les liaisons hydrogènes inter-chaînes sont alors situées dans le plan (001). La maille est monoclinique. (Figure 2-5) Dans le cas du PA-6, cette phase est la plus stable. Elle est caractérisée en diffraction des rayons X par deux raies intenses à 3.79 et 4.49 Å correspondant respectivement aux plans (200) et (002)+(202). (Tableau 2-4) Cette phase est obtenue pour un refroidissement lent ou une cristallisation isotherme à une température supérieure à 190 °C.

Dans la phase γ , la chaîne est vrillée pour optimiser le nombre de liaisons hydrogènes entre deux chaînes voisines. Dans ce cas, les liaisons hydrogènes ne sont pas dans le même plan que la chaîne principale. Cette phase est pseudo-hexagonale avec $a \sim 2c$. (Figure 2-5) Cette phase cristalline est la phase la plus stable pour les polyamides à longs segments alkyles comme le polyamide-12. Mais dans le cas du PA-6, sa formation est favorisée par des températures de cristallisation isotherme inférieure à 130 °C et par des refroidissements rapides à partir du fondu. Elle est caractérisée aux rayons X par un pic principal à 4.13 Å correspondant au plan (001). (Tableau 2-4) Un recuit au-dessus de 200 °C permet de transformer la phase γ en phase α .

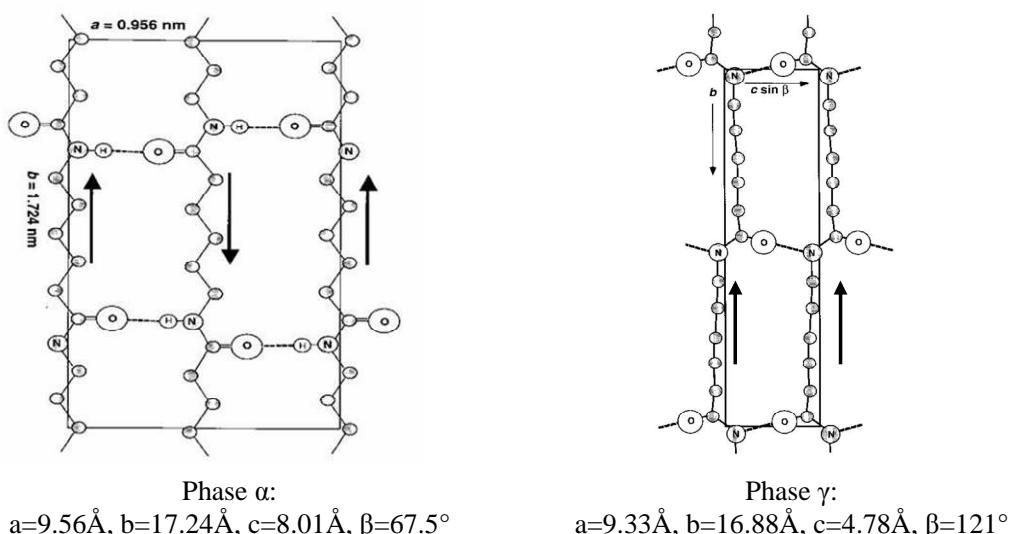


Figure 2-5 : Mailles cristallines du PA-6⁶

Phase	Densité (g/cm ³)	ΔH_f° (J/g) ^a	d-caractéristiques (Å)
α	1.23	241	$d_{200}=3.7$ $d_{002+202}=4.44$
γ	1.16	239	$d_{001}=4.13$
amorphe	1.09		

 Tableau 2-4 : Données sur les phases cristallines α et γ du polyamide-6.

^aEnthalpie de fusion d'un échantillon 100 % cristallin.⁷

2.4 La matrice en polyméthacrylate de méthyle

Quelques composites ont été réalisés dans une matrice d'homopolymère PMMA. Deux PMMA de grades différents, fournis par Arkema, ont été utilisés : un grade commercial, le ALTUGLAS® V825T et un grade non commercial, le V150. Ils seront notés PMMAⁿ où n désigne la masse molaire du PMMA qui a été déterminée par SEC dans le THF.

PMMA	Mn (g/mol)	Ip
PMMA ⁴⁹	49100	1.8
PMMA ⁴⁰	40400	1.9

Tableau 2-5 : Caractéristiques des PMMA.

2.5 Les composites

Les différents composites sont préparés par mélangeage dans une extrudeuse bi-vis DACA possédant un canal de recirculation permettant de faire varier le temps d'extrusion. Les temps d'extrusion utilisés étant relativement longs, nous parlerons plus de mélangeage que d'extrusion. Les composites sont notés A-xNTp-yB-z où A désigne la matrice polymère notée comme décrit ci-dessus et B désigne le SBM utilisé si il y a lieu, x et y désignent la composition massique en CNTs et en polymère B, enfin z désigne la vitesse de rotation des vis, la présence du p indique que le composite est préparé à partir d'un mélange poudre, en absence de p à partir d'un mélange de granulés. L'absence des x ou y indique le composite en général à toutes les teneurs en CNTs. Par exemple, PA6¹⁵-1NTp-10S₁₆¹¹B₂₀M₆₄-100 est un composite de polyamide-6 contenant 1 wt% de CNTs et 10 wt% de S₁₆¹¹B₂₀M₆₄ extrudé à 100 rpm à partir d'un mélange de poudres. La même notation sera utilisée pour les composites

préparés par voie solvant A-xNTp-yBs-z où le « s » désignera que le pré-composite (B/CNTs) a été préparé par voie solvant, de même A-xNTs désignera un composite préparé par voie solvant.

Références

¹ Charlier JC, Iijima S. Topics in Applied Physics 2001; 80: 55-80.

² Boehm HP, Advanced Catalysis 1966; 16 : 179-274.

³ Shaffer MSP, Windle AH. Advanced Materails 1999 ; 11 : 937.

⁴ Lide DR. Handbook of Chemistry and Physics. 1996

⁵ Fleury C. Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.

⁶ Kohan MI. Nylon Plastic Handbook. Hanser, 1995.

⁷ Formes TD, Paul DR. Polymer 2003; 44: 3945-3961.

Chapitre 3 : Dispersion directe des CNTs dans le PA-6 par voie fondu.

3.1 Introduction

Dans un premier temps, le système PA-6/CNTs a été étudié seul en absence de copolymère triblocs. Le PA-6 étant peu soluble dans une majorité de solvants et la fonctionnalisation des CNTs étant dommageable pour leurs propriétés intrinsèques (électriques), une dispersion par voie fondu des CNTs dans le PA-6 est la méthode choisie. L'influence des différentes conditions de mélangeage est quantifiée au niveau de la dispersion et de la longueur des CNTs respectivement mesurée par microscopie optique et électronique (MEB).

Une fois les paramètres de mélangeage optimaux déterminés, les propriétés mécaniques et la cristallinité des composites ainsi préparés ont été étudiées. Les modifications cristallines en présence de CNTs ont été étudiées par DSC en cristallisation non-isotherme, puis au niveau de la maille cristalline par des mesures SAXS et WAXS et enfin la morphologie cristalline a été étudiée par microscopie. La présence de lamelles trans-cristallines dues à une croissance épitaxiale est discutée. Les propriétés mécaniques mesurées par traction et DMA ont permis de rendre compte de l'évolution du module en fonction du pourcentage de CNTs et du taux d'agrégats.

3.2 Méthodes de caractérisation du composite

Avant de nous intéresser à la préparation des composites, il nous a semblé important de déterminer les paramètres pertinents pour la comparaison des différentes échantillons préparés. Le but du mélangeage est d'optimiser l'état de dispersion en minimisant la dégradation des CNTs. Pour ce faire, les paramètres choisis sont le pourcentage d'agrégats et la longueur des CNTs. L'état de la dispersion dépend de l'échelle et de la surface (ou du volume) étudiée, il a été quantifié à la première échelle possible : le micromètre. La longueur des CNTs est mesurée après dispersion en fondu. Ces deux caractérisations sont présentées ci-dessous.

3.2.1 Méthode de mesure du pourcentage d'agrégats

Pour comparer les états de dispersion de nos différents produits, la première échelle à observer est celle du micromètre. Pour ce faire, des coupes de quelques micromètres sont réalisées sur les échantillons extrudés, l'épaisseur de la coupe est ajustée en fonction de la teneur en nanotubes. Ces coupes sont ensuite observées en microscopie optique. Des taches noires correspondant à des agrégats de CNTs sont clairement visibles sur ces coupes. Nous associons les taches noires aux agrégats de nanotubes. La plus petite surface noire détectable est estimée à $40 \mu\text{m}^2$. La proportion de surface noire est quantifiée par le logiciel Image J. La surface du jonc (S_0) sur l'image (Figure 3-1-b) est d'abord mesurée, puis la surface des agrégats (S_{AG}) (Figure 3-1-c). Le pourcentage d'agrégats de CNTs vaut alors $S_{CNTs} (\%) = 100 * S_{AG} / S_0$.

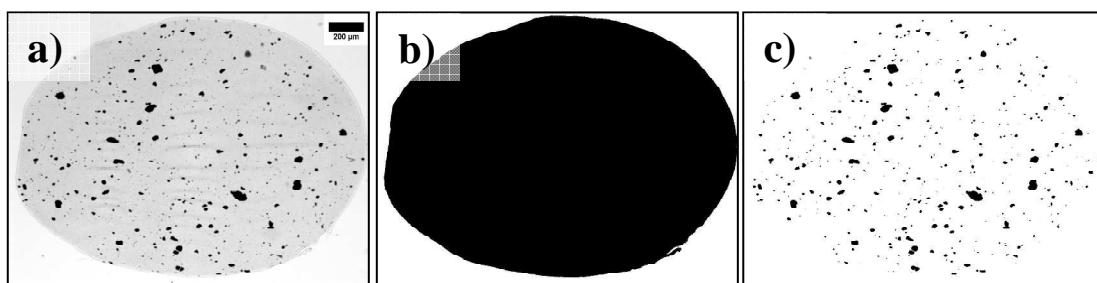


Figure 3-1 : Traitement d'une photo en microscopie optique a) Image initiale b) Surface du jonc (S_0) c) Surface des agrégats de CNTs (S_{AG}).

Par exemple, sur la Figure 3-1, le taux d'agrégats est estimée à 3.9 %. Sur chaque échantillon, l'homogénéité du jonc est vérifiée sur toute sa longueur. Les jons sont tous homogènes

quelles que soient les conditions d'extrusion utilisées dans la suite. La précision sur la mesure est de 30 %. On considéra qu'une dispersion est optiquement correcte si $S_{\text{CNTs}} < 0.1 \%$.

3.2.2 Méthode de mesure de la longueur des CNTs

La mesure de longueur des CNTs peut s'effectuer par différentes méthodes. Les principales techniques utilisées dans la littérature sont des méthodes optiques : par dépôt des CNTs sur une surface de verre ou silicium, puis observation en AFM,^{1,2} MEB³ ou TEM⁴ ou encore des mesures par diffusion de la lumière.⁵ La diffusion de la lumière permet une mesure sur une quantité représentative de produit, mais elle nécessite une modélisation des CNTs. L'inconvénient des méthodes optiques est qu'elles nécessitent un nombre important de mesures pour être significatives. Nous avons décidé d'opter pour une mesure par MEB.

Pour les solutions liquides, les nanotubes sont dispersés à la sonde à ultrasons puis stabilisés avec un surfactant, le SDS. Le SDS stabilise les CNTs en milieu aqueux. Xia *et al.*⁶ ont montré, par absorption UV, que l'optimum de stabilisation dans une solution aqueuse de SDS et de CNTs est obtenu pour un rapport massique de 1. Au dessus de ce rapport 1, une dispersion maximale est obtenue. Un rapport de 3 a été choisi ici pour se placer largement au-dessus du seuil. Après dispersion, la solution est déposée sur une lamelle de verre, puis recouverte d'une couche d'or/palladium avant observation au MEB. Les CNTs retenus pour la mesure sont ceux qui sont isolés. La mesure est réalisée sur 250 nanotubes avec le logiciel ImageJ.

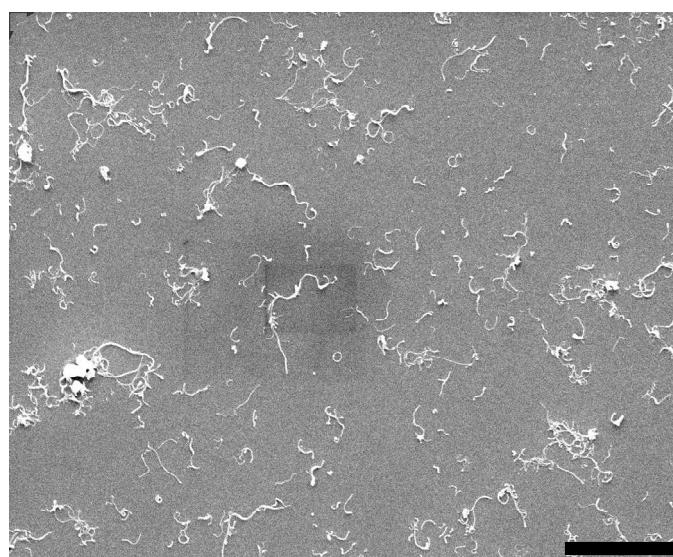


Figure 3-2 : Image MEB d'une solution de nanotubes (0.1 wt%) dispersée à la sonde à ultrasons stabilisée avec du SDS (0.3 wt%). (barre d'échelle : 2 μm)

Pour les nanotubes incorporés dans une matrice, il faut commencer par éliminer le polymère, avant de faire la dispersion aqueuse, stabilisée au SDS. Les méthodes employées en pratique sont une pyrolyse du polymère³, une séparation des nanotubes et du polymère par centrifugation et lavage successifs ou par filtration². Les méthodes de filtration ou centrifugation ne nous ont pas parues optimales à cause des pertes importantes et de la mauvaise séparation qu'elles entraînent. La solution choisie a été de pyrolyser l'échantillon, sous azote pendant 30 min à 600 °C. Les échantillons sont recouverts de granulés de polyamide-6 pur pour éviter le mouvement des CNTs lors de la pyrolyse. En effet, avec les CNTs recouverts de granulés, le taux de CNTs récupéré après pyrolyse sur la masse introduite est de 99.5 % alors que sans granulé il est de 83.4 %. Le taux de 99.5 % montre que quasiment la totalité des CNTs est récupérée par cette méthode. A l'issu de la pyrolyse, le taux de cendre du polymère pur est inférieur à 0.1 % donc il a quasiment été entièrement calciné. Les CNTs sont ensuite traités et observés de la même manière que pour les solutions liquides. Une première dispersion aux ultrasons sans surfactant permet d'éliminer les restes de cendres sur les nanotubes. La pyrolyse des CNTs a été effectuée au CERDATO par Josée Auvray et Isabelle Annoot (Arkema).

Une distribution typique des longueurs de CNTs, obtenue après dispersion à la sonde à ultrasons, est représentée Figure 3-3. La distribution de longueurs des CNTs est très large, elle est dissymétrique, étirée vers les grandes longueurs. Sur la Figure 3-3, les distributions de longueur des CNTs bruts et pyrolysés sont comparées. Les longueurs moyennes et les distributions sont similaires pour ces deux produits ce qui indique que les conditions de pyrolyse n'abiment pas les CNTs.

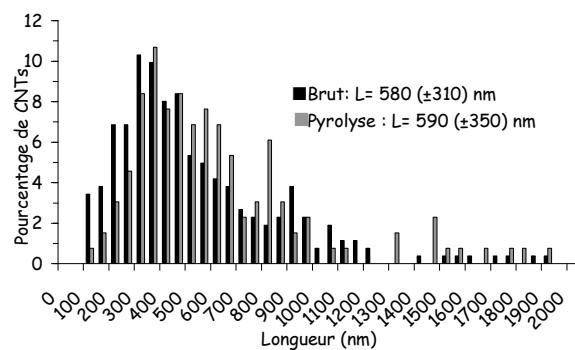


Figure 3-3 : Distributions de longueurs des CNTs bruts et pyrolysés après une dispersion à la sonde à ultrasons.

3.3 *Etat de la dispersion*

Des composites à base de PA-6/CNTs sont préparés en extrudeuse avec différents pourcentages de CNTs. L'état de la dispersion est quantifié à l'échelle micrométrique puis étudié à l'échelle nanométrique pour rendre compte de l'état de dispersion à différentes échelles. Enfin, le taux réel de CNTs dans l'échantillon est mesuré par ATG.

3.3.1 Dispersion à l'échelle micrométrique

Pour minimiser le pourcentage d'agrégats, l'effet des différents paramètres d'extrusion comme le cisaillement, la température et la durée de dispersion est étudié. Pour ce faire des composites à 1 et 10 wt% sont préparés dans différentes conditions.

3.3.1.1 Effet des conditions d'extrusion : La vitesse de cisaillement

Le Tableau 3-1 présente l'évolution du pourcentage d'agrégats et de la longueur des nanotubes après différentes conditions d'extrusion.

Lorsque la vitesse de cisaillement augmente de 50 à 100 puis à 200 rpm, le pourcentage d'agrégats diminue de 3.4 à 0.7 puis à 0.06 % respectivement, pour une température de 250 °C et une durée d'extrusion de 8 min. Une vitesse de cisaillement supérieure ou égale à 200 rpm est nécessaire pour que le pourcentage d'agrégats soit inférieur à 0.1 %. Une augmentation de la vitesse de cisaillement entraîne donc une diminution du pourcentage d'agrégats.

Entre 50 et 300 rpm, la longueur moyenne des CNTs diminue de 580 à 318 nm. (Tableau 3-1) La longueur des nanotubes et le pourcentage d'agrégats diminuent quand la vitesse de cisaillement augmente car la contrainte exercée sur les CNTs les casse de plus en plus. La longueur moyenne des CNTs après extrusion est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres, donc en accord avec les résultats publiés après dispersion aux ultrasons^{1,3,5} ou dans le fondu.⁴ Toutefois dans certaines publications,⁷ la longueur des CNTs est de l'ordre du micromètre après extrusion, on peut se demander dans ce cas si les mesures ont été faites sur des CNTs individuels ou dans des agrégats où les CNTs présents sont les plus longs, et si ces mesures sont représentatives des CNTs effectivement dispersés.

Pour obtenir une dispersion avec une fraction d'agrégats inférieure à 0.1 % et une diminution de longueur des CNTs minimum, l'optimum de vitesse de cisaillement est de 200 rpm.

Produit	T (°C) d'extrusion	S _{CNTs} (%)	L _{CNTs} (nm)
PA6 ¹⁵ -1NT-50	250	3.4	580
PA6 ¹⁵ -1NT-100	250	0.7	400
PA6 ¹⁵ -1NT-200	250	<0.1	361
PA6 ¹⁵ -1NTP-200	250	<0.1	293
PA6 ¹⁵ -1NT-300	250	<0.1	318
PA6 ¹⁵ -1NT-100	300	1.0	
PA6 ¹⁵ -1NTP-200	300	<0.1	
PA6 ¹⁵ -1NT-200	300	0.2	377
PA6 ¹⁵ -10NT-100	250	1.6	
PA6 ¹⁵ -10NTP-100	250	0.3	

Tableau 3-1 : Pourcentage d'agrégats et longueur des CNTs dans les composites PA6¹⁵-1NT et PA6¹⁵-10NT pour différentes conditions d'extrusion.

3.3.1.2 Effet des conditions d'extrusion : La température

L'influence de la température d'extrusion a été évaluée sur les échantillons extrudés à 100 et 200 rpm. (Tableau 3-1) On observe une dégradation de l'état de dispersion, une augmentation du nombre d'agrégats, sans évolution significative de la longueur des CNTs quand la température augmente de 250 à 300 °C. Le pourcentage d'agrégats augmente de 0.7 à 1.0 % entre 250 et 300 °C pour une vitesse de cisaillement de 100 rpm. La contrainte appliquée sur un agrégat par un fluide newtonien dans un cisaillement simple est directement proportionnelle à la viscosité du fluide.⁸ Lorsque la viscosité de la matrice diminue avec la température, le cisaillement appliqué sur les agrégats diminue, ils sont moins cassés et donc le pourcentage d'agrégats augmente.

La longueur est peu influencée par la température d'extrusion, au moins pour la gamme de variation (température et vitesse de cisaillement) explorée.

L'effet de la température sur les longueurs étant faible, nous avons choisi de faire la majorité de nos extrusions à 250 °C afin de limiter les problèmes de dégradation du polyamide-6 au cours de l'extrusion.

3.3.1.3 Effet des conditions d'extrusion : La durée

Pour rendre compte de l'influence de la durée d'extrusion, le pourcentage d'agrégats est mesuré au cours du temps pour différentes conditions d'extrusion. (Figure 3-4) Dans tous les cas, le pourcentage d'agrégats diminue au cours du temps, aucun effet de réagréation n'est observé jusqu'à 20 minutes d'extrusion. A 250 °C et 200 rpm, une durée d'extrusion de 8 min est nécessaire pour avoir un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %. Pour les dispersions directes la durée d'extrusion sera fixée à 8 minutes.

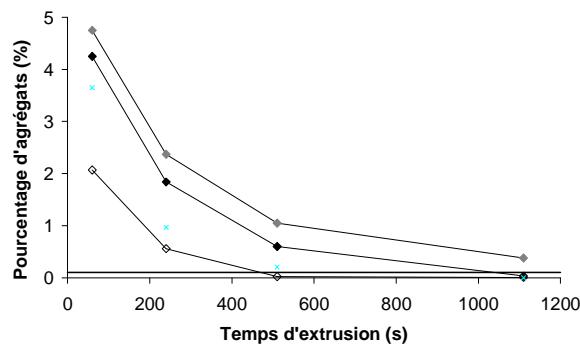


Figure 3-4 : Evolution du pourcentage d'agrégats en fonction du temps pour le composite PA6¹⁵-1NT extrudé dans différentes conditions à 250 °C, 100 rpm (◆) 250 °C, 200 rpm (mélange poudres) (◊) et 300 °C, 100 rpm(◇) et la limite de détection (—).

Sur la Figure 3-4, en comparant les courbes deux à deux, on vérifie que quelle que soit la durée d'extrusion, à température donnée l'augmentation de la vitesse des vis diminue la quantité d'agrégats, et à vitesse de vis donnée l'augmentation de la température augmente la quantité d'agrégats.

3.3.1.4 Impact des conditions d'extrusion : Ordre d'introduction

L'ordre d'introduction des constituants dans l'extrudeuse peut influencer la dispersion, par exemple avec le noir de carbone, une dispersion optimale est obtenue lorsque le noir de carbone est introduit dans le polymère fondu. Avec les nanotubes, nous avons testé deux modes d'introduction différents : soit les granulés de polymère et la poudre de nanotubes sont introduits en même temps dans l'extrudeuse, soit le polymère est broyé en poudre fine puis mélangé avec la poudre de CNTs avant introduction dans l'extrudeuse. Le pourcentage d'agrégats diminue de 1.6 à 0.3 % dans ce dernier cas pour un composite à 10 wt%. L'utilisation d'un pré-mélange poudre-poudre permet donc de diminuer le pourcentage d'agrégats, c'est aussi une introduction plus aisée des nanotubes de carbone.

3.3.1.5 Energie de mélangeage

L'effet des différents paramètres d'extrusion (la vitesse de cisaillement, la durée et la température (t)) peut être regroupé sous un terme d'énergie de mélangeage (E) :

$$E = \eta * \gamma^2 * t$$

La viscosité (η) est la viscosité de la matrice au niveau de la charge et γ est la vitesse de déformation. La vitesse de rotation des vis dans l'extrudeuse sera prise en première approximation par la vitesse de déformation γ .⁹ La viscosité dépend de la température d'extrusion et du cisaillement. La viscosité du PA-6 est mesurée, aux différentes températures en régime linéaire, la valeur correspondant à une fréquence angulaire de 100 rad.s⁻¹ est utilisée en première approximation. Le dernier paramètre à prendre en compte est la durée d'extrusion (t), l'énergie est exprimée pour une durée d'extrusion donnée. L'évolution du pourcentage d'agrégats et de la longueur des CNTs en fonction de l'énergie de mélangeage est représentée Figure 3-5 pour les mélanges de granulés. Ces deux grandeurs diminuent quand l'énergie de mélangeage augmente, la diminution est plus rapide jusqu'à une énergie « seuil ». Au-dessus de cette énergie, le pourcentage d'agrégats est stable inférieur à 0.1 % et la longueur des CNTs continue à diminuer légèrement. Ainsi, l'énergie minimale nécessaire à la dispersion peut être fixée pour notre composite vers 1 000 J/cm³.

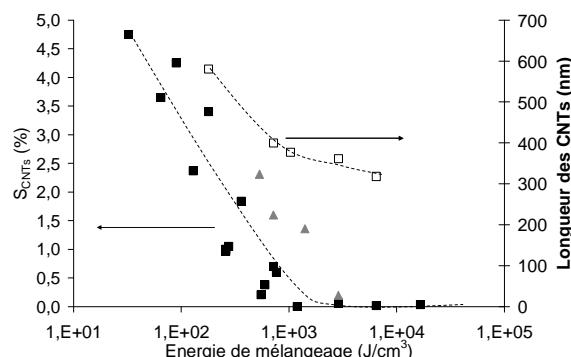


Figure 3-5 : Pourcentage d'agrégats (S_{CNTs}) à 1 wt% (■) et 10 wt% (▲) et longueur des CNTs (□) en fonction de l'énergie de mélangeage pour les mélanges de granulés.

Les conditions optimales d'extrusion sont donc :

- Introduction d'un mélange de poudre (poudre de polymère, poudre de CNTs)
- Extrusion à 250 °C, 200 rpm pendant 8 min.

3.3.2 Dispersion à l'échelle submicronique

Le composite étant caractérisé à l'échelle microscopique, intéressons nous maintenant à une échelle inférieure, l'échelle submicronique. En effet, un composite peut très bien être homogène à l'échelle micrométrique et inhomogène à l'échelle de la centaine de nanomètres. Pour rendre compte de cette échelle, les échantillons sont observés au TEM. Pour les deux composites PA6¹⁵-1NT-100 et PA6¹⁵-1NTp-200 qui ont des pourcentages d'agrégats très différents, respectivement de 0.7 et inférieur à 0.1 %, la dispersion à l'échelle de la centaine de nanomètres semble identique. Aucun amas de quelques centaines de nanomètres n'est visible et la répartition des CNTs est homogène. (Figure 3-6)

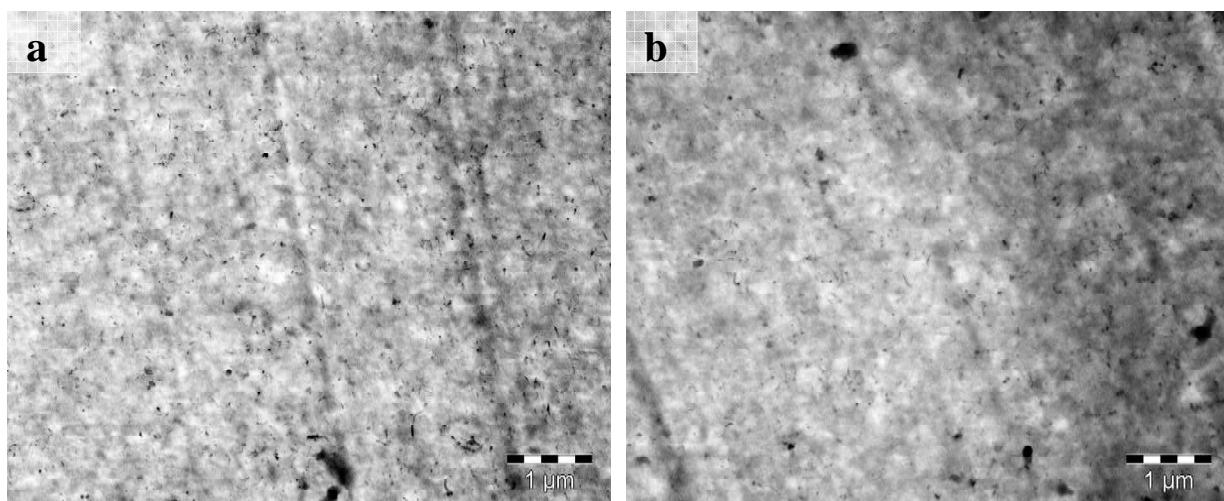


Figure 3-6 : Images TEM des composites a) PA6¹⁵-1NT-100 b) PA6¹⁵-1NTp-200 en coupe parallèle (sans marquage).

3.3.3 Taux de nanotubes de carbone en ATG

Les difficultés d'introduction de la poudre de CNTs dans l'extrudeuse peuvent entraîner une erreur sur la teneur réelle dans le matériau final. Pour vérifier ce point, la teneur réelle en nanotubes de carbone est mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG) après pyrolyse complète du polymère. Les mesures ont été réalisées au Cerdato par Lionel Jeancolas (Arkema). Les teneurs réelles en nanotubes sont peu différentes des teneurs introduites (écart inférieur à 10 %) sauf pour les composites à 1 wt%. Mais pour le composite PA6¹⁵-1NTp-200, l'utilisation du mélange poudre permet d'être plus sûr de la teneur réelle en nanotubes. (Tableau 3-2) Dans la suite, les valeurs prises en compte seront les valeurs introduites.

Produit	PA6 ¹⁵ -1NT-100	PA6 ¹⁵ -1NTP-200	PA6 ¹⁵ -3NT-100	PA6 ¹⁵ -3NTP-200	PA6 ¹⁵ -5NT-100	PA6 ¹⁵ -5NTP-200
CNTs (wt%) ^a	1	1	3	3	5	5
Vitesse (rpm)	100	200	100	200	100	200
Mélange poudre		p		p		p
CNTs (wt%) ^b	1.9 (± 0.8)	1.2 (± 0.1)	3.0 (± 0.1)	3.1 (± 0.1)	5.4 (± 0.2)	5.3 (± 0.3)

Tableau 3-2 : Teneur en CNTs des composites PA6¹⁵-NT-100 et PA6¹⁵-NTP-200 mesurée en ATG.

^a Pourcentage de CNTs (wt%) introduit.

^b Pourcentage de CNTS (wt%) mesuré par ATG.

3.4 Modifications cristalline et morphologique

La présence de charges a un effet sur la cristallisation du PA-6. En particulier en présence de charges comme l'argile, la cristallisation en phase γ est favorisée au détriment de la phase α .¹⁰

La cristallinité du PA-6 en présence de CNTs dans des composites préparés dans les conditions optimales de dispersion est étudiée, dans un premier temps, par DSC pour voir l'effet des CNTs sur la cristallisation non-isotherme du PA-6. Puis, l'évolution de la cristallinité avec le pourcentage de CNTs, le pourcentage d'agrégats, la vitesse de refroidissement et la masse molaire du PA-6 est détaillée. Les modifications cristallines sont étudiées à l'échelle de la maille cristalline par SAXS et par WAXS. Enfin, la morphologie cristalline est observée à l'échelle du sphérolite par MEB, puis à l'échelle de l'organisation lamellaire par TEM.

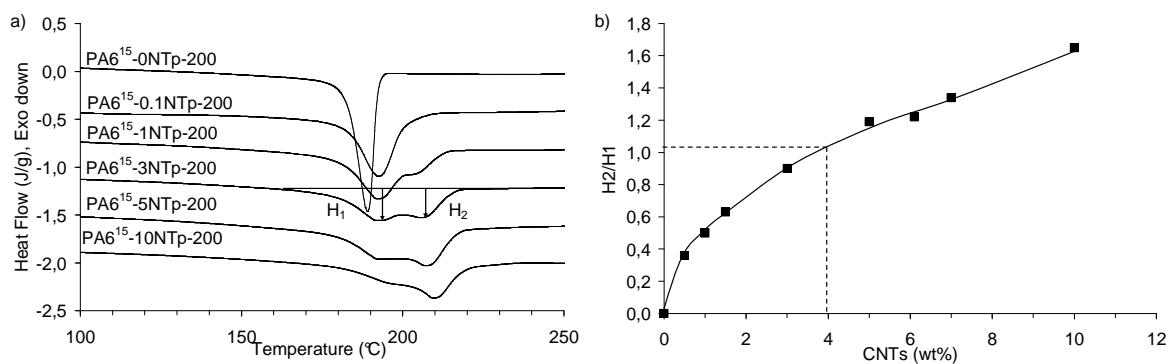
3.4.1 Etude de la cristallinité par DSC

3.4.1.1 Cristallisation en présence de CNTs

La cristallisation non-isotherme des composites PA6¹⁵-NTP-200 est étudiée en DSC à partir du fondu à 10 °C/min. Le PA-6 cristallise à 189 °C avec un seul pic de cristallisation. En présence de CNTs, dès 0.1 wt%, la température de cristallisation augmente et le pic de cristallisation s'élargit. (Figure 3-7-a) Les CNTs présents déclenchent la cristallisation du PA-6 et donc la température de cristallisation augmente. La présence des nanotubes entraîne la formation de cristaux de taille hétérogène ce qui provoque l'augmentation de la largeur du pic de cristallisation. Les CNTs sont des agents de nucléation pour le PA-6.^{11,12}

L'aspect intéressant de ce composite est le dédoublement du pic de cristallisation. En présence de CNTs, deux pics de cristallisation sont présents, un pic à haute température que

nous noterons « 2 » et un pic à plus basse température que nous noterons « 1 ». (Figure 3-7-a) Les deux températures de cristallisation augmentent avec le pourcentage de CNTs. Pour le composite avec 10 wt% de CNTs, le décalage de la température de cristallisation par rapport au composite pur atteint 20 °C. (Tableau 3-3) L'intensité H_1 du pic de cristallisation « 1 » diminue avec la teneur en CNTs tandis que H_2 , celle du pic « 2 » augmente. Ces évolutions avec la teneur en nanotubes sont présentées sur la Figure 3-7-b, où l'on observe une augmentation continue du rapport H_2/H_1 avec la teneur en nanotubes. Le pic « 2 » serait donc plutôt associé à la quantité d'interfaces entre le polyamide-6 et les nanotubes de carbone.



3.4.1.2 Cristallisation et qualité de dispersion

Si l'on compare la cristallisation des composites PA6¹⁵-1NT préparés à différentes vitesses d'extrusion, de 50 à 200 rpm, donc plus ou moins bien dispersés, on observe des exothermes de cristallisation différents. Le pic de cristallisation est dédoublé pour tous les composites, les températures de cristallisation ne changent pas mais l'intensité des deux pics de cristallisation change avec la vitesse d'extrusion et donc avec la qualité de la dispersion. Lorsque la qualité de la dispersion augmente, le nombre d'interfaces entre les CNTs et le PA-6 augmente et l'intensité du pic « 2 » augmente. (Figure 3-8) Pour une teneur en nanotubes donnée, le rapport H_2/H_1 peut donc être une mesure de l'état de dispersion. La courbe de la Figure 3-7, établie avec les composites correctement dispersés, peut permettre de quantifier la quantité d'interface et la qualité de la dispersion en reliant le rapport H_2/H_1 à la quantité de CNTs parfaitement dispersés.

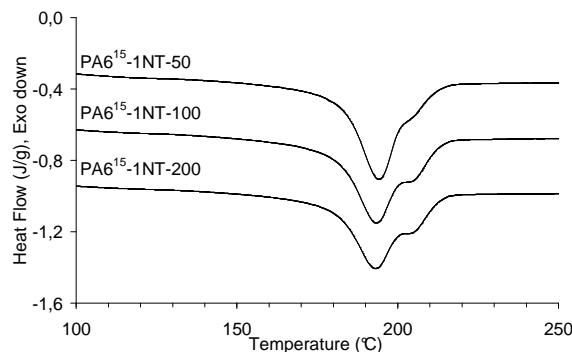


Figure 3-8 : Thermogrammes au refroidissement des composites PA6¹⁵-1NT extrudés à différentes vitesses. ($v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

3.4.1.3 Cristallisation et masse molaire du PA-6

Nous avons souhaité étudier l'influence de la masse molaire de la matrice sur la cristallisation en présence des nanotubes. Deux autres polyamides ont été utilisés, l'un de masse 2.5 kg/mol, inférieure à la masse entre enchevêtrements^{13,14}, l'autre de masse 30 kg/mol. Pour les polymères purs, la largeur du pic de cristallisation augmente et l'enthalpie de cristallisation diminue quand la masse molaire augmente. (Figure 3-9) Lorsque la masse molaire augmente, la mobilité des chaînes diminue ce qui implique un taux de cristallisation plus faible, à une vitesse de refroidissement donnée.¹⁰ En présence de CNTs, quelle que soit la masse du PA-6, le pic de cristallisation se dédouble. (Figure 3-9) La présence de ce double pic de cristallisation n'est pas reliée à la masse molaire, supérieure ou inférieure à la masse entre enchevêtrements.

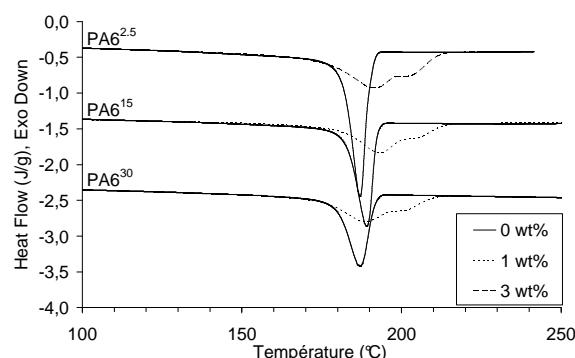


Figure 3-9 : Thermogrammes au refroidissement des composites avec 0 et 1 wt% de CNTs pour les PA6^{2.5}, PA6¹⁵ et le PA6³⁰. ($v = 10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

3.4.2 Etude de la fusion par DSC

La fusion des composites PA6¹⁵-NTp-200 est étudiée en DSC à 10 °C/min au 2^{ème} chauffage, après un refroidissement contrôlé à 10 °C/min et donc en ayant éliminé l'histoire thermique des composites. La fusion du PA-6 pur est caractérisée par un endotherme à 220 °C avec un épaulement vers 216 °C. (Figure 3-10) L'existence de cet endotherme multiple peut être attribuée à la présence de deux phases cristallines, aux cristaux primaires et secondaires ou à une distribution large de la taille des cristaux.¹⁰ Le PA-6 peut cristalliser en phase γ et α , la formation d'un épaulement avant l'endotherme principal est parfois attribuée à la phase cristalline γ qui aurait une température de fusion plus faible que la phase α peut-être à cause de sa densité plus faible.^{15,16,17}

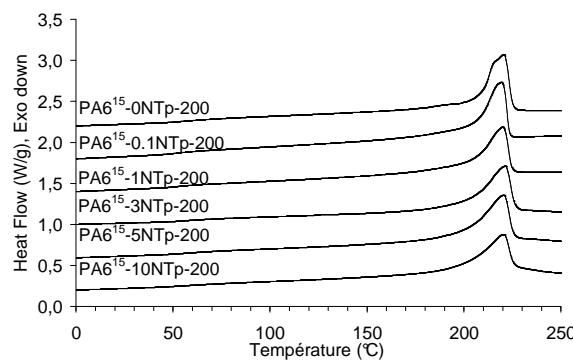


Figure 3-10 : Thermogrammes des composites PA6¹⁵-NTp-200 avec différents taux de charges au 2^{ème} chauffage. ($v = 10$ °C/min)

En présence des CNTs, un seul pic de fusion est observé, avec un maximum correspondant à l'endotherme principal de fusion du PA-6 pur. La température de fusion n'est pas modifiée avec la teneur en CNTs. Si l'endotherme principal est attribué à la fusion de la phase α , la cristallisation du PA-6 en présence des CNTs serait favorisée dans cette phase (α), ce qui est observé par plusieurs groupes.^{11,12}

La température de fusion de la phase α est de 220 °C, la surfusion pour le composite à 10 wt% est seulement de 11 °C. Cette plage de surfusion très faible peut avoir un intérêt lors de la formation de pièces injectées. En effet une cristallisation plus rapide permet de limiter le temps avant rigidification et donc d'augmenter la vitesse d'injection.

Produit	T _{C1} (°C)	T _{C2} (°C)	H ₂ /H ₁	χ _{C-DSC} (%) ^a	χ _{C-XRD} (%)
PA6 ¹⁵ -0NTp-200	189.0	-	-	29	22
PA6 ¹⁵ -0.1NTp-200	192.8	-	-	28	
PA6 ¹⁵ -1NTp-200	191.5	201	0.50	29	21
PA6 ¹⁵ -3NTp-200	192.0	206	0.90	28	22
PA6 ¹⁵ -5NTp-200	194.0	207	1.19	30	24
PA6 ¹⁵ -10NT-200	197.5	209	1.65	28	26

Tableau 3-3 : Températures de cristallisation (T_{C1} et T_{C2}), rapport des intensités (H₂/H₁), et taux de cristallinité des composites PA6¹⁵-NTp-200.

^a Mesuré lors du 1^{er} chauffage

Le taux de cristallinité est mesuré en DSC au 1^{er} chauffage afin d'être comparé avec la cristallinité mesurée aux rayons X. En DSC, χ_{C-DSC} n'évolue pas avec la teneur en CNTs. Par diffraction des rayons X, une légère augmentation de la cristallinité est observée quand la teneur en nanotubes augmente, plus 18 % avec 10 wt% de CNTs. Cette différence de résultat peut s'expliquer par le fait qu'en DSC, l'enthalpie de fusion correspond à la quantité de cristaux qui fondent lors d'un chauffage jusqu'à la fusion, donc le calcul du taux de cristallinité à partir de l'enthalpie de fusion ne correspond pas à la fusion des cristaux uniquement présents à température ambiante.

En sortie d'extrudeuse, après un refroidissement « modéré », on observe une légère augmentation du taux de cristallinité avec la teneur en nanotubes.

3.4.3 Etude de la cristallinité par diffraction des rayons X

3.4.3.1 Phase cristalline et taux de cristallinité : Echantillons extrudés

Afin d'élucider l'origine des deux pics de cristallisation observés en DSC, la présence d'une autre phase cristalline, la présence de cristaux de tailles différentes, des diffractogrammes aux rayons X sont réalisés sur tous les composites. Les diffractogrammes du polyamide pur et du composite à 1 wt% sont représentés Figure 3-11-a. Les profils de diffraction des composites avec des teneurs plus élevées sont équivalents.

Les diffractogrammes présentent des pics à $2\theta = 20.2^\circ$ et 23.8° correspondants aux plans (200) et (002) respectivement de la phase cristalline α du polyamide 6.¹⁸ La seule phase cristalline présente est la phase α dans tous les composites. Cette observation est en accord

avec celle de Li *et al.*¹² pour les échantillons refroidis lentement, mais elle n'explique pas la présence du second pic de cristallisation observé en DSC. Les diffractogrammes sont ajustés avec le logiciel Peakoc Inel qui utilise des profils de type Pseudo-Voigt. Le diffractogramme est alors décomposé en une somme de pics, les pics larges correspondant à la phase amorphe et les pics fins correspondant à la phase cristalline. A partir de cette décomposition, le taux de cristallinité est calculé en faisant le rapport de l'aire des pics cristallins sur l'aire totale. Le taux de cristallinité est corrigé de la concentration en nanotubes. Ces taux de cristallinité présentés dans le Tableau 3-3 montrent une légère augmentation de la cristallinité avec la teneur en nanotubes, ils ont été discutés dans la partie précédente.

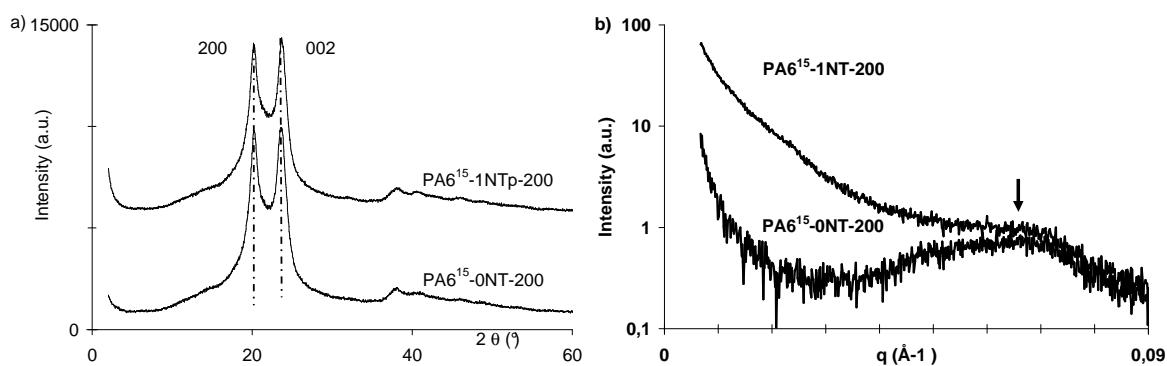


Figure 3-11 : Diffractogrammes des composites PA6¹⁵-0NT-200 et PA6¹⁵-1NTp-200 a) WAXS b) SAXS

3.4.3.2 Phase cristalline et taux de cristallinité : Echantillons trempés

Nous avons souhaité caractériser l'influence d'un refroidissement rapide sur la cristallisation du polyamide-6 en présence de nanotubes. Des échantillons trempés ont été préparés, les spectres sont présentés Figure 3-12. Après un refroidissement rapide, le PA-6 cristallise en phase γ , un seul pic cristallin à 21.4 °, avec un taux de cristallinité de 2.2 %. Le composite à 1 wt% préparé dans des conditions équivalentes cristallise en phase α avec un taux de cristallinité de 15 %. On peut donc en conclure que les CNTs favorisent la cristallisation de la phase α . Comme observé par Li *et al.*¹⁹, après un refroidissement modéré le taux de cristallinité avec ou sans CNTs évolue peu mais après un refroidissement rapide, le taux de cristallinité augmente en présence de CNTs.

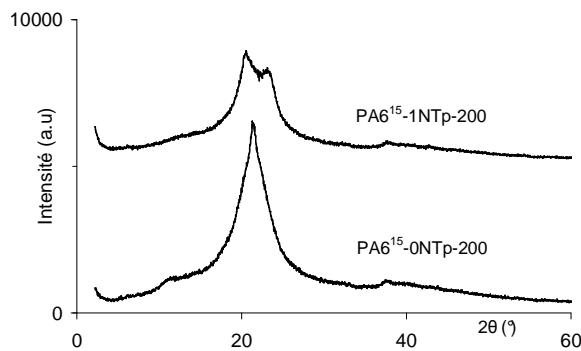


Figure 3-12 : Diffractogrammes WAXS des films trempés des composites PA6¹⁵-0NT-200 et PA6¹⁵-1NTp-200.

3.4.3.3 Mesure de la période lamellaire

Afin de caractériser l'organisation en lamelles cristallines et amorphes du polyamide-6 en présence de nanotubes, nous avons enregistré le signal diffusé dans le domaine $q = 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ à 0.09 \AA^{-1} , caractéristique de la longue période, pour le polyamide pur et les composites de teneurs variables de 1 wt% à 10 wt%. Seuls les diffractogrammes SAXS du PA-6 pur et du composite à 1 wt% de CNTs sont représentés Figure 3-11-b. La longue période Lp, estimée à $92 \pm 5 \text{ \AA}$, ne change pas avec la teneur en CNTs entre 0 et 10 wt%. Avec la présence des CNTs, l'intensité diffusée aux petits angles augmente à cause de la diffusion due aux CNTs.

Donc, aux teneurs utilisées et après un refroidissement modéré, aucune modification de l'organisation périodique lamellaire ou de la structure cristalline n'est observée. Les CNTs ne modifient pas l'arrangement cristallin.

3.4.4 Etude de la morphologie cristalline

3.4.4.1 Morphologie cristalline : Organisation sphérolitique

L'organisation lamellaire des composites est étudiée par MEB et par TEM. Des composites de PA-6 en sortie d'extrudeuse sans et avec CNTs sont cryo-fracturés puis recouverts d'une couche d'Or/Palladium avant l'observation au MEB. (Figure 3-13) Pour le polyamide pur, des sphérolites de $5\mu\text{m}$ de diamètre sont visibles. (Figure 3-13-a) Pour le composite avec 0.1 wt% de CNTs, (Figure 3-13-b) aucun sphérolite ou organisation lamellaire n'est visible à cette échelle. Les résultats sont identiques pour les composites à teneur plus élevée en CNTs, que ce soit par des observations MEB ou par microscopie optique en lumière polarisée.

Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) nous ayant montré l'existence de lamelles périodiques et leur organisation n'étant pas visible à l'échelle du micromètre, nous avons réalisé des observations en microscopie électronique à transmission (TEM).

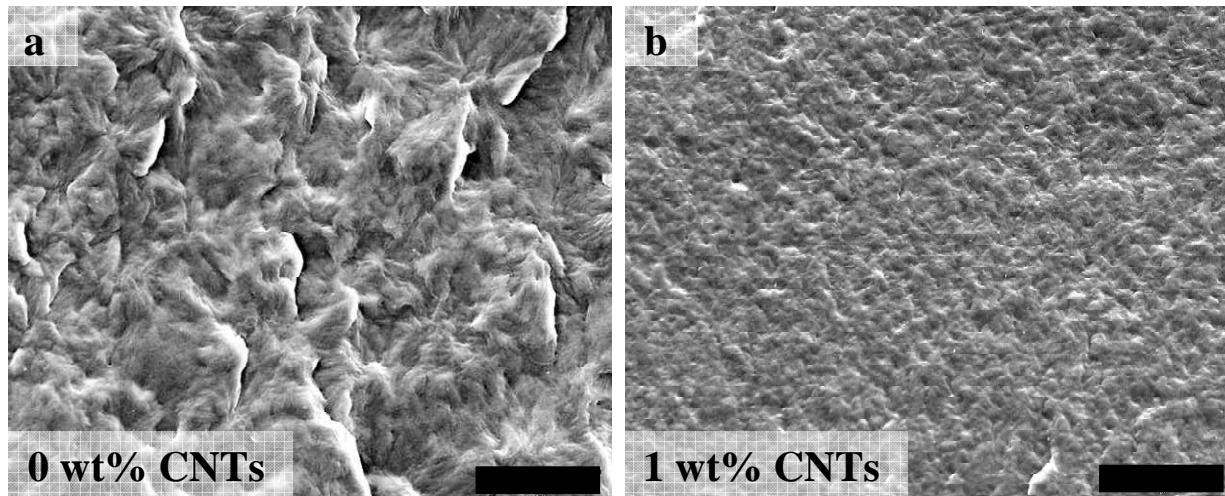


Figure 3-13 : Images MEB des composites a) PA6¹⁵-ONT-200 b) PA6¹⁵-0.1NTp-200 –(barre d'échelle : 5 μ m)

3.4.4.2 Morphologie cristalline : Organisation Lamellaire

Les images TEM (Figure 3-14) du polyamide-6 pur et des composites marqués à l'acide phosphotungstique présentent un contraste entre les lamelles cristalline et amorphe du polyamide-6. L'acide phosphotungstique diffuse plus dans la phase amorphe qui apparaît alors en noir. Pour le polyamide-6 pur, comme pour les observations MEB, des sphérolites de 5 μ m de diamètre sont visibles. Des lamelles de l'ordre de la centaine de nanomètres de long sont observées. (Figure 3-14-a) Elles sont corrélées entre elles sur une échelle de la centaine de nanomètres et forment des « paquets ». Pour le composite à 0.1 wt%, (Figure 3-14-b) comme pour les observations au MEB, aucune organisation sphérolitique n'est visible. Deux types de lamelles sont présents. Des lamelles trans-cristallines d'une longueur de 200 nm forment une couche trans-cristalline, perpendiculaire aux CNTs quelle que soit l'orientation des CNTs. Les autres lamelles sont regroupées en petits paquets d'une dizaine de lamelles sans organisation à longue distance, elles ne semblent pas être en contact avec les CNTs. Dans cette organisation, aucune lamelle de plus de 400 nm de long n'est observée. Quand la teneur en CNTs augmente, la morphologie lamellaire reste similaire, mais l'extension des

lamelles diminue. Avec 1 wt% de CNTs, (Figure 3-14-c) la longueur des lamelles trans-cristallines est de 60 nm.

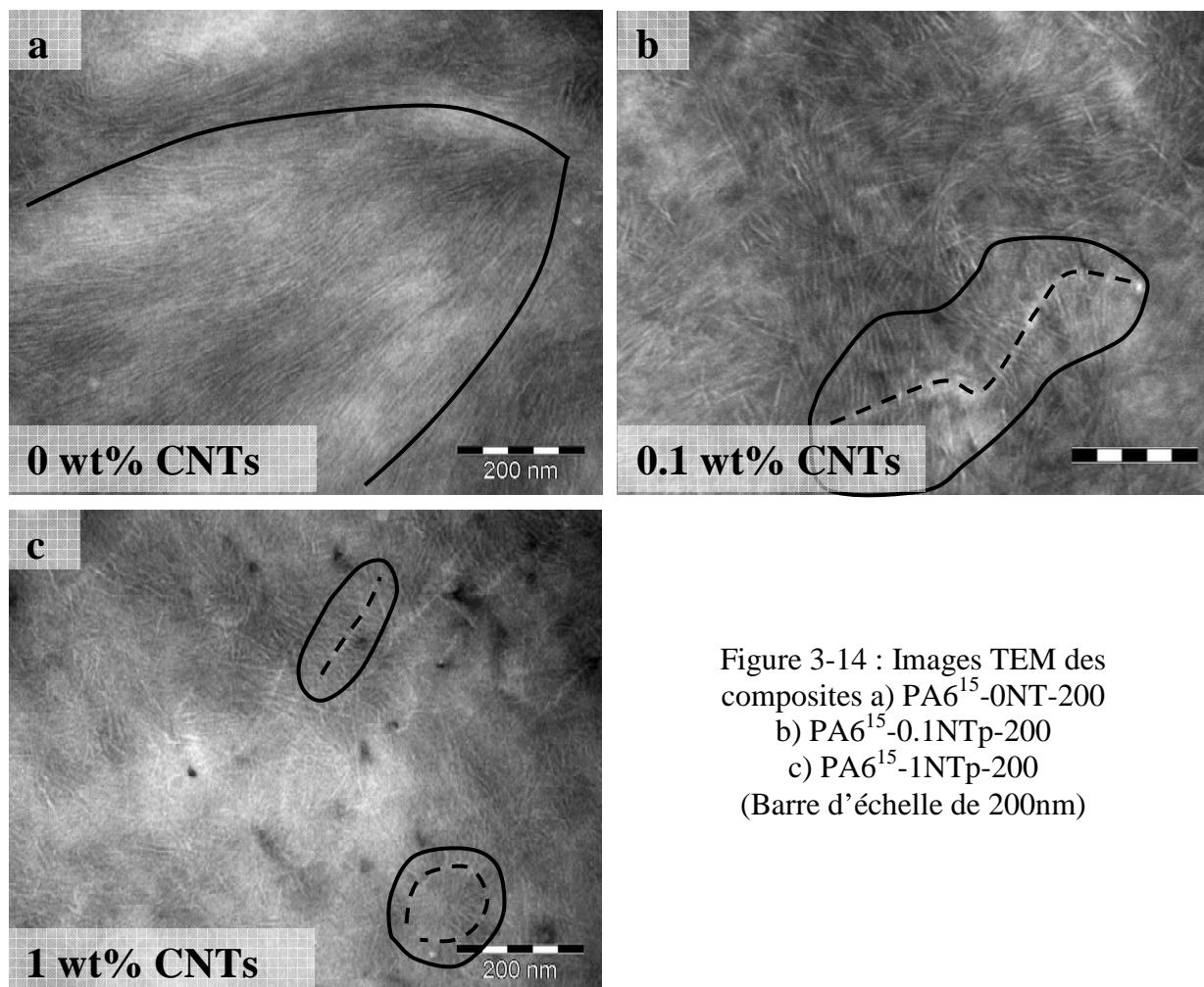


Figure 3-14 : Images TEM des composites
 a) PA6¹⁵-0NT-200
 b) PA6¹⁵-0.1NTp-200
 c) PA6¹⁵-1NTp-200
 (Barre d'échelle de 200nm)

Des lamelles trans-cristallines ont déjà été observées dans des composites à base de nanotubes de carbone et diverses matrices semi-cristallines. Haggenmuller *et al.*²⁰ dans des composites de PE/SWNTs préparés par une méthode de coagulation à chaud, observent par des mesures WAXS la cristallisation du PE induite par les CNTs dans des échantillons orientés et isotropes. Ils observent une même orientation des chaînes de PE et des CNTs, ils attribuent cette orientation commune à la croissance de lamelles cristallines perpendiculaires au SWNTs avec les chaînes de PE parallèles aux nanotubes. Sandler *et al.*²¹ observent la présence de lamelles trans-cristallines par MEB dans des composites de PP/MWNTs préparés par évaporation de solvant, mais ils n'ont pas réalisé d'observation optique. Dans le PP²², pour des films refroidis à partir de l'état fondu et dans le PE²⁰ pour des films cristallisés en solution, des sphérolites à l'échelle du micromètre sont détectées par microscopie optique

mais sur ces mêmes échantillons, aucune observation TEM n'a été réalisée. Les seules observations directes par MEB de lamelles trans-cristallines ont été faites sur des échantillons préparés par évaporation de solvant.

Pour nos composites de polyamide-6, aucun sphérolite n'est observé même après un refroidissement lent à partir du fondu. Nous pensons que l'absence de sphérolite et d'organisation lamellaire à longue distance dans la matrice peuvent s'expliquer par le confinement de la cristallisation entre les CNTs. En effet, même à 0.1 wt% pour une dispersion homogène, la distance inter CNTs est inférieure à 1 µm. La même estimation peut évidemment être faite pour tous les polymères, mais dans le cas du polyamide-6, la croissance de la couche trans-cristalline à une température supérieure réduit le volume de confinement pour la cristallisation de la matrice. En effet, au refroidissement, si on associe à T_{C2} la cristallisation des lamelles trans-cristallines sur les CNTs, alors à T_{C1} la matrice ne peut cristalliser que dans le volume disponible, limité par les couches trans-cristallines (Figure 3-15) La cristallisation de la matrice libre a donc lieu dans un espace confiné de 0.5 µm correspondant à la distance initiale, entre CNTs, réduite de deux fois la taille de la couche trans-cristalline. Cette situation a lieu tant que les CNTs créent assez de centres de nucléation. Phang *et al.*¹¹ observent la présence de sphérolites dans leurs composites PA-6/MWNTs par microscopie optique, cette observation contradictoire avec la nôtre peut provenir de la préparation des films. En effet dans les films minces recuits, les CNTs peuvent se ré-agglomérer²³ donc conduire à un état de dispersion différent donc à un volume de « confinement » plus grand qui rend possible la formation de sphérolites.

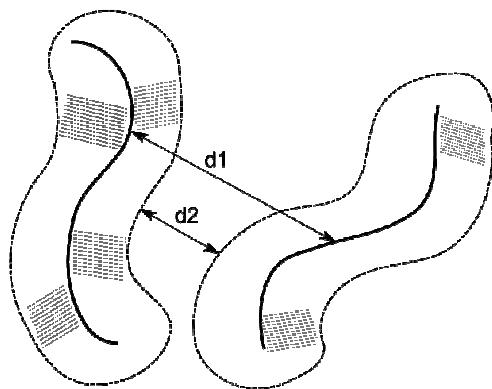


Figure 3-15 : Schéma de la cristallisation confinée entre les CNTs, d_1 est la distance inter CNTs, d_2 est la distance inter CNTs après cristallisation des lamelles trans-cristallines.

Dans les composites chargés en CNTs, le PA-6 cristallise en phase α avec une organisation lamellaire cristalline et amorphe périodique. Dans la structure de la phase α , les chaînes sont

\vec{b} qui est perpendiculaire à la surface des lamelles. L'orientation des lamelles perpendiculairement aux nanotubes implique que les chaînes sont alignées le long de l'axe des CNTs. Si on suppose une croissance épitaxiale des cristaux de polyamide-6, il y a deux orientations possibles pour le cristal de polyamide sur les nanotubes, soit avec le plan (\vec{a}, \vec{b}) (modèle a) soit avec le plan (\vec{b}, \vec{c}) (modèle b) parallèle à la surface des CNTs. (Figure 3-16)

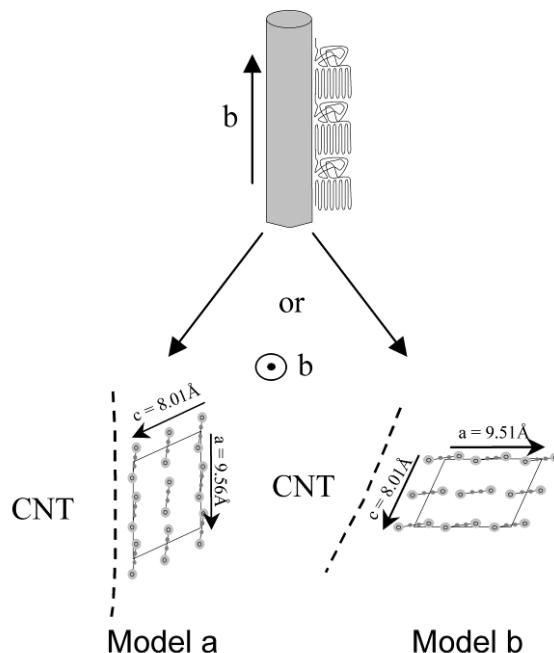


Figure 3-16 : Deux modèles d'orientation possible de la maille de la phase α du PA-6 à la surface des CNTs.

Shi *et al.*²⁴ ont étudié les lamelles trans-cristallines du PA-6 induit par des fibres de Kevlar. Pour discriminer entre les orientations possibles de la maille par rapport à l'axe de la fibre, l'accord entre la maille cristalline des fibres de Kevlar et celle du PA-6 est calculé dans les différents cas. L'accord Δ entre deux mailles peut être défini comme suit :

$$\Delta = 100 * \frac{d - d_o}{d_o} \%$$

Où d est un paramètre de maille du polymère et d_0 un paramètre de la fibre. Les nanotubes de carbone sont des feuillets de graphène cylindriques de structure hexagonale. Sano *et al.*²⁵ ont étudié le modèle de croissance épitaxiale des chaînes de PA-6 sur la surface du graphène par STM. Dans leur modèle, les chaînes de polymère sont parallèles à la surface dans une conformation *trans*, avec les chaînes adjacentes antiparallèles. Chaque groupe amide se place au dessus d'une unité répétitive de la maille hexagonale du graphite, et est séparé du suivant

par 8.52 Å le long de la chaîne et 4.92 Å entre les chaînes. (Figure 3-17) Dans ce cas, l'orientation lors de la croissance épitaxiale correspond au plan (\vec{a}, \vec{b}) du PA-6 à la surface des CNTs. Le désaccord pour le paramètre b est de 1.2%, et de 2.8% pour le paramètre a , cette valeur de Δ est faible comparée à la valeur au-delà de laquelle il n'y a plus de croissance épitaxiale. (15 %). Ce modèle semble transposable aux CNTs. La croissance des lamelles trans-cristallines de PA-6 à partir des CNTs peut donc être attribuée à un accord entre les mailles cristallines du PA-6 et des MWNTs.

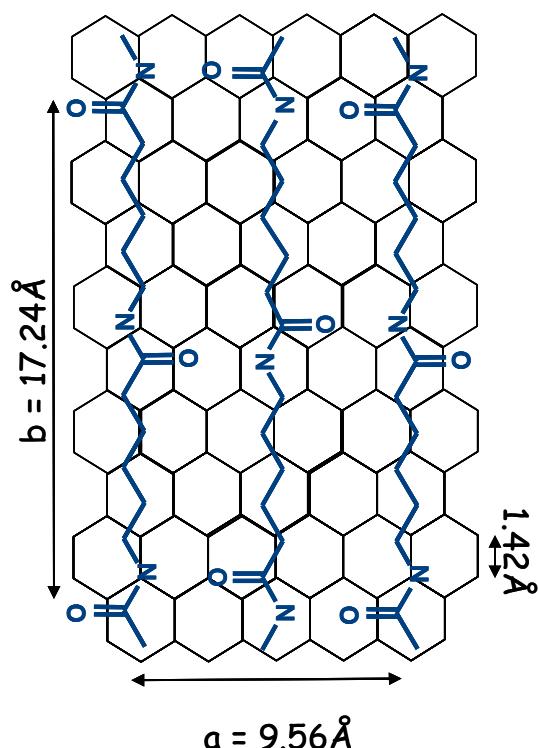


Figure 3-17 : Orientation des chaînes de PA-6 à la surface des feuillets de graphène avec le plan (\vec{a}, \vec{b}) parallèle à la surface du feuillet de graphène.

3.4.5 Cristallisation du Polyamide-12

Dans le but de comparer le cas du PA-6 à celui des autres polyamides, la cristallisation du polyamide-12 en présence de CNTs a été rapidement étudiée par DSC à 10 °C/min. (Figure 3-18) Dans le PA-12 comme dans le PA-11 non présenté ici, les CNTs jouent le rôle d'agent de nucléation. La température de cristallisation et la largeur du pic augmentent en présence de CNTs mais le pic ne se dédouble pas.

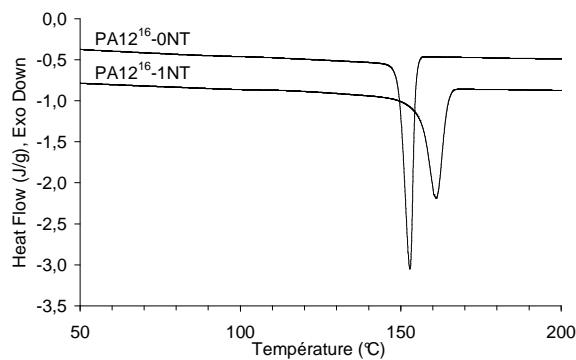


Figure 3-18 : Thermogrammes au refroidissement des composites PA12¹⁶-NT avec 0 ou 1 wt% de CNTs. ($v = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

En sortie d'extrusion pour des composites de PA-12 avec 0.1 wt% de CNTs, des « objets biréfringents » sont observées par microscopie optique. Pour le polyamide-12 pur, les sphérolites mesurent 5 μm de diamètre, avec 0.1 wt% de CNTs, les « objets biréfringents » mesurent 1 μm . Pour les pourcentages plus élevés aucune organisation sphérolitique ou d'objets biréfringents ne sont observés en microscopie optique. Les observations réalisées au TEM, (Figure 3-19) montrent l'existence de longues lamelles (1 μm) corrélées sur des centaines de nanomètres pour le PA-12 pur, et des « paquets » de longues lamelles (500 nm) corrélées pour le composite à 0.1 wt%. D'autre part, on ne met pas en évidence de couche trans-cristalline sur les nanotubes. Les CNTs nucléent donc la cristallisation du PA-12 mais ne provoquent pas la croissance de lamelles trans-cristallines comme dans le PA-6.

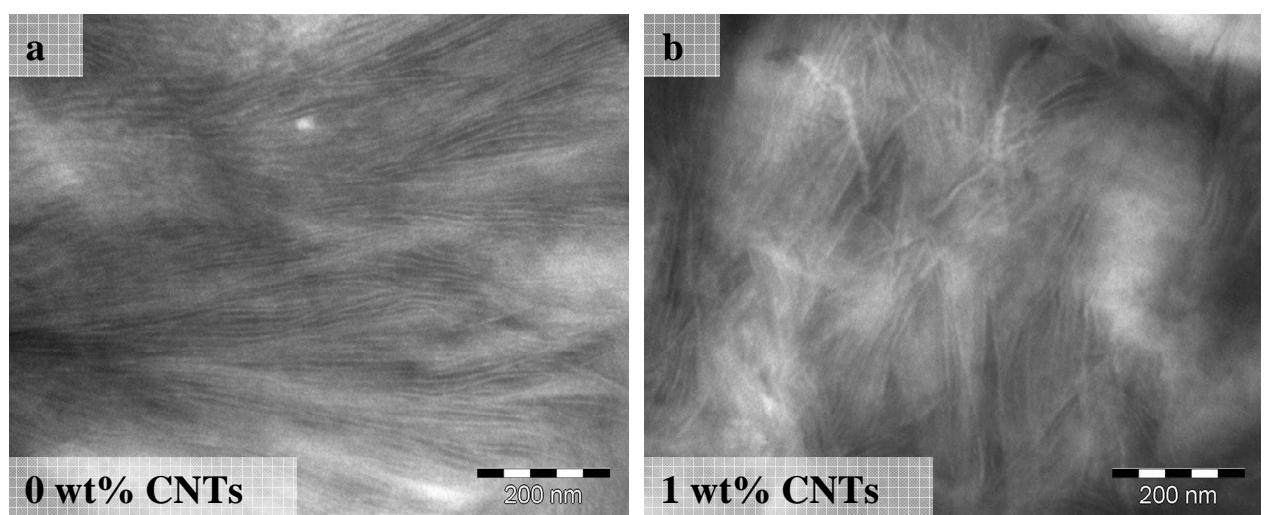


Figure 3-19 : Images TEM des composites a) PA12¹⁶-0NT b) PA12¹⁶-1NT (Coupe parallèle-Marquage: acide phosphotungstique)

Une mesure WAXS, représentée Figure 3-20, sur du PA-12 pur et sur le composite avec 1 wt% de CNTs montre un pic unique à 21.5° caractéristique de la phase γ . La cristallisation du PA-12 en présence de CNTs a été observée par Bhattacharyya *et al.*²⁶ et par Sandler *et al.*²⁷, ils observent une cristallisation en phase γ .

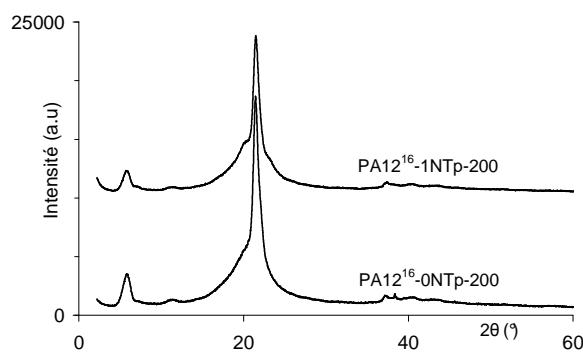


Figure 3-20 : Diffractogrammes WAXS des composites PA12¹⁶-0NTp-200 et PA12¹⁶-1NTp-200.

Dans le cas du PA-12, la phase la plus stable est la phase γ , contrairement au PA-6 où c'est la phase α . Dans cette phase γ , les chaînes sont vrillées, cette conformation non plane ne permet pas une bonne affinité avec le plan de graphène. De plus, l'accord de maille avec le PA-12 est supérieure à 10 %, ce qui est bien supérieur au cas du PA-6. Ces deux paramètres peuvent expliquer pourquoi il n'y a pas de couche trans-cristalline dans le cas du polyamide-12. De plus l'affinité chimique entre le PA-6 et les CNTs et le PA-12 et les CNTs est différente.

3.5 Propriétés mécaniques

A priori, la présence des CNTs doit conduire à une amélioration des propriétés mécaniques mais le terme propriétés mécaniques regroupe de nombreuses mesures (module, énergie de rupture, elongation à la rupture) et la présence de charges ne conduit jamais à l'amélioration de toutes ces propriétés à la fois. Souvent la présence de charge entraîne une diminution de l'énergie de rupture ou de l'elongation à la rupture. Nous avons étudié succinctement l'évolution du module, de la contrainte au seuil et de l'elongation à la rupture en fonction du pourcentage en CNTs en traction et en DMA sur des échantillons pressés. Les évolutions observées sont discutées en fonction du pourcentage d'agrégats et des modifications cristallines dues à la présence des CNTs.

3.5.1 Propriétés mécaniques : Films à « vitesse modérée »

Les propriétés mécaniques des composites dispersés dans les conditions optimales sont mesurées en traction sur des éprouvettes découpées dans des films pressés. Lorsque le pourcentage de CNTs augmente, la déformation à la rupture diminue, le module et la contrainte au seuil augmentent. (Figure 3-21-a)

Les modules mesurés en traction sont comparés aux modules du modèle de Haplin-Tsai. Les paramètres intervenant dans le modèle sont le facteur de forme et les modules des CNTs et du PA-6. Pour le facteur de forme, le diamètre des CNTs mesuré au TEM vaut 10 nm et la longueur mesurée au MEB vaut 300 nm après une extrusion à 200 rpm dans le PA-6 pour un mélange poudre. Le module du PA-6 (E_0) est celui mesuré en traction de 1000 MPa. Pour le module des CNTs, nous n'avons pas de mesure du module des CNTs utilisés dans cette étude mais dans la littérature les modules des MWNTs sont compris entre 12^{28} et 950^{29} GPa, un module de 500 GPa paraît dans ce cas une estimation acceptable.

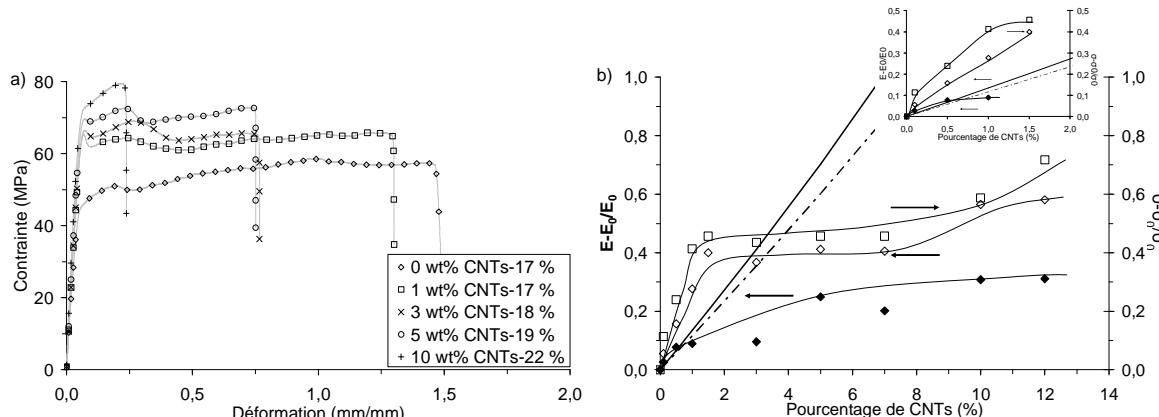


Figure 3-21 : a) Courbes de traction des composites PA6¹⁵-NTp-200, le pourcentage dans la légende est le taux de cristallinité.

b) Augmentation du module en traction mesuré (\diamond), théorique (—) et en DMA mesuré (\blacklozenge), théorique (—), et de la contrainte au seuil (\square).

L'augmentation des modules expérimentaux ainsi que celle de la contrainte au seuil par rapport aux valeurs du PA-6 pur sont représentées Figure 3-21-b. La contrainte au seuil et le module suivent la même évolution avec la teneur en nanotubes, une augmentation importante jusqu'à 1.5 wt% puis une augmentation moindre pour les pourcentages supérieurs. Sur cette même figure, la prédition du module par le modèle de Haplin-Tsai est reportée. La mesure expérimentale du module est supérieure à la prédition du modèle de Haplin-Tsai pour les pourcentages inférieurs à 1.5 wt% et bien inférieure pour des pourcentages supérieurs.

L'écart par rapport à la prédiction, déjà discuté dans la partie bibliographique, peut avoir de multiples origines : la flexibilité des CNTs, l'interface entre PA-6/CNTs, la cristallinité de la matrice. Dans notre cas, l'évolution du taux de cristallinité avec le pourcentage de CNTs ne peut pas expliquer l'évolution observée. L'obtention d'un module supérieur à la prédiction pour des teneurs inférieures à 1.5 wt% et la présence d'une couche trans-cristalline sur les CNTs semblent indiquer une bonne adhésion entre le PA-6 et les CNTs. L'existence de la couche trans-cristalline et sa percolation à travers l'échantillon pourrait expliquer l'évolution des propriétés mécaniques.

En effet, si on considère que chaque nanotube est entouré d'une couche cristalline d'épaisseur 60 nm, alors un nanotube occupe réellement un volume très important comme représenté sur la Figure 3-22. Il suffit alors de 1 wt% de CNTs pour remplir l'espace. Cette concentration de 1 wt% correspond justement environ à la concentration à partir de laquelle module et contrainte au seuil évoluent moins.

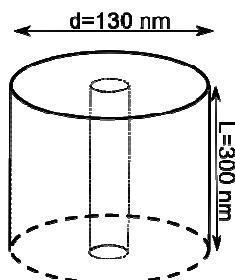


Figure 3-22 : Schéma d'un CNT avec sa couche trans-cristalline.

La diminution de l'allongement à la rupture ne peut pas être attribuée à la présence d'agrégats qui concentrerait les contraintes. En effet par microscopie optique et électronique, aucun agrégat n'est visible dans ces échantillons quel que soit le pourcentage de CNTs. Par contre, elle peut être due aux nombreux contacts entre les nanotubes qui créent un réseau percolé.

3.5.2 Propriétés mécaniques : Films trempés

Le comportement mécanique d'un polymère semi-cristallin dépend fortement du pourcentage de cristallinité. Le module augmente avec le pourcentage de cristallinité tandis que l'allongement à la rupture diminue.^{30,31}

Des échantillons refroidis à « vitesse modérée » et trempés sont préparés. Pour le PA-6 pur, les taux de cristallinité respectifs sont de 17.3 % et 2.2 %. Les propriétés mécaniques évoluent dans le sens attendu, pour l'échantillon trempé : le module et la contrainte au seuil diminuent

tandis que l'allongement à la rupture augmente. Avec 1 wt% de CNTs, le taux de cristallinité diminue beaucoup moins, de 17.2 % pour le refroidissement modéré à 15.6 % pour le trempé. Par contre les propriétés mécaniques évoluent de la même manière et autant que pour les polyamides non chargés. La différence de comportement mécanique n'est donc pas associée uniquement au taux de cristallinité, mais probablement de manière plus subtile à la morphologie cristalline et à la présence des charges. Les couches trans-cristallines ne sont probablement pas percolées et la cristallinité de la matrice intervient.

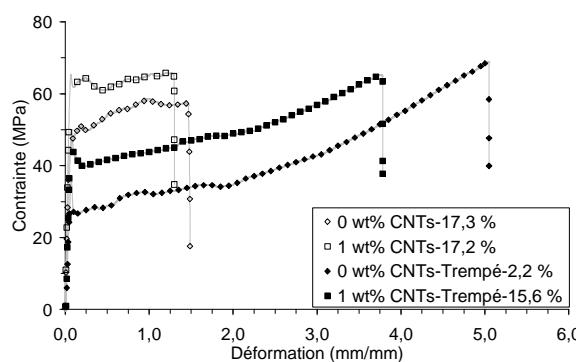


Figure 3-23 : Courbes de traction des composites PA6¹⁵-0NT-200 et PA6¹⁵-1NTp-200 après une trempe et un refroidissement à « vitesse modérée », le pourcentage dans la légende est le taux de cristallinité.

3.5.3 Propriétés mécaniques : Pourcentage d'agrégats

Pour rendre compte de l'impact d'une mauvaise dispersion sur les propriétés mécaniques nous comparons Figure 3-24 les courbes de traction d'un échantillon PA6¹⁵-1NT-100 qui a un pourcentage d'agrégats de 0.7 % et d'un composite PA6¹⁵-1NT-200 sans agrégat. L'allongement à la rupture diminue fortement avec la présence de 0.7 % d'agrégats. Les agrégats de CNTs présents dans le composite PA6¹⁵-1NT-100 créent des concentrations de contraintes qui provoquent la rupture du composite. Pour éviter des ruptures fragiles il est indispensable d'avoir éliminé les agrégats de taille micrométrique et donc d'avoir effectué une étape de dispersion dans des conditions optimales. (vitesse, température etc...)

Le module et la contrainte au seuil n'évoluent pas avec l'état de dispersion pour ces deux échantillons. Nous n'avons pas évalué la quantité de nanotubes piégés dans les agrégats, mais la quantité de CNTs effectivement dispersés est forcément différente pour ces deux échantillons, par contre la quantité d'interfaces PA-6/CNTs évaluée avec le rapport H₂/H₁ mesuré en DSC (0.5) est peu différente. Le même nombre d'interface PA-6/CNTs, mesuré en

DSC, peut indiquer que la quantité de couches trans-cristallines est peu différente dans les deux échantillons ce qui expliquerait les mesures comparables pour le module.

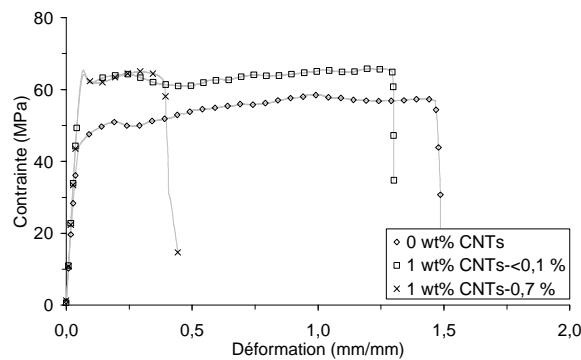


Figure 3-24 : Courbes de traction des composites PA6¹⁵-0NT-200 (\diamond), PA6¹⁵-1NT-200 (\square) et PA6¹⁵-1NT-100 (\times). Le pourcentage dans la légende est le S_{CNTs} (%).

3.5.4 Propriétés mécaniques en DMA

Les mesures de DMA, présentées Figure 3-25, sont réalisées sur des films pressés. Les différentes transitions du PA-6 sont clairement visibles sur la tan (δ) du PA-6 seul, d'abord la transition β vers -60 °C, puis la transition vitreuse (α) vers 65 °C et enfin la fusion à 220 °C. Le module (E') augmente avec le pourcentage de CNTs, cette augmentation est d'autant plus importante pour les températures supérieures à la T_g . En effet, le renforcement par une charge va être d'autant plus grand que le module de la matrice est plus faible. Le module à température ambiante est comparé au modèle de Haplin-Tsai (Figure 3-21-b). L'augmentation obtenue est plus faible que celle mesurée en traction. Les valeurs sont proches de la prédition pour les pourcentages strictement inférieurs au pourcent. Pour les pourcentages plus élevés, l'augmentation est inférieure à la prédition.

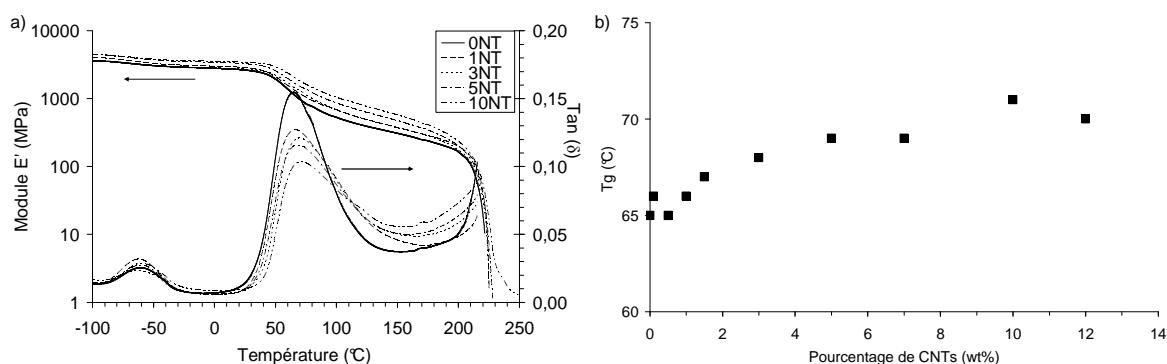


Figure 3-25 : Courbe de DMA des composites PA6¹⁵-NT-200 pour différents pourcentages de CNTs b) Evolution de la T_g en fonction du pourcentage en CNTs.

Sur la Figure 3-25-b, nous avons reporté l'évolution de la Tg mesurée au maximum de la tan (δ). On constate qu'elle évolue peu pour des faibles teneurs en nanotubes, inférieures à 1 wt%, ensuite elle augmente pour atteindre 71 °C à 10 wt%. L'absence d'évolution de la Tg aux faibles pourcentages de CNTs semble indiquer que les CNTs n'ont pas d'impact sur les mouvements locaux de la chaîne mais pour les pourcentages supérieurs, la présence des CNTs gêne les mouvements de la chaîne.

Au-dessus de la température de fusion, tous les composites s'écoulent sauf les échantillons avec 10 et 12 wt% qui ont toujours un module supérieur à 1 MPa. Cette absence d'écoulement indique que les CNTs forment à cette concentration un réseau percolé suffisant pour éviter l'écoulement.

3.6 Principales conclusions du Chapitre 3

Les nanotubes de carbone ont été dispersés par voie fondu dans du polyamide-6. La quantification de l'état de dispersion à l'échelle micrométrique par microscopie optique et la mesure de la longueur des CNTs par MEB ont permis d'optimiser les paramètres de mélangeage. L'augmentation de l'énergie de mélangeage permet de diminuer le pourcentage d'agrégats mais entraîne aussi une diminution de la longueur des CNTs. Les conditions de mélangeage sont donc fixées de manière à ce que le pourcentage surfacique d'agrégats soit inférieur à une limite fixée à 0.1 %.

Les nanotubes de carbone sont des agents de nucléation forts du PA-6 et modifient sa cristallisation. En présence de CNTs, le PA-6 cristallise uniquement en phase α et son taux de cristallinité est d'autant plus modifié que la vitesse de refroidissement est rapide. La périodicité des lamelles cristallines et la structure de la maille cristalline ne sont pas modifiées par la présence des CNTs mais la morphologie cristalline l'est. En effet, le pic de cristallisation se dédouble, et l'on associe le pic à haute température à la cristallisation de lamelles trans-cristallines perpendiculaires aux CNTs tandis que le pic à plus basse température est associé à la croissance des lamelles cristallines dans la matrice. L'existence des lamelles trans-cristallines est attribuée à un accord entre les paramètres de maille du cristal de PA-6 et des feuillets de graphène. Cette cristallisation confinée en présence de CNTs empêche la formation de sphérolite.

L'incorporation de CNTs bien dispersés permet d'améliorer le module et la contrainte au seuil. Une diminution de l'allongement à la rupture est observée, principalement en présence d'agrégats. Le module augmente rapidement pour des pourcentages de CNTs inférieurs à 1.5 wt% puis avec une pente moins importante pour les pourcentages supérieurs, ce point est probablement lié à la cristallisation spécifique du PA-6 sur les nanotubes.

Références

- ¹ Wang S, Liang Z, Wang B, Zhang C. Nanotechnology 2006; 17: 637-639.
- ² Sano M, Kamino A, Okamura J, Shinkai S. Science 2001 ; 293 : 12991301.
- ³ Yudasaka M, Zhang M, Jabs C, Iijima S. Applied Physics A 2000 ; 71 : 449-451.
- ⁴ Kukovecz A, Kanyò T, Konya Z, Kiricsi I. Carbon 2005; 43: 994-1000.
- ⁵ Badaire S, Poulin P, Maugey M, Zakri C. Langmuir 2004; 20: 10367-10370.
- ⁶ Xia H, Wang Q, Guihua Q. Chemistry of Materials 2003; 15: 3879-3886.
- ⁷ Andrews R, Jacques D, Minot M, Rantell T. Macromolecular Materials Engineering 2002; 287: 395-403.
- ⁸ Cox RG, Zia IYZ, Mason SG. Journal of Colloid and Interface Science 1968; 27: 7-18.
- ⁹ Wu S. Polymer Engineering and Science 1987; 27: 335-343.
- ¹⁰ Fornes TD, Paul DR. Polymer 2003; 44: 3945-3961.
- ¹¹ Phang IY, Ma J, Shen L, Liu T, Zhang WD. Polymer International 2006; 55: 71-79.
- ¹² Li J, Fang Z, Tong L, Gu A, Liu F. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2006; 44: 1499-1512.
- ¹³ Fetters LJ, Lhose DJ, Ritcher D, Witten TA, Zirkel A. Macromolecules 1994; 27: 4369-4647.
- ¹⁴ Mark JM. Physical Properties of Polymer Handbook. Springer, 2007.
- ¹⁵ Wu TM, Chen EC. Polymer Engineering And Science 2002; 42: 1141-1149.
- ¹⁶ Liu X, Wu Q. Polymer 2002; 43: 1933-1936.
- ¹⁷ Campoy I, Gómez MA, Marco C. Polymer 1998; 39: 6279-6288.
- ¹⁸ Koham MI. Nylon Plastics Handbook, hanser Publishers, 1995.
- ¹⁹ Li J, Fang Z, Tong L, Gu A, Liu F. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2006; 44: 1499-1512.
- ²⁰ Haeggenmuller R, Fischer JE, Winey KI. Macromolecules 2006; 39: 2964-2971.
- ²¹ Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam YM, Shaffer MSP. Journal of Macromolecular Science: Part B: Physics 2003; 42: 479-488.
- ²² Bhattacharyya AR, Sreekumar Tv, Liu T, Kumar S, Ericson LM, Hauge RH, Smalley RE. Polymer 2003; 44: 2373-2377.
- ²³ Pegel S, Pötscke P, Petzold G, Alig I, Dukin SM, Lellinger D. Polymer 2008; 49: 974-984.
- ²⁴ Shi HF, Zhao Y, Dong X, He CC, Wang DJ, Xu DF. Polymer International 2004; 53: 1672-1676.
- ²⁵ Sano M, Sasaki DY, Kunitake T. Science 1992; 258: 441-443.
- ²⁶ Bhattacharyya AR, Bose S, Kulkami AR, Pötschke P, Häubler L, Fischer D, Jehinchen D. Journal of Applied Polymer Science 2007; 106: 345-353.
- ²⁷ Sandler JK, Pegel S, Cadek M, Gojny F, Van Es M, Lohmar J, Blau WJ, Schulte K, Windle AH, Shaffer MSP. Polymer 2004; 45: 2001-2015.
- ²⁸ Salvat JP, Kulik AJ, Bonard JM, Briggs GAD, Stockli T, Meteiner K. Advanced Materials 1999; 11: 161-165.
- ²⁹ Yu M, Lourie O, Dyer MJ, Kelly TF, Ruoff RS. Science 2000; 287: 637-670.
- ³⁰ Haplin JC, Kardos JL. Journal of Applied Physics 1972 ; 43 : 2235-2241.
- ³¹ Bessell TJ, Hull D, Shortall JB. Journal of Materials Science 1975; 10: 1127-1136.

Chapitre 4 : Evolution de la conductivité dans les composites PMMA/CNTs et PA-6/CNTs

4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons optimisé la dispersion du composite PA-6/CNTs par voie fondu et étudié la cristallisation du PA-6 et les propriétés mécaniques en présence de CNTs. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux propriétés électriques de ces composites et aussi à celles de composites à base de PMMA.

Dans un premier temps, l'effet d'un traitement thermique sur des composites de teneurs variables en nanotubes est étudié. Une amélioration significative de la conductivité est observée. Dans le but de mieux comprendre cet effet, l'évolution de la conductivité au cours d'un traitement isotherme est analysée, principalement sur des composites de PMMA/CNTs pour différents pourcentages de CNTs et différentes températures.

Ensuite, l'évolution du seuil de conductivité selon certains paramètres de mise en forme (la température et la vitesse d'extrusion) est décrite. A chaque fois, l'orientation des CNTs, leur longueur et leur état de dispersion sont quantifiés.

Enfin, l'influence de la nature de la matrice (masse molaire et cristallinité) sur la conductivité est étudiée.

4.2 Evolution de la conductivité avec la température

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, l'introduction de charges conductrices dans un polymère isolant permet, lorsque ces particules percolent, de rendre le polymère conducteur. Une dispersion des CNTs parfaitement homogène est recherchée pour optimiser les propriétés mécaniques, mais pour établir la conductivité dans le matériau, l'existence de contacts entre les CNTs est nécessaire.

L'évolution typique de la conductivité avec la teneur massique en nanotubes est représentée sur la Figure 4-1. Pour des faibles concentrations en nanotubes, le système est isolant, la conductivité mesurée est très faible, typiquement de l'ordre de 10^{-9} S/m. Pour des teneurs plus importantes en nanotubes, la conductivité augmente de plusieurs décades, typiquement jusqu'à 10^{-4} S/m pour le PA-6 (Figure 4-1-a) ou 10^{-1} S/m pour le PMMA (Figure 4-1-b). Le niveau de conductivité atteint dépend de la matrice polymère.

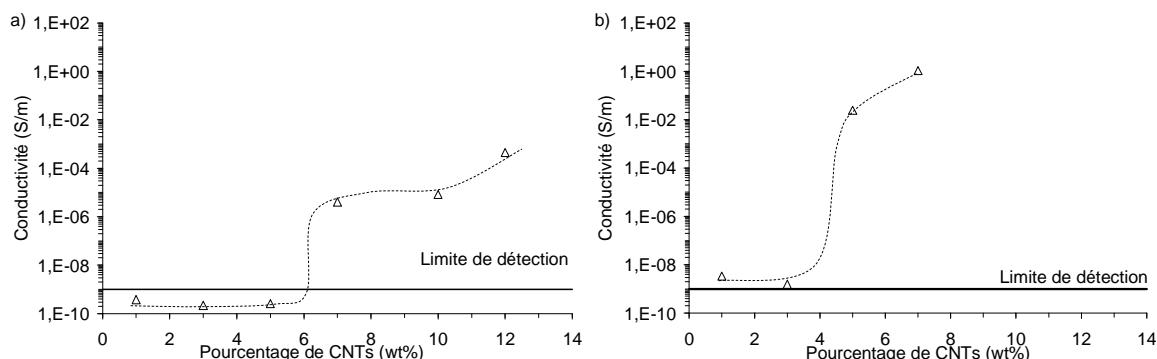


Figure 4-1 : Conductivité pour les composite
a) PA-6/CNTs (PA6¹⁵-NTp-200)
b) PMMA/CNTs (PMMA⁴⁹-NTp-200)

Si on maintient l'échantillon à haute température 1 minute, alors la courbe de conductivité est décalée et présente un seuil de conductivité plus faible (Figure 4-2-a). Dans ce cas, l'état de dispersion des nanotubes est le même, c'est juste l'action de la température qui a modifié le nombre de contacts nanotubes/nanotubes. De même, si on augmente la température d'extrusion, alors le seuil de conductivité est diminué, Figure 4-2-b.

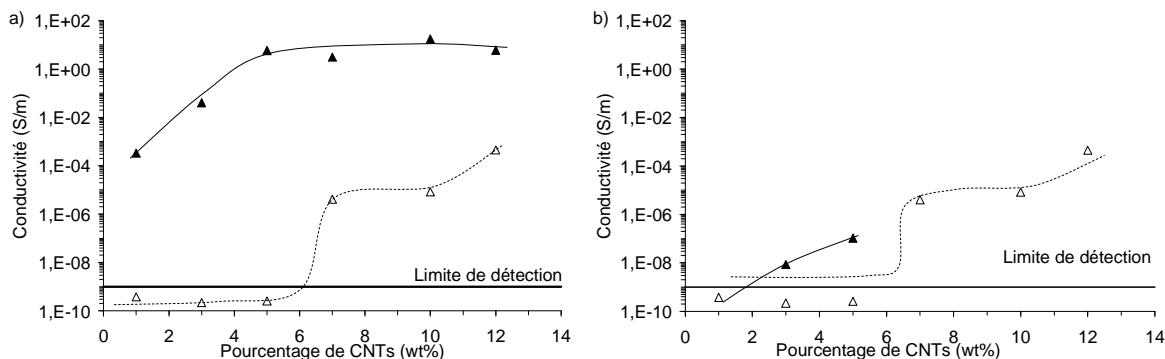


Figure 4-2 : Conductivité pour le composite PA-6/CNTs (PA6¹⁵-NTp-200)

- a) deux températures de mise en forme différentes après 1 min à 250 °C (\triangle), et après 1 min à 300 °C (\blacktriangle),
- b) deux températures d'extrusion différentes 250 °C (\triangle), 300 °C (\blacktriangle).

L'évolution de ces courbes nous montre que le seuil de conductivité et le niveau de conductivité atteint dépend de nombreux paramètres : la nature de la matrice, les conditions de mise en forme et de conditionnement de l'échantillon.

Les mêmes effets sont observés sur des composites de PMMA/CNTs. Pour diverses raisons, telles que la nature amorphe de la matrice et une faible évolution de la conductivité du PMMA avec la température, nous avons choisi de réaliser l'étude précédente sur les composites PMMA/CNTs, un parallèle avec les composites PA-6/CNTs sera réalisé en fin de chapitre.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la formation des contacts nanotubes/nanotubes nécessaires à l'établissement de la conductivité dans le matériau. Dans un premier temps, l'effet d'un traitement thermique sur le composite est étudié. Puis, l'évolution de la conductivité au cours d'un traitement isotherme est analysée. Ces expériences sont inspirées d'une étude réalisée sur des composites de noir de carbone et sur le modèle thermodynamique de la percolation développé par Sumita.^{1,2,3,4}

4.2.1 Evolution de la conductivité dans le PMMA

Le composite PMMA⁴⁹-NT est préparé par dispersion directe à l'extrudeuse à 190 °C. La mesure de conductivité, présentée Figure 3, est réalisée en volume, sur un jonc initialement pressé à 190°C pendant une minute, le seuil de conductivité se situe vers 3-4 wt%. Après un traitement thermique d'une minute à une température plus élevée, 250 °C, le seuil de conductivité du composite se situe en dessous de 1 wt%.

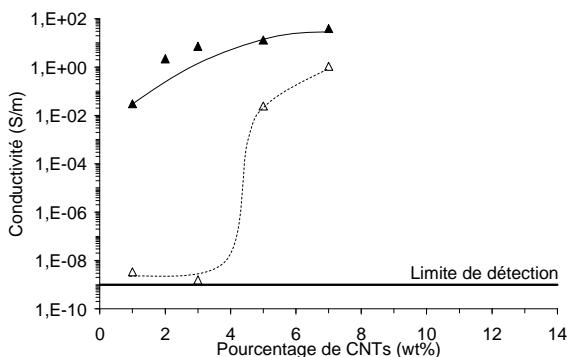


Figure 4-3 : Conductivité pour le composite PMMA/CNTs (PMMA⁴⁹-NTp-200) à deux températures de mise en forme différentes 190 °C (△), 250 °C (▲).

La conductivité mesurée et le seuil de conductivité dépendent de la température de mise en forme. Une augmentation de la température de mise en forme permet d'améliorer la conductivité des composites. Cette amélioration de la conductivité est associée à une évolution du nombre de contact nanotubes/nanotubes, la création des contacts serait favorisée par le traitement thermique à haute température.

4.2.2 Montage et système choisi

Pour mettre plus précisément en évidence l'influence de la température sur la conductivité, des mesures de conductivité isotherme en fonction du temps ont été réalisées sur des composites de PMMA⁴⁹-NT préparés par dispersion directe. Afin d'obtenir des mesures reproductibles et de s'affranchir de l'orientation possible des CNTs en sortie d'extrudeuse et de l'inhomogénéité de la dispersion dans le PMMA, les jonscs ont été broyés avant mise en forme. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons correspondants à deux types de mises en forme différentes : une compression ou une injection. Un barreau de 13*5*1.5 mm est placé dans un moule en téflon. Deux fils de platine séparés de 8 mm sont posés en surface de l'échantillon. L'ensemble est placé dans une platine chauffante entre une feuille de papier siliconée et une plaque en téflon pour éviter tout contact avec la platine. Les fils de platine sont reliés au générateur. (Figure 4-4) La mesure de conductivité réalisée avec ce montage au cours de traitement est donc une mesure de conductivité surfacique en Siemens (S) avec une limite de détection de 10⁻¹³ S.

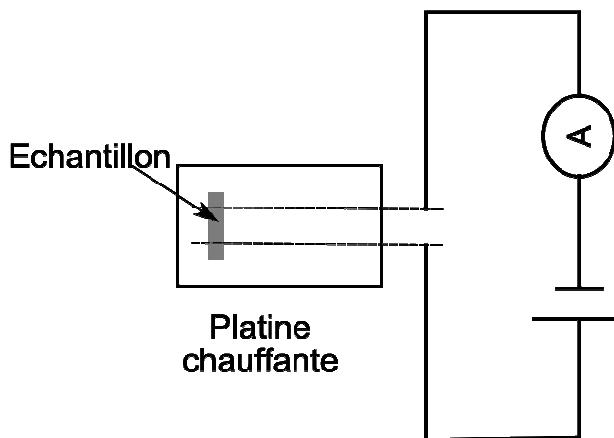
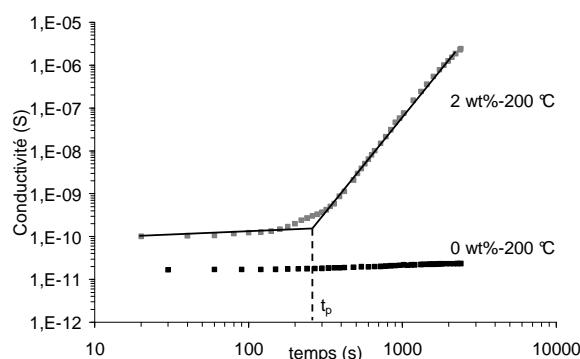


Figure 4-4 : Schéma du montage des mesures de conductivité en température.

4.2.3 Evolution isotherme

La courbe d'évolution de la conductivité isotherme en fonction du temps d'un composite à 2 wt% est comparée à celle du polymère pur sur la Figure 4-5. Pour le polymère pur la conductivité, à 200 °C, évolue sur moins d'une décade avec le temps, de $1.7 \cdot 10^{-11}$ à $2.3 \cdot 10^{-11}$ S. Pour le composite à 2 wt%, toujours à 200°C, on distingue deux domaines caractéristiques. Tout d'abord, la conductivité évolue peu en fonction du temps, elle varie de moins d'une décennie ; puis, après 250 s, elle augmente avec une loi de puissance, de coefficient 3. On définit « t_p » le temps caractéristique correspondant au changement de comportement.

Cette augmentation de la conductivité correspond à une évolution permanente dans l'échantillon. En effet, une mesure de la conductivité en volume, réalisée à température ambiante, sur le composite PMMA⁴⁹-2NT, conduit avant l'essai à une valeur de $8 \cdot 10^{-10}$ S/m, alors que la même mesure réalisée après l'essai fournit une valeur de $2 \cdot 10^{-3}$ S/m.



Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons caractérisé l'échantillon avant et après le traitement thermique, en microscopie optique pour rendre compte des modifications à l'échelle microscopique et en microscopie électronique pour rendre compte de l'orientation des CNTs et des réarrangements possibles à l'échelle de la centaine de nanomètres.

En optique, le pourcentage d'agrégats reste similaire avant et après chauffage donc il n'y a pas de réagrégation à l'échelle micrométrique. (Tableau 4-1) Aucune différence dans la répartition des CNTs ne peut être observée à cette échelle.

Au TEM, l'échantillon injecté est observé avant et après chauffage dans deux directions, parallèlement et perpendiculairement à la direction d'injection. Si les CNTs sont orientés par l'injection, alors la longueur des nanotubes observés dans le plan de l'injection doit être plus grande que la longueur des nanotubes observés dans le plan perpendiculaire à l'injection.⁵ (Figure 4-6) Pour un échantillon isotrope, les longueurs mesurées dans ces deux plans seront similaires. Ici, pour l'échantillon injecté/non chauffé, la longueur mesurée, moyennée sur 100 CNTs est de 230 nm dans le plan parallèle à la direction d'injection et de 200 nm dans le plan perpendiculaire. (Tableau 4-1) L'écart-type de la mesure étant de 100 nm, on peut considérer que l'échantillon n'est pas orienté par l'injection. De plus ce résultat est cohérent avec les observations directes des images TEM.

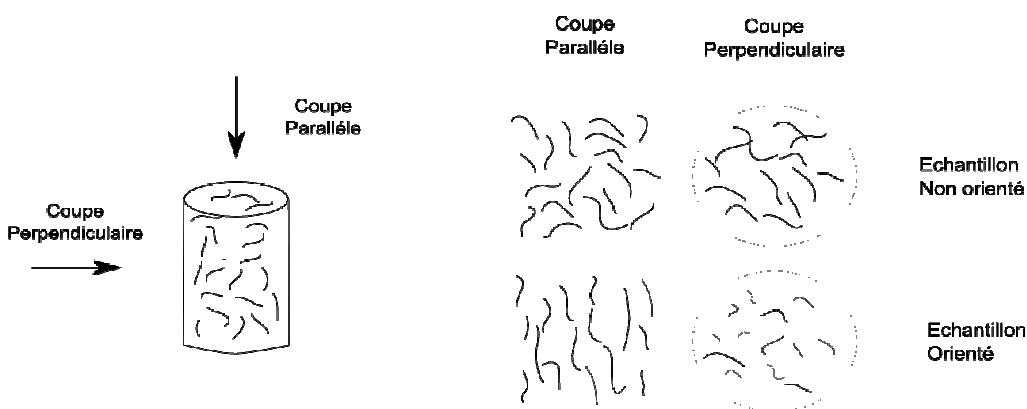


Figure 4-6 : Schéma des plans de coupe au TEM dans le cas d'un échantillon orienté et non orienté coupé dans le sens parallèle et perpendiculaire à la direction d'injection.

Après chauffage, la longueur des CNTs est encore de 200 nm dans la direction perpendiculaire et de 230 nm dans la direction parallèle. (Tableau 4-1) Une mesure de la longueur des CNTs dans les deux directions ne montre pas de variation de l'orientation après un traitement thermique de l'échantillon. Au cours du traitement thermique, les CNTs ne se sont pas réorientés, donc un changement d'orientation des CNTs n'est pas le facteur qui conduit à l'augmentation de la conductivité.

PMMA ⁴⁹ -2NT-200	Pressé/Non chauffé	Pressé/Chauffé	Injecté/Non chauffé	Injecté/Chauffé
S _{CNTs} (%)	0.5	0.4	0.4	0.5
L _{//} (nm) (TEM)	200 ±70	200 ±90	230 ±110	230 ±100
L _⊥ (nm) (TEM)			200 ±70	200 ±80

Tableau 4-1 : Pourcentage d'agrégats (S_{CNTs}) et longueur des CNTs dans la direction parallèle (L_{//}) et perpendiculaire (L_⊥) pour le composite PMMA⁴⁹-2NT-200.

Les quelques observations TEM réalisées ne semblent pas montrer de variation de l'état d'agrégation entre l'échantillon chauffé et l'échantillon non chauffé. (Figure 4-7) On remarque la présence de petits d'agrégats sur les deux échantillons, en effet la dispersion est inhomogène dans le PMMA même après une dispersion à la vitesse de rotation maximale des vis, comme le montre le pourcentage d'agrégats de 0.4 % mesuré en microscopie optique (Tableau 4-1).

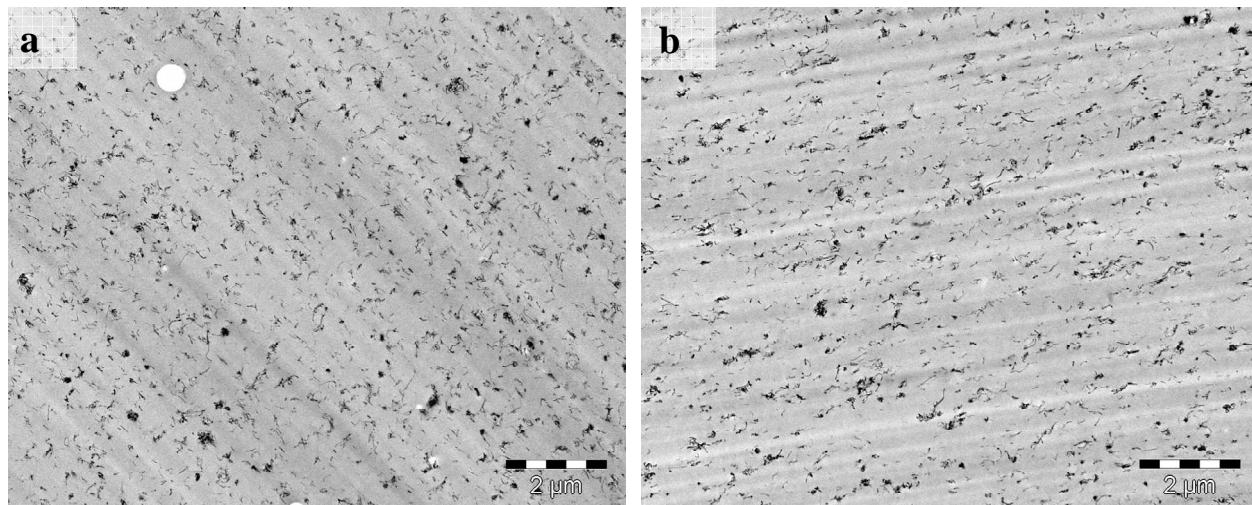


Figure 4-7 : Images TEM du composite PMMA⁴⁹-2NT-200 en coupe perpendiculaire a) Non chauffé b) Chauffé à 200°C. (Pas de marquage)

L'évolution de la conductivité avec la température ne semble pas être liée à une modification de l'orientation ou à une réaggrégation visible à l'échelle des microscopies optique et électronique à transmission. L'évolution de la conductivité est certainement due à une formation de contact local entre les CNTs à l'échelle de la dizaine de nanomètres.

En utilisant le coefficient de diffusion translationnelle pour une fibre rigide en solution⁶

$$D_t \approx \frac{k_B T}{2\pi\eta_o L}$$

où η_o est la viscosité de la matrice, L la longueur du CNT et T la température, on peut estimer la distance parcourue par un nanotube pendant 250 s, le temps nécessaire pour former les contacts à 200 °C, d'après la Figure 4-5. On obtient une distance de 25 nm. Ces ordres de grandeur, durée et distance, sont cohérents avec nos observations.

4.2.4 Evolution à différentes températures

Avant d'étudier l'évolution de la conductivité dans le temps à différentes températures, la conductivité ($\sigma_{t=0s}$) à l'instant initial est reportée pour des températures comprises entre 150 et 220 °C pour le polymère pur et le composite à 2 wt%. (Figure 4-8-a) La conductivité initiale ($\sigma_{t=0s}$) augmente avec la température pour les deux matériaux. Entre 150 et 220 °C, $\sigma_{t=0s}$ augmente de 2 décades pour le PMMA pur et de 2 décades et demie pour le composite à 2 wt% de CNTs. (Figure 4-8-a) En effet en augmentant la température, la conduction ionique de la matrice pure augmente.⁷ Aux faibles températures, la conductivité est similaire pour les deux échantillons à 0 et 2 wt%. Lorsque la température augmente, la conductivité du composite augmente plus rapidement, peut-être parce que la quantité de charge « électrique » introduite est plus importante en présence des CNTs. Sur la plage de température considérée, la conductivité de la matrice évolue sur deux décades et reste inférieure à 10^{-10} S/m donc un changement de conductivité plus important pourra être par la suite attribué à la percolation des CNTs.

Sur la Figure 4-8-b, nous avons reporté l'évolution de la conductivité dans le temps et à différentes températures pour le composite à 2 wt%. On constate que pour chaque température, la forme des courbes reste identique. Les courbes se décalent vers des temps plus grands lorsque la température diminue. Les courbes sur la Figure 4-8-b sont en représentation log-log pour mieux rendre compte de l'évolution du temps « t_p » qui diminue lorsque la température augmente. De plus, la conductivité pour des temps supérieurs à t_p évolue en fonction du temps avec la même loi de puissance, indépendamment de la température.

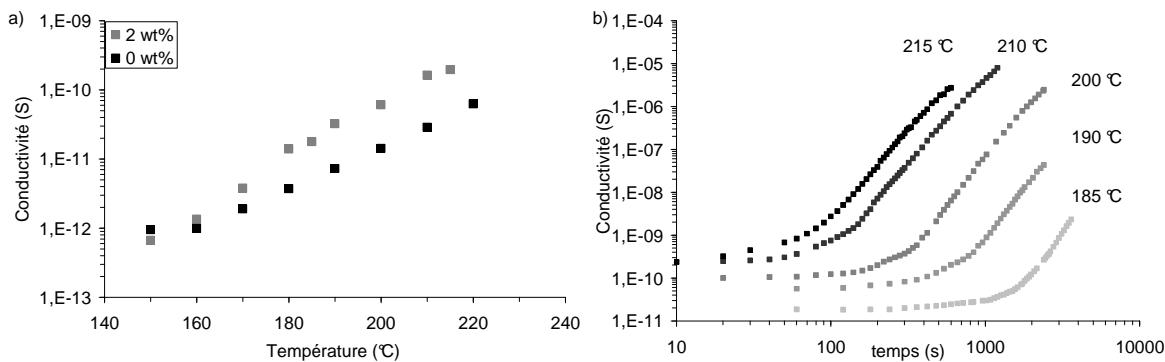


Figure 4-8 : Mesures de la conductivité à différentes températures a) conductivité aux temps courts $\sigma_{t=0}s$ en fonction de la température pour les composés PMMA⁴⁹-ONT et PMMA⁴⁹-2NT
b) évolution de la conductivité avec le temps, pour différentes températures pour le composite PMMA⁴⁹-2NT.

Pour $t < \ll t_p$, l'évolution de la conductivité est due à la variation de la conductivité ionique en température du PMMA et des CNTs. A partir de « t_p », l'évolution de la conductivité est due à la formation de contacts entre CNTs qui percolent et dont la conductivité devient prédominante par rapport à celle du PMMA.

4.2.5 Evolution avec le pourcentage de CNTs

Des mesures équivalentes ont été réalisées pour différents pourcentages de CNTs. La forme des courbes reste inchangée lorsque le pourcentage en CNTs varie avec deux régimes distincts séparés par un temps caractéristique. A une température donnée, le temps caractéristique « t_p » diminue quand le pourcentage de CNTs augmente. (Figure 4-9)

On peut considérer que pour une teneur en nanotubes donnée, et un état de dispersion donnée, ces courbes décrivent la formation progressive des contacts entre nanotubes conduisant à l'établissement de la conductivité. Un réseau géométrique de nanotubes est réalisé au cours de la dispersion initiale, avec une quantité de contacts préexistants inférieure au nombre conduisant à l'établissement d'une conductivité. Au cours du traitement thermique, le départ du polymère confiné entre des nanotubes voisins et la création de contacts nanotubes/nanotubes doit permettre l'augmentation de la conductivité. Quand la teneur en nanotubes augmente, le nombre de contacts créés pour établir la conductivité et la distance inter-CNTs est de plus en plus faible, donc le temps « t_p » nécessaire diminue.

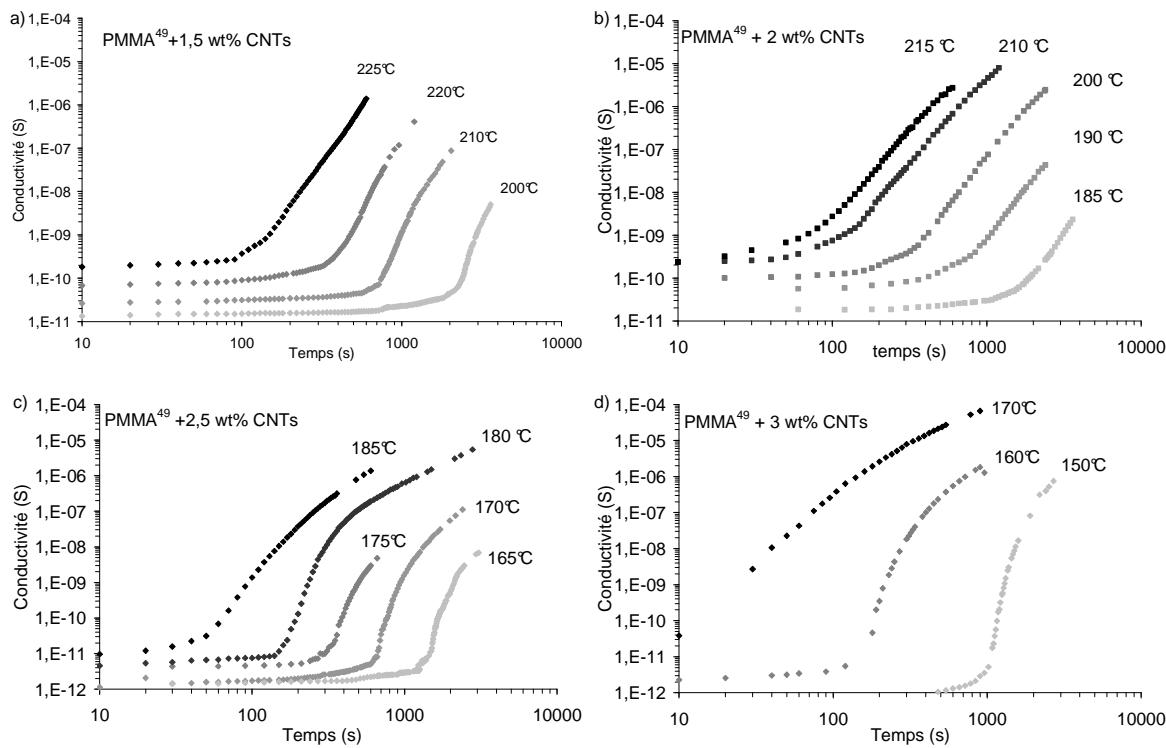


Figure 4-9 : Evolution de la conductivité isotherme avec le temps pour le composé PMMA⁴⁹-NT-200 à différentes températures et à différentes concentrations en CNTs a) 1.5 wt%, b) 2 wt%, c) 2.5 wt%, d) 3 wt%.

4.2.6 Evolution avec le type de mise en forme

Pour le composé PMMA⁴⁹-2NT-200, des échantillons pressés ont été mesurés aux mêmes températures que pour les composés injectés. L'évolution est la même pour les composés pressés que pour les composés injectés. (Figure 4-10) De plus, le temps caractéristique « t_p » ne semble pas varier avec la mode de préparation de l'échantillon. Ceci est cohérent avec nos observations microscopiques qui montraient l'absence d'orientation des CNTs dans les éprouvettes injectées et pressées. Dans le cas d'un échantillon orienté, une variation du temps « t_p » peut être attendue si on suppose que la distance entre les CNTs n'est pas la même dans un composé orienté et un composite isotrope.

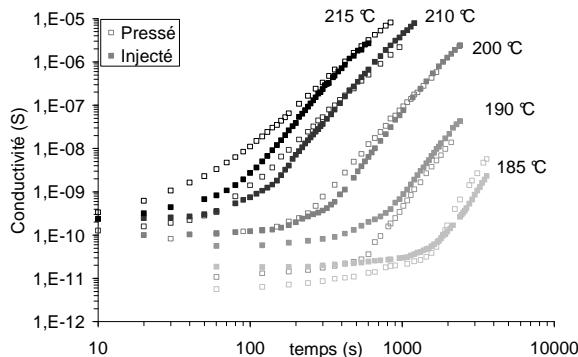


Figure 4-10 : Mesures de la conductivité, à différentes températures, dans le temps pour le composé PMMA⁴⁹-2NT-200 pressé et injecté.

4.2.7 Evolution de « t_p »

Le temps caractéristique « t_p » est déterminé pour chaque concentration de CNTs et à chaque température. Son évolution en fonction de l'inverse de la température est représentée Figure 4-11. On constate que le temps « t_p » pour un pourcentage donné suit une loi d'Arrhenius avec la température, quelque soit le type de mise en forme.

$$t_p = A * e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

L'énergie d'activation E_a est de 190 kJ/mol pour 2 wt% de CNTs. (Figure 4-11) L'énergie d'activation semble augmenter légèrement avec le pourcentage de nanotubes, elle vaut 260 kJ/mol pour 2.5 wt% et 400 kJ/mol pour 3 wt%. Aux pourcentages de CNTs inférieurs ou égaux à 2 wt%, elle est peu différente de l'énergie d'activation de la viscosité à cisaillement nul du PMMA qui vaut 180 kJ/mol.¹

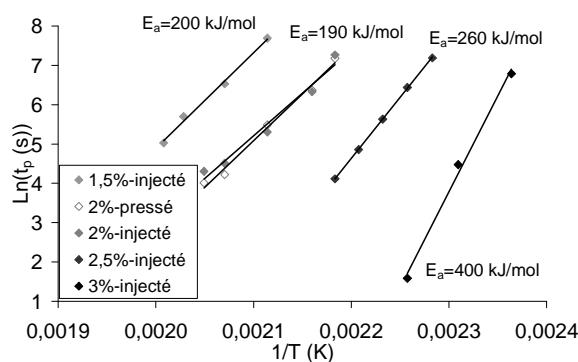


Figure 4-11 : Evolution du temps caractéristique « t_p » en fonction de la température pour les composés PMMA⁴⁹-NT à différentes concentrations.

Sumita *et al.*^{1,2,3,4} ont observé un comportement similaire, la présence d'un temps caractéristique qu'ils nomment « temps dynamique de percolation » dans des composés à base de noir de carbone ou de fibre de carbone dans différents polymères. Dans leur description, le processus d'agrégation entre deux particules est attribué au départ du polymère d'entre les particules. La mobilité du noir de carbone reflète alors la mobilité de la couche de polymère autour des charges minérales. L'état de contrainte et de déformation dans le fondu de polymère est suffisamment faible pour que le mouvement de la couche de polymère entre les particules puisse être considéré comme à cisaillement nul, ceci permet de relier l'énergie d'activation du temps de percolation à l'énergie d'activation de la viscosité à cisaillement nul. Avec les CNTs, Pötschke *et al.*^{8,9,10} observent la récupération de la conductivité après un cisaillement avec un recuit dans des composites de polycarbonate/CNTs. L'évolution de la conductivité est modélisée par la théorie de la percolation électrique et une cinétique d'agrégation des agrégats de nanotubes.

Dans nos composites de PMMA/CNTs, le temps caractéristique observé peut aussi être relié, pour des pourcentages faible en CNTs, à l'énergie d'activation de la viscosité à cisaillement nul indiquant ainsi que l'augmentation de la conductivité est liée au mouvement de la couche de polymère entre les CNTs, nécessaire à la formation des contacts. L'augmentation de l'énergie d'activation quand la teneur en nanotubes augmente mériterait d'être confirmée, en effet à 3 wt% un grand nombre de contacts est déjà formé et la préparation des échantillons induit une incertitude importante sur ce temps « t_p ». Dans la littérature, une augmentation de l'énergie d'activation a été observée pour des charges minérales de tensions de surface différentes.² Lorsque l'interaction entre les charges minérales et le polymère augmente, l'énergie d'activation augmente.

4.2.8 Mesure dans le PA-6

Dans le PA-6, des essais similaires ont été réalisés mais ils n'ont pas été concluants. En effet, en l'absence de nanotubes, la conductivité du PA6¹⁵ évolue avec la température de manière beaucoup plus importante que celle du PMMA⁴⁹, comme on peut le voir sur la Figure 4-12, en comparant la conductivité à 40 °C et à 150 °C des deux échantillons. La conductivité du PA6¹⁵, pour une même température supérieure à 140 °C, est plus importante que celle du PMMA⁴⁹ de 3 décades. (Figure 4-12) La conductivité du PA-6 contrairement à celle du PMMA n'est pas négligeable devant celle des CNTs.

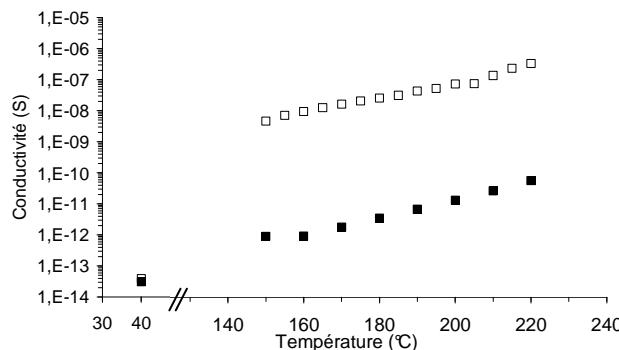


Figure 4-12 : Evolution de la conductivité avec la température pour le PMMA⁴⁹ (■) et le PA6¹⁵ (□).

Nous présentons sur la Figure 4-13 l'évolution de la conductivité, mesurée à 1 Hz, en fonction de la température et du temps pour un composite à 3 wt%. Elle augmente de cinq décades avec la température jusqu'à 200 °C, puis on observe un saut de conductivité au voisinage de la température de fusion. Cet effet, associé à la cristallinité de la matrice a déjà été observé par Alig *et al.*⁷ au cours de la fusion du poly (éthylène glycol). Ils observent une augmentation de 2 décades et demie de la conductivité à la fusion et la diminution correspondante à la cristallisation. En effet, les conductivités au sein du cristal et de l'amorphe sont très différentes. Le cristal peut être considéré comme un isolant et l'amorphe comme un conducteur. Donc au cours de la cristallisation ou de la fusion, la quantité de phase amorphe conductrice diminue ou augmente, respectivement. L'évolution de la conductivité avec la température est une hystérésis qui revient à sa valeur initiale.

Dans notre cas, avec la présence de charges minérales, lorsque l'échantillon est refroidi, la conductivité diminue mais elle ne revient pas à la même valeur (Figure 4-13). Cette évolution de conductivité à température ambiante est due à la présence des charges minérales qui ont percolées. La conductivité à température ambiante va dépendre du temps resté à 280 °C. Pour 5 ou 120 minutes à 280 °C, la conductivité à température ambiante augmente avec la durée du palier à haute température. Mais à haute température, au cours des 120 minutes du palier, aucune évolution significative de la conductivité n'a été observée. Donc la résistivité mesurée à haute température ne rend pas compte de la résistivité mesurée à température ambiante.

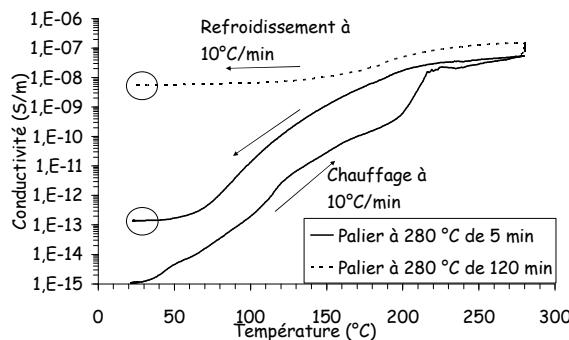


Figure 4-13 : Evolution de la conductivité pour un composite PA6¹⁵-3NT-200 en fonction de la température pour différents paliers à 280 °C.

Pour rendre compte de l'évolution isotherme de la résistivité dans le temps, il est donc nécessaire de refroidir l'échantillon à température ambiante au cours de la mesure. Ainsi, l'échantillon est refroidi et chauffé plusieurs fois pour avoir l'évolution isotherme de la conductivité. Ce protocole pose plusieurs problèmes : l'échantillon reste longtemps à haute température où le PA-6 se dégrade rapidement, provoquant une modification de sa viscosité. Le temps « t_p » qui dépend fortement de la viscosité peut donc varier, de plus le temps nécessaire pour revenir à température ambiante induit des incertitudes importantes sur l'établissement de « t_p ».

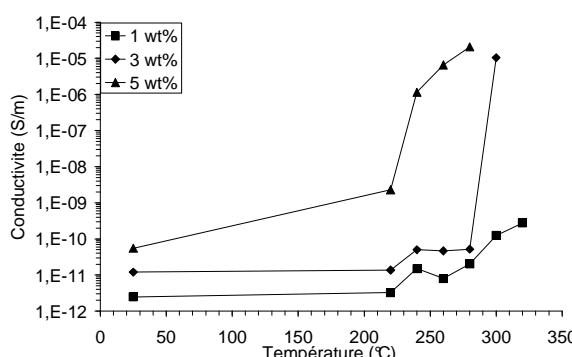


Figure 4-14 : Evolution de la conductivité dans les composites PA6¹⁵-NTp-200 à différents pourcentages en fonction de la température après un maintien de 40 min à cette température.

Des mesures ont tout de même été réalisées sur des pastilles injectées à 1, 3 et 5 wt%. La conductivité mesurée à température ambiante est tracée pour les différents pourcentages de CNTs en fonction de la température pour une durée de palier donnée. (Figure 4-14) La température nécessaire pour avoir une transition de conductivité diminue lorsque le pourcentage de CNTs augmente. Elle diminue de 280 à 220 °C lorsque le pourcentage de CNTs augmente de 3 à 5 wt%. (Figure 4-14) L'évolution de la conductivité au cours du temps

pour différentes températures est reportée Figure 4-15-a-b. La conductivité augmente avec le temps à une température donnée. L'évolution est d'autant plus rapide que la teneur en nanotubes est importante. (Figure 4-15-a-b)

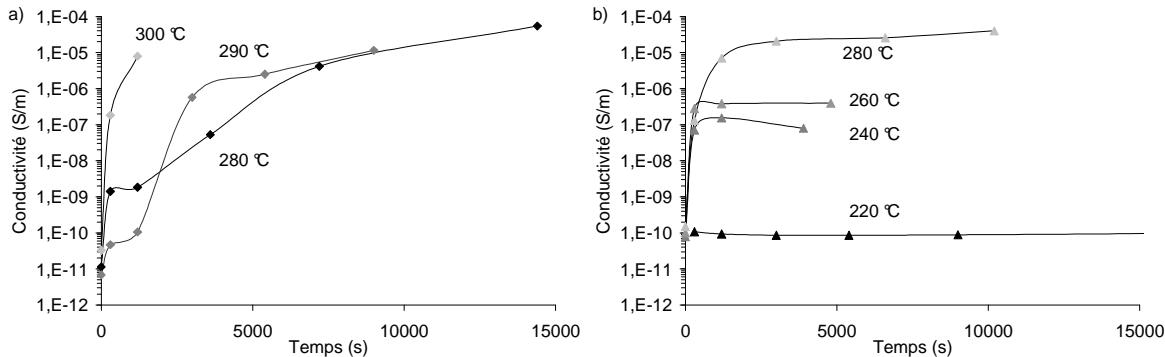


Figure 4-15 : Evolution de la conductivité dans les composites PA6¹⁵-NTp-200 a) 3 wt%, b) 5 wt% en fonction du temps à différentes températures.

Malgré des résultats moins évidents, car le protocole expérimental est plus compliqué, la conductivité dans le PA-6 semble évoluer, pour un pourcentage donné en CNTs en fonction de la température et du temps, comme dans le cas du PMMA⁴⁹. Les évolutions sont d'autant plus rapides que le pourcentage de CNTs est grand et la température de mesure élevée.

4.3 Evolution de la conductivité avec les conditions d'extrusion

L'influence des conditions d'extrusion telles que la vitesse de cisaillement et la température sur le seuil de conductivité sont étudiées. Nous avons quantifié l'impact des conditions d'extrusion sur : la longueur des CNTs, leur orientation et l'état de dispersion, afin de comprendre l'influence de ces paramètres sur le seuil de conductivité. Dans cette partie, les mesures de conductivité ont toutes été réalisées en volume sur des films pressés.

4.3.1 Evolution de la conductivité avec la vitesse de cisaillement

Des composites de PA6¹⁵-NT ont été préparés par dispersion directe à deux vitesses de cisaillement différentes 100 et 200 rpm. L'échantillon à 100 rpm a été réalisé à partir d'un mélange de granulés et celui à 200 rpm à partir d'un mélange de poudres. Les mesures de conductivité sur ces différents échantillons montrent une différence de seuil de conductivité. Dans le cas de l'échantillon extrudé à 200 rpm, le seuil de conductivité est voisin de 6 wt%.

Pour les composites extrudés à 100 rpm le seuil se situe vers 5 wt%. (Figure 4-16) La conductivité à 5 wt% sur l'échantillon à 100 rpm est peu reproductible probablement parce que cette concentration se situe au seuil.

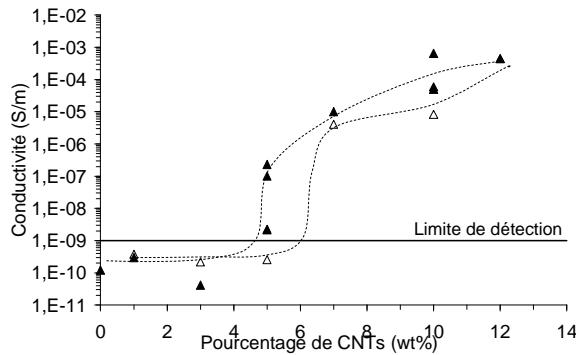


Figure 4-16 : Conductivité pour les composites PA6¹⁵-NT à différentes vitesses d'extrusion 100 rpm (▲) et 200 rpm (△) en fonction du pourcentage de CNTs.

Cette différence de conductivité avec la vitesse de cisaillement peut s'expliquer par la différence de longueur des CNTs. La longueur des CNTs est plus faible d'environ 100 nm pour la plus grande vitesse de cisaillement. La longueur des CNTs vaut 400 nm après une dispersion à 100 rpm, elle est de 300 nm après une dispersion à 200 rpm à partir du mélange poudres. Pour des fibres droites, sans orientation, le modèle du volume exclu prévoit un seuil de percolation de 3.5 wt% pour des nanotubes de 10 nm de diamètre et de 400 nm de long. Pour une longueur de 300 nm, le seuil prévu est de 4.4 wt%. Les évolutions du seuil de percolation observées avec la vitesse de cisaillement sont donc cohérentes avec une évolution de la longueur des CNTs. La différence de longueur des CNTs peut permettre d'expliquer la différence de conductivité, examinons maintenant les autres paramètres.

Nous avons caractérisé l'orientation dans nos échantillons par des mesures de longueur des CNTs au TEM sur des coupes parallèles et perpendiculaires à la direction du jonc. Ces observations montrent qu'aucun des deux composites n'est orienté. La longueur des CNTs est peu différente dans les deux directions, l'écart est inférieur à 30 nm pour un écart-type de 100 nm. Ces conclusions sont cohérentes avec les résultats de Pötschke *et al.*⁵ obtenus sur des composites de polycarbonate/CNTs préparés par extrusion dans une extrudeuse DACA à 260°C, 150 rpm pendant 5 min, où ils n'observent pas d'orientation des CNTs. L'orientation ne semble donc pas responsable de l'évolution des seuils de conductivité observée ici.

On remarque dans le Tableau 4-2 que la différence de longueur observée au MEB entre les deux échantillons, n'est pas confirmée par les observations TEM. Par microscopie électronique à transmission (TEM), on mesure toujours des longueurs comprises entre 200 et 250 nm. La valeur mesurée au TEM dépend de l'épaisseur de la coupe, ainsi cette grandeur absolue ne doit pas être prise en compte, seule la comparaison entre la valeur perpendiculaire et parallèle est utilisée et rend compte de l'orientation.

Produit	V (rpm)	$S_{\text{CNTs}} (\%)$	$L_{\text{CNTs}} (\text{nm})$ (MEB)	$L_{//} (\text{nm})$ (TEM)	$L_{\perp} (\text{nm})$ (TEM)
PA6 ¹⁵ -1NT-100	100	0.7	400	230 ± 130	215 ± 110
PA6 ¹⁵ -1NTp-200	200	<0.1	293	250 ± 110	220 ± 110

Tableau 4-2 : Propriétés des composites PA6¹⁵-1NT-100, PA6¹⁵-1NTp-200 (Pourcentage d'agrégats, longueur totale des CNTs et dans les deux directions).

Une autre grande différence entre ces deux échantillons se situe au niveau du pourcentage d'agrégats. A 200 rpm, la dispersion est homogène sans agrégats, à 100 rpm il reste des agrégats à l'échelle micrométrique, donc moins de nanotubes seraient finement dispersés. (Tableau 4-2)

Il est difficile de conclure sur l'influence du pourcentage d'agrégats, l'évolution observée pouvant conduire à une diminution ou à une augmentation de la conductivité. En effet, l'augmentation de la conductivité est souvent associée à une amélioration de l'état de dispersion¹¹ mais dans certains cas une dispersion moins homogène conduit à une conductivité plus élevée.^{12,13} Les états de dispersion conduisant à une amélioration de la conductivité sont des dispersions inhomogènes sur des échelles de la centaine de micromètres, comparable à un système doublement percolé (Figure 4-17-a), et non à la présence d'agrégats micrométriques comme observé dans nos échantillons. (Figure 4-17-b)

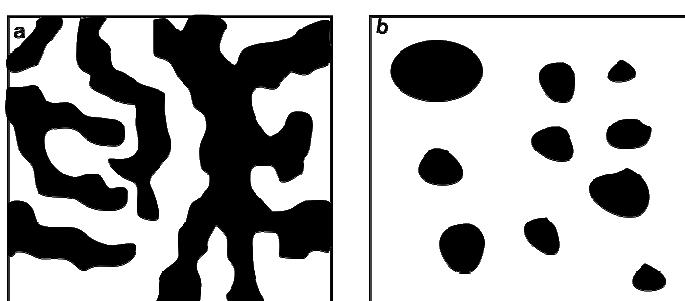


Figure 4-17 : Schéma de deux types de dispersion inhomogène a) Dispersion co-continue b) Dispersion non co-continue avec des agrégats.

De plus même à une échelle inférieure, au TEM, indépendamment des zones avec agrégats, la répartition des CNTs est homogène pour les deux vitesses de mise en forme. Les observations de l'état de dispersion en microscopie optique et électronique ne permettent pas de rendre compte de l'évolution observée du seuil de conductivité.

En conclusion, la différence de seuil de conductivité observé pour deux cisaillements différents est principalement due à la différence de longueur des CNTs qui sont plus cassés avec un cisaillement plus important et avec le mode de préparation en mélange poudre. Un autre paramètre que nous n'avons pas quantifié est la formation de contacts entre CNTs favorisée par un cisaillement lent, entraînant donc une augmentation de la conductivité.

On peut essayer de modéliser l'évolution de la conductivité en fonction de l'énergie de mélangeage. Sur la Figure 4-18, nous avons représenté une visualisation de l'état de dispersion en définissant 3 cas, le cas a) où le taux d'agrégats est important, le cas b) pour lequel le taux d'agrégats est plus faible et où il existe des contacts entre CNTs et le cas c) où les nanotubes sont parfaitement dispersés sans contact. Avec une dispersion à 200 rpm, la situation est équivalente au cas c) (Figure 4-18), les CNTs sont parfaitement dispersés mais courts et sans contact entre eux. Avec une dispersion à 100 rpm, on se situerait vers le cas b), avec une dispersion moins homogène, il reste des agrégats mais les CNTs sont plus longs et les contacts plus nombreux. Une dispersion parfaitement homogène n'est pas la situation idéale pour optimiser la conductivité. Le seuil de conductivité peut être à son minimum pour une énergie de mélangeage inférieure à celle permettant de minimiser le pourcentage d'agrégats.

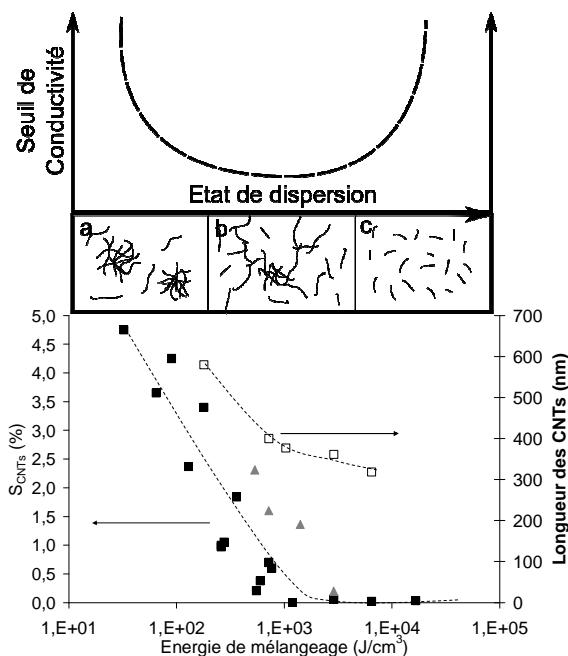


Figure 4-18 : Schéma de l'évolution du seuil de conductivité en fonction de l'état de dispersion et évolution de la longueur des CNTs et du pourcentage d'agrégats en fonction de l'énergie de mélangeage.

4.3.2 Evolution de la conductivité avec la température d'extrusion

Des composites de PMMA⁴⁹-NT et PA6¹⁵-NT ont été extrudés à deux températures d'extrusion différentes en maintenant la vitesse et la durée d'extrusion constante. Pour le PMMA⁴⁹ et pour le PA-6¹⁵, la conductivité mesurée sur des joncs pressés toujours à la même température, indépendamment de la température d'extrusion, augmente avec la température d'extrusion. (Figure 4-19) Pour le PA-6¹⁵, le seuil évolue de 6 à 3 wt% pour une augmentation de la température d'extrusion de 250 à 300 °C. (Figure 4-19-a) Dans le cas du PMMA⁴⁹, pour une augmentation de la température de 190 à 250 °C, le seuil de conductivité diminue de 4 wt% à 3 wt%. (Figure 4-19-b)

Nous avons quantifié la longueur des CNTs, l'orientation et le pourcentage d'agrégats pour les différentes températures d'extrusion afin de préciser le mécanisme qui conduit à l'évolution du seuil de conductivité.

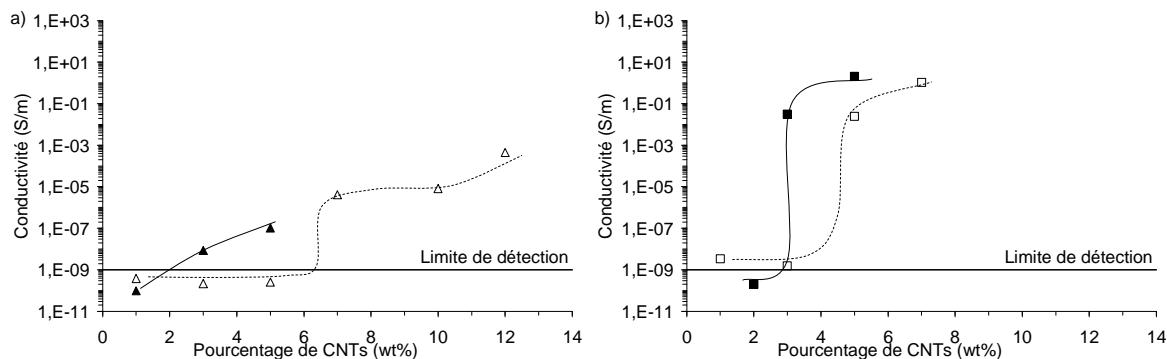


Figure 4-19 : Conductivité pour les composites :
 a) PA6¹⁵-NTp-200 extrudés à deux température différentes 250 °C (Δ) et 300 °C (\blacktriangle)
 b) PMMA⁴⁹-NTp-200 extrudés à deux températures différentes 190 °C (\square) et 250 °C (\blacksquare).

Les différentes longueurs L_{CNTs} , $L_{//}$ et L_{\perp} mesurées et présentées dans le Tableau 4-3 montrent que ni la longueur ni l'orientation des nanotubes ne peut expliquer la différence de seuil observée quand la température d'extrusion change. En effet, la longueur des CNTs ne change pas avec la température d'extrusion à 200 rpm et les échantillons ne sont pas orientés.

Produit	Température d'extrusion (°C)	S_{CNTs} (%)	L_{CNTs} (nm) (MEB)	$L_{//}$ (nm) (TEM)	L_{\perp} (nm) (TEM)
PA6 ¹⁵ -1NTp-200	250	<0.1	293	250 ± 110	220 ± 110
PA6 ¹⁵ -1NTp-200	300	<0.1		240 ± 100	220 ± 100
PMMA ⁴⁹ -1NTp-200	190	0.3	396	200 ± 110	200 ± 80
PMMA ⁴⁹ -1NTp-200	250	0.5	407	200 ± 100	180 ± 90

Tableau 4-3 : Propriétés des composites PA6¹⁵-1NTp-200, PMMA⁴⁹-1NTp-200 (S_{CNTs} , longueur des CNTs total et dans les deux directions).

Intéressons nous maintenant au pourcentage d'agrégats et à la répartition des CNTs à l'échelle nanométrique. Le pourcentage d'agrégats, comme on l'a vu précédemment, augmente avec la température d'extrusion. Dans le cas du PA-6¹⁵, quelle que soit la température d'extrusion, le pourcentage d'agrégats reste faible, inférieur à 0.1 %, la dispersion n'est pas dégradée à cette échelle. Par contre dans le cas du PMMA⁴⁹, le pourcentage d'agrégats augmente avec la température d'extrusion (Tableau 4-3), le cisaillement est moins efficace à haute température pour bien disperser. Comme discuté précédemment, l'échelle des agrégats n'est pas pertinente pour expliquer une différence de seuil de conductivité.

Si on regarde à une échelle juste inférieure à celle des agrégats, pour le PMMA⁴⁹ (Figure 4-20), la dispersion pour les deux températures de mise en œuvre est très différente. La

dispersion est homogène après une extrusion à 190 °C, tandis qu'elle est hétérogène après une extrusion à 250 °C, avec des zones sans CNTs. (Figure 4-20) Nous pouvons attribuer cette différence soit à une moins bonne dispersion, soit à une réagréation des CNTs facilitée à haute température d'extrusion. En effet, la réagréation est plus importante à température élevée car le temps de refroidissement pendant lequel la viscosité est suffisamment faible pour permettre la formation des contacts est plus grand.¹² Dans le PA6¹⁵, la dispersion est homogène aux deux températures d'extrusion.

Nous pensons qu'indépendamment des observations microscopiques, le seuil de percolation est plus faible à haute température d'extrusion, car les contacts ont le temps de se reformer entre les nanotubes au cours du refroidissement. Cet effet est plus marqué pour le PA-6, peut-être parce que l'état de dispersion « avant le refroidissement » y est meilleur que dans le PMMA où la dispersion est inhomogène.

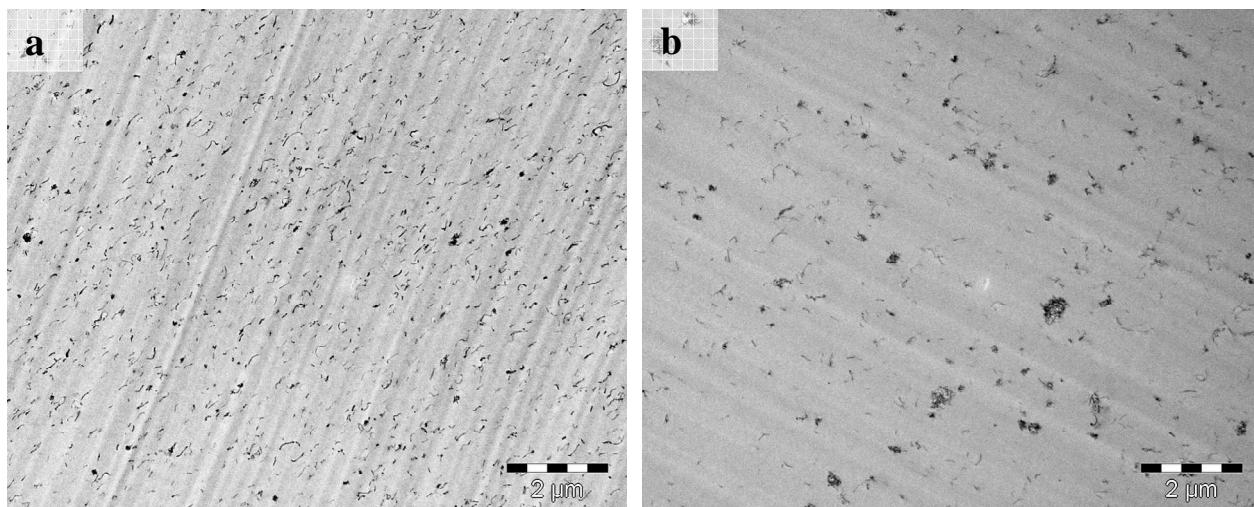


Figure 4-20 : Images TEM du composite PMMA⁴⁹-1NTp-200 en coupe perpendiculaire extrudé à a) 190 °C b) 250 °C (Pas de marquage)

En conclusion, l'amélioration de la conductivité avec la température d'extrusion n'est pas due à une variation de la longueur des CNTs, ni à une orientation ou à un pourcentage d'agrégats différents mais à la formation de contacts entre CNTs plus efficaces à haute température, le temps « t_p » étant plus court. Ce temps « t_p » plus court permet de diminuer le seuil de percolation. En augmentant la température, la dispersion des CNTs passe du schéma c au schéma d. (Figure 4-21) La conductivité est donc optimisée si on favorise la formation des contacts entre nanotubes à partir d'un état initialement bien dispersé. Dans ce cas la formation des contacts est favorisée par la température élevée.

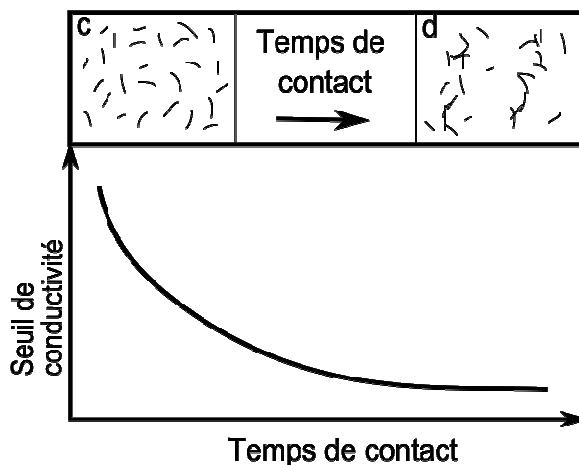


Figure 4-21 : Schéma de la diminution du seuil de conductivité pour un échantillon avec une dispersion homogène (c) qui avec un traitement permettant de reformer les contacts (d) augmente sa conductivité.

4.4 Evolution de la conductivité selon la nature de la matrice

Après avoir vu l'influence des conditions d'extrusion, examinons maintenant l'influence de la matrice sur le seuil de conductivité. Nous allons tout d'abord étudier l'influence de la masse molaire, puis de la structure amorphe (PMMA) ou semi-cristalline (PA-6) sur le seuil de conductivité.

4.4.1 Evolution de la conductivité avec la masse molaire

Des composites de PMMA-NT et PA6-NT sont préparés avec des matrices PMMA et PA-6 de masses moléculaires différentes. Pour le PA-6, trois composés de masses différentes sont utilisés : le PA-6 de masse 15 000 g/mol, utilisé dans le reste de cette étude, une masse plus faible, 2 500 g/mol et une plus importante 30 000 g/mol. Pour le PMMA, deux produits sont utilisés de masse moléculaire 40 000 et 49 000 g/mol. Pour le PA6^{2,5}, de petite masse, le seuil de conductivité est inférieur à 3 wt%, il est voisin de 6 wt% pour le PA6¹⁵ et supérieur à 7 wt% pour le PA6³⁰, de grande masse. (Figure 4-22-a) Le seuil de conductivité se situe entre 1 et 2 wt% avec le PMMA⁴⁰ et entre 3 et 5 wt% pour le PMMA⁴⁹. (Figure 4-22-b) Donc, pour les deux matrices, le seuil de conductivité augmente avec la masse molaire du polymère et donc avec sa viscosité.

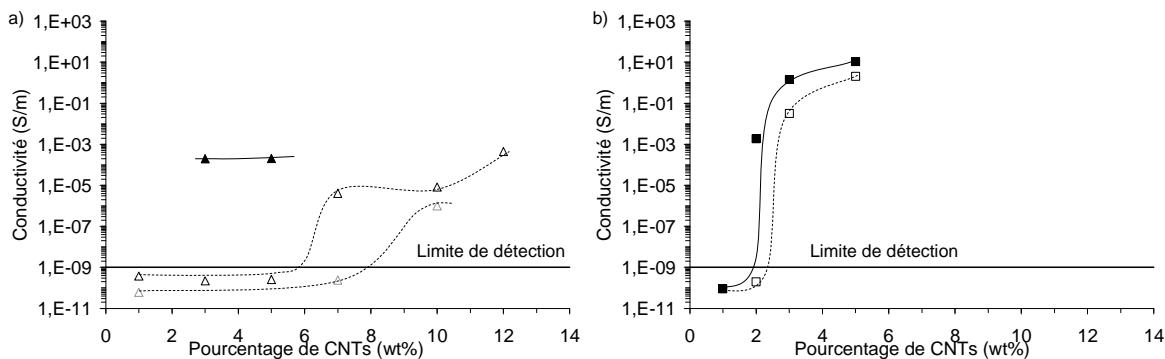


Figure 4-22 : Evolution de la conductivité avec des composites :
 a) PA6-NT pour différentes masses : PA6^{2.5} (▲), PA6¹⁵ (△), PA6³⁰ (△)
 b) PMMA-NT pour différentes masses PMMA⁴⁰ (■), PMMA⁴⁹(□).

Yu *et al.*¹⁴ mesurent le seuil de percolation dans des composites de polyoléfines de masse différentes chargés avec du noir de carbone. Le seuil de conductivité diminue avec la viscosité jusqu'à un optimum, ensuite il ré-augmente. Ils observent une remontée du seuil de conductivité pour des viscosités faibles car alors le cisaillement induit par la matrice n'est pas suffisant pour disperser correctement les charges minérales. De même, Sumita *et al.*⁴ observent une diminution du seuil de conductivité en diminuant la masse molaire de la matrice pour une série de composites à base de polyéthylène basse densité, de PMMA ou d'un copolymère PVC-VAc chargés de noir de carbone. Lorsque la viscosité du PMMA diminue, leur temps dynamique de percolation « t_p » diminue,¹ donc pour une même température de mise en forme, le temps nécessaire pour la formation de contacts entre les particules diminue. Le processus de formation de contacts est plus rapide.

Il existe donc un optimum de viscosité qui permet d'avoir le seuil de conductivité le plus faible possible avec un état de dispersion suffisant.

Les masses molaires utilisées ici ne sont pas assez faibles pour entraîner une augmentation du seuil de conductivité. La diminution du seuil de conductivité observée avec la masse molaire montre que la formation de contacts entre CNTs est bien liée à la viscosité de la matrice.

4.4.2 Différence de seuil de conductivité entre PA-6/PMMA

Les seuils de conductivité du PA-6 et du PMMA sont différents. Le seuil du PA-6 se situe vers 5 wt% et celui du PMMA vers 3 wt%. (Figure 4-23) Des différences de seuil de conductivité entre différentes matrices ont été associées à des différences de tension de surface, notamment dans une étude de Sumita.⁴ Le PA-6 ayant une tension de surface de 24.6 mN/m à 250 °C et le PMMA de 27.4 mN/m à 200 °C, le seuil de conductivité du PMMA

serait, selon ce critère, attendu plus haut que celui du PA-6, ce qui ne correspond pas à nos observations.

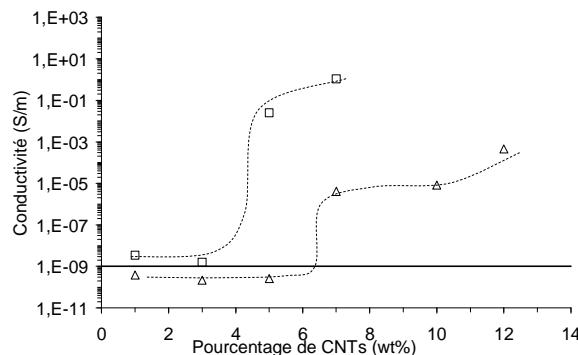


Figure 4-23 : Conductivité pour les composites PA-6/CNTs (\triangle) et PMMA/CNTs (\square).

Une des différences principales entre le PA-6 et le PMMA est que le PMMA est amorphe tandis que le PA-6 est semi-cristallin. Dans un polymère semi-cristallin, le seuil de conductivité peut évoluer différemment selon que les charges minérales sont repoussées dans la phase amorphe au cours de la cristallisation ou au contraire piégées dans la phase cristalline. En effet si les charges minérales sont rejetées dans la phase amorphe, on peut avoir un phénomène de « double percolation », où la phase amorphe riche en charge minérale forme une phase continue dans l'échantillon. Cette dispersion de charges minérales diminue le seuil de conductivité.¹⁴ Inversement lors de la cristallisation, les charges minérales peuvent aussi se retrouver piégées dans le cristal. La couche trans-cristalline formée par le PA-6 autour des CNTs peut empêcher la formation de contacts entre les CNTs et donc augmenter le seuil. La présence de cette couche trans-cristalline peut aussi expliquer les faibles valeurs de conductivité des composites à base de PA-6 observées après le seuil de conductivité.

4.5 Principales Conclusions du chapitre 4

Les différents composites préparés par voie fondue possèdent tous un seuil de conductivité caractérisé par une transition entre un état isolant, de très faible conductivité (10^{-9} S/m) et un état conducteur de conductivité de l'ordre de 10^{-3} S/m. Ce passage d'un état isolant à un état conducteur est la conséquence de deux phénomènes :

- la création lors de la dispersion d'un réseau géométrique de nanotubes dispersé dans le polymère, avec ou sans l'existence de petits agrégats.

- la création de contacts entre ces nanotubes, quand un nombre critique de contacts est créé, alors une conductivité s'établit.

Un traitement thermique à haute température permet d'augmenter significativement ces contacts nanotube/nanotube et donc d'augmenter la conductivité et d'abaisser le seuil de conductivité de nos différents composites.

Lors d'une isotherme dans le fondu, la conductivité évolue dans le temps, cette évolution est associée à la création de contacts nanotube/nanotube. Cette évolution est caractérisée par un temps caractéristique « t_p » à partir duquel la conductivité augmente. Ce temps « t_p » diminue lorsque la concentration en CNTs et la température augmentent. De plus, il varie selon une loi d'Arrhenius avec la température. Cette variation de la conductivité est associée à la création de contacts entre les CNTs. La mobilité des nanotubes est associée à la mobilité de la matrice lors de son expulsion d'entre deux nanotubes.

Les paramètres d'extrusion influencent aussi la conductivité. Dans l'extrudeuse, quand la vitesse des vis diminue, le seuil de conductivité diminue, cette évolution semble principalement liée à une moindre dégradation de la longueur des nanotubes pour un plus faible cisaillement. Si la température d'extrusion augmente, le seuil de conductivité diminue, dans ce cas, l'évolution est principalement liée à une augmentation du nombre de contacts entre CNTs facilitée à plus haute température, pendant la période de refroidissement.

Nous proposons donc comme protocole pour l'obtention d'un matériau conducteur, une étape de mélangeage avec une énergie suffisante pour optimiser l'état de dispersion puis un traitement thermique permettant la formation de contacts entre les CNTs, comme un passage à haute température.

Le seuil de conductivité dépend aussi des caractéristiques de la matrice, il diminue lorsque la masse molaire de la matrice diminue. De plus, la présence d'une couche trans-cristalline autour des CNTs diminue la conductivité du PA-6 par rapport à celle du PMMA, amorphe.

Références

- ¹ Wu G, Asai S, Sumita M, Macromolecules 2002; 35: 1708-1713.
- ² Wu G, Asai S, Zhang C, Miura T, Sumita M. Journal of Applied Physics 2000; 88: 1480-1487.
- ³ Zhang C, Wang P, Ma CA, Wu G, Sumita. Polymer 2006; 47: 466-473.
- ⁴ Sumita M, Abe H, Kayaki H, Miyasaka K. Journal of macromolecules of Sciences : Part B Physics 1986; 25: 171-184.
- ⁵ Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. European Polymer Journal 2004; 40: 137-148.
- ⁶ Badaire S, Poulain P, Maugey M, Zakri C. Langmuir 2004; 20: 10367-10370.
- ⁷ Alig I, Dudkin SM, Jenninger W, Marzantowicz M. Polymer 2006; 47: 1722-1731.
- ⁸ Alig I, Skipa T, Engel M, Lellinger D, Pegel S, Pötschke P. Physica Status Solidi B 2007; 244: 4223-4226.
- ⁹ Alig A, Lellinger D, Engel M, Skipa T, Pötschke P. Polymer 2008; 49: 1902-1909.
- ¹⁰ Alig I, Skipa T, Lellinger D, Pötschke P. Polymer 2008; 49: 3524-3532.
- ¹¹ Bhattacharyya AR, Pötschke P. Macromolecular Symposia 2006; 233: 161-169.
- ¹² Pegel S, Pötschke P, Petzold G, Alig I, Dudkin SM, Lellinger D. Polymer 2008; 49: 974-984.
- ¹³ Martin CA, Sandler JKW, Shaffer MSP, Schwarz MK, Bauhofer W, Schulte K, Windle AH. Composites Science And Technology 2004; 64: 2309-2316.
- ¹⁴ Yu J, Zhang LQ, Rogunova M, Summers J, Hiltner A, Baer E. Journal of Applied Polymer Science 2005; 98: 1799-1805.

Chapitre 5 : Dispersion des CNTs dans le SBM

par voie solvant et par voie fondu

5.1 Introduction

Pour faciliter et améliorer la dispersion dans le PA-6 et aussi pour abaisser le seuil de conductivité, un agent dispersant a été introduit : un copolymère triblocs. Cet agent dispersant est utilisé sous la forme d'un « master batch » qui sera ensuite dispersé dans la matrice en polyamide.

L'utilisation d'un copolymère triblocs doit permettre de faciliter la dispersion des CNTs sans introduire de greffage chimique à la surface du nanotube, qui perturbe la continuité des cycles π des CNTs et dégrade ses propriétés électriques. Le principe est alors d'exploiter les interactions physiques spécifiques d'un des blocs avec la surface des CNTs et d'un autre bloc avec la matrice polymère. Ces interactions spécifiques peuvent être exacerbées par l'utilisation d'un solvant sélectif pour un des blocs. Nous avons choisi de disperser les CNTs dans le copolymère triblocs SBM par voie solvant dans un premier temps puis par voie fondu. Avant de nous intéresser au mélange PA-6/SBM/CNTs, les composites SBM/CNTs sont étudiés dans ce chapitre.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux paramètres permettant d'optimiser la dispersion par voie solvant. Tout d'abord, les paramètres « mécaniques » liés à la sonde à ultrasons, tels que la puissance de la sonde et la durée du traitement seront décrits puis, les paramètres dépendants du copolymère à blocs, tels que le solvant, la concentration en copolymère et la structure du copolymère.

Ensuite, les conditions de mélangeage des composites SBM/CNTs préparés par voie fondu sont optimisées (vitesse, température et durée d'extrusion). Une étude préliminaire est aussi présentée sur l'affinité des CNTs pour chaque bloc du copolymère dans le fondu.

Enfin, l'influence de ces deux méthodes de dispersion sur la longueur des CNTs, leur état de dispersion et la morphologie des SBM est discutée. En particulier l'effet des CNTs sur la morphologie du SBM est étudié par SAXS et par TEM. Les propriétés mécaniques (DMA) et électriques des différents composites sont aussi discutées.

5.2 Dispersion des CNTs dans le SBM par voie solvant

5.2.1 Caractérisation de la dispersion en voie solvant

Pour différencier l'état d'agrégation entre deux dispersions de CNTs réalisées par voie solvant, l'observation optique des solutions ne nous a pas paru adaptée. Dans le cas des dispersions liquides, la meilleure technique pour comparer la stabilité de différentes solutions est une mesure spectroscopique. Bahret *et al.*¹ comparent par UV-visible la stabilité de SWNTs dans différents solvants organiques. Une solution dans le 1,2-dichlorobenzène de SWNTs suit la loi de Beer-Lambert. De même, Baskaram *et al.*² comparent la stabilité des CNTs avec différents polymères en solution par des mesures UV-visible d'une solution dans le chloroforme de MWNTs stabilisés par du polybutadiène, l'absorbance à 500 nm, suit aussi la loi de Beer-Lambert : la concentration en CNTs et l'absorbance mesurée sont proportionnelles. La mesure du coefficient d'extinction de nos CNTs est présentée en annexe 2.

Une mesure UV-visible de l'absorbance dans une zone où le solvant et le stabilisant utilisés n'absorbent pas permet de comparer des dispersions à concentration identique en CNTs. Entre 400 et 700 nm, le CHCl₃, l'acétone et le SBM qui sont les différents solvants et polymères utilisés dans cette étude n'absorbent pas. (Figure 5-1 dans l'encart) Une solution stabilisée de CNTs aura une absorbance maximale, tandis qu'une solution où les CNTs ont précipité aura une absorbance nulle. (Figure 5-1)

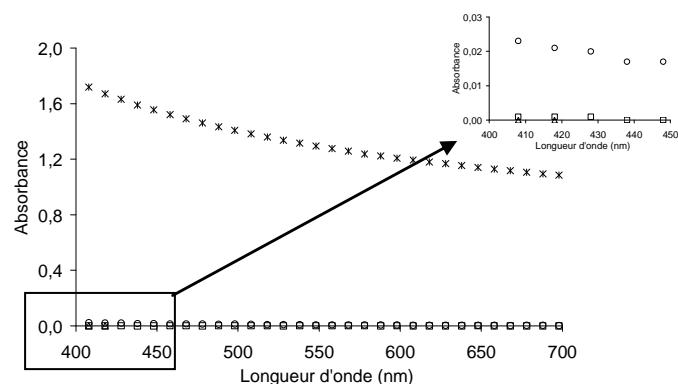


Figure 5-1 : Absorbance UV-visible de l'acétone (\square), du CHCl₃ (\triangle), d'une solution d'acétone avec 1 wt% de S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ (\circ) et avec 1 wt% de S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ plus 0,1 wt% de CNTs (*).

Une solution à 0.1 wt% en CNTs sature le détecteur UV, les mesures sont donc faites après dilution de telle manière que la concentration de CNTs soit de 0.06 mg/ml pour tous les solvants utilisés. On suppose que l'étape de dilution n'a pas d'influence sur l'état d'agrégation ou a au moins un impact identique, quelle que soit la dispersion. La précision sur la mesure est de l'ordre de 10 %. Pour évaluer les états de dispersion, nous comparerons l'absorbance à 500 nm de nos différentes solutions, de même concentration en CNTs, après 24 heures de sédimentation.

5.2.2 Optimisation de l'état de dispersion

L'extraction des nanotubes de leur pelote et leur dispersion se font lors de l'ultrasonification des CNTs. Deux paramètres sont étudiés : la puissance des ultrasons et la durée du traitement. A condition de stabilisation donnée, on peut regarder l'impact de ces paramètres sur l'état de la dispersion et la longueur des CNTs.

5.2.2.1 Puissance de la sonde à ultrasons

La sonde à ultrasons, Bioblock Scientific vibra cell 75115, a une puissance variable de 105 à 500 W. Lorsque la sonde est utilisée comme une microsonde, ce qui est le cas dans cette étude, la puissance maximale est limitée à 200 W. L'absorbance UV-visible est mesurée pour différentes puissances de la sonde, les valeurs sont reportées dans le Tableau 5-1. L'absorbance augmente avec la puissance de la sonde, la quantité de CNTs séparés individuellement est de plus en plus importante. La puissance maximale de 200 W est donc choisie.

Puissance (W)	105	150	200
Absorbance	0.9	1.0	1.6

Tableau 5-1 : Absorbance UV-visible en fonction de la puissance de la sonde.

5.2.2.2 Durée du traitement

Des solutions sont préparées avec différentes durées de dispersion à la sonde à ultrasons, tous les autres paramètres étant fixés. L'absorbance UV-visible et la longueur des CNTs sont mesurées après dispersion et reportées dans le Tableau 5-2.

Temps (min)	10	30	60	120	240
Absorbance (200 W)	0.5	1.4	1.6	1.5	1.7
Absorbance (105 W)	1.1	1.3	1.6	1.7	1.6
L_{CNTs} (nm) (200 W)			610		
L_{CNTs} (nm) (105 W)	660	640	580	590	410

Tableau 5-2 : Absorbance UV-visible et longueur des CNTs en fonction de la durée de dispersion.

Les mesures de longueur des CNTs et d'absorbance sont réalisées pour des puissances de sonde de 105 et 200 W et des volumes respectifs de solutions de 8 et 50 ml. L'évolution de la longueur des CNTs n'a été mesurée qu'à 105 W pour différentes durées. On peut raisonnablement considérer que l'évolution aurait été la même à 200 W. La longueur des CNTs semble diminuer lentement avec la durée de traitement aux ultrasons. La diminution de la longueur des CNTs au cours d'un traitement mécanique est bien connue dans la littérature. Badaire *et al.*³ mesurent la longueur des CNTs par diffusion dynamique de la lumière dépolarisée en fonction du temps pour deux puissances de sonde différentes 20 et 40 W. Leurs mesures sont comparées aux nôtres sur la Figure 5-2, bien que les longueurs initiales des CNTs ne soient pas connues. La longueur est d'autant plus faible que la puissance de la sonde est élevée et la diminution de longueur semble d'autant plus lente que la puissance de la sonde est faible.

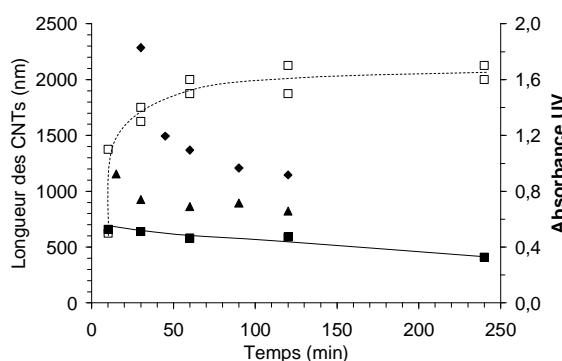


Figure 5-2 : Longueur des CNTs pour une puissance de 20 (◆)³, 40 (▲)³, et 105 (■) W et absorbance UV-visible (□) pour nos essais à 105 et 200 W.

L'évolution de l'absorbance UV-visible est importante, elle commence par augmenter de 0.5 à 1.6 au cours des 50 premières minutes avant d'atteindre un plateau pour les temps plus longs. Un même comportement a été observé avec des SWNTs stabilisés par du Na-DDBS.^{4,5}

La quantité de SWNTs stabilisés atteint une valeur maximale après 1 h de traitement. Aux temps courts, l'application des ultrasons permet d'augmenter la quantité de CNTs dispersés. Aux temps plus longs, la quantité de CNTs dispersés n'augmente plus mais les CNTs sont de plus en plus cassés.

Nous considérons comme temps optimal celui correspondant au maximum d'absorbance : 60 minutes.

Les conditions de dispersion des CNTs sont donc fixées à 60 minutes avec une puissance de la sonde de 200 W pour un volume de 50 ml.

5.2.3 Optimisation de l'état de stabilisation

Une dispersion de CNTs dans un solvant n'est pas stable au cours du temps sans l'ajout d'un agent stabilisant. Nous stabilisons ici la solution avec le copolymère à blocs, SBM. Les effets du solvant, du type de SBM, du rapport massique SBM/CNTs ainsi que de la méthode de stabilisation utilisée sont discutés ici.

5.2.3.1 Choix du Solvant

Nous comparons principalement deux solvants, l'un sélectif, bon solvant du bloc PMMA et mauvais solvant des blocs PS et PB, et un autre bon solvant de tous les blocs, afin de rendre compte de l'influence du solvant sélectif.

L'affinité d'un polymère P pour un solvant S peut être décrit par le paramètre d'interaction de

Flory donné par la relation $\chi_{PS} = 0.34 + \frac{V_s}{RT} (\delta_P - \delta_S)^2$ où V_s est le volume de solvant, T la

température et δ_P et δ_S les paramètres de solubilité des espèces P et S. La solubilité d'un polymère dans un solvant donné sera d'autant plus grande que leurs paramètres de solubilité seront proches. Un solvant sélectif pour le PMMA aura donc un paramètre de solubilité proche de celui du PMMA et différent de ceux du PS et du PB. Nous comparons ces valeurs dans le Tableau 5-3. Les valeurs des paramètres de solubilité pour les solvants sont issues du Polymer Handbook,⁶ elles sont déterminées à partir des énergies de vaporisation et leurs valeurs sont donc parfaitement définies. Par contre, pour les polymères, il existe de nombreuses méthodes de détermination des paramètres de solubilité et autant de résultats différents. Les paramètres de solubilité des solvants utilisés, la gamme des paramètres pour les homopolymères, trouvés la littérature, ainsi que les valeurs reportées dans la littérature pour le copolymère SBM⁷ sont présentés dans le Tableau 5-3. Le chloroforme est un bon

solvant de tous les blocs du SBM, son paramètre de solubilité étant proche de celui de tous les blocs. En revanche, l’acétone est un bon solvant du PMMA, un mauvais solvant du PS et encore un plus mauvais solvant du PB.

Produit	Acétone	CHCl_3	PS	PB	PMMA
$\delta (\text{MPa}^{1/2})^6$	20.3	19.0	15.6-19.3 18.6 ⁷	14.6-17.6 17.2 ⁷	18.6-26.2 19.0 ⁷

Tableau 5-3 : Coefficient de solubilité des produits.

Dans la suite, le chloroforme sera donc choisi comme un bon solvant de tous les blocs et l’acétone comme un solvant sélectif pour le bloc PMMA.

5.2.3.2 Structuration du SBM en solution

Une goutte d’une solution de $\text{S}_{14}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ à 0.3 wt% dans l’acétone est déposée sur une grille de carbone à trous. La préparation est marquée avec une solution de tétr oxyde d’osmium qui marque préférentiellement les phases PB et PS, le PMMA n’étant pas marqué. Les observations TEM de cette solution sont représentées Figure 5-3. Des sphères de 20 nm de diamètre sont visibles sur le support de carbone. Le $\text{S}_{14}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ se structure sous forme de micelles dans l’acétone, mauvais solvant des blocs B et S. Les sphères observées représentent le cœur de ces micelles en PB/PS, il n’est pas possible de différencier la phase PS de la phase PB.

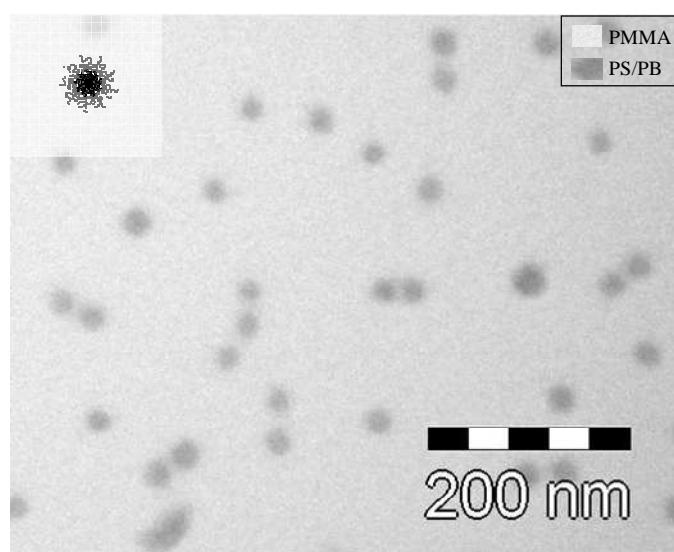


Figure 5-3 : Image TEM d’une solution de $\text{S}_{14}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ dans l’acétone déposée sur une grille de carbone à trous. (Marquage : Tétr oxyde d’osmium)

5.2.3.3 Stabilisation avec CNTs

Les CNTs sont d'abord dispersés à la sonde à ultrasons puis le SBM est dissout dans la dispersion de CNTs (Méthode1). Dans toute cette partie (5.2.3.3), le SBM utilisé est le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ que nous noterons simplement SBM. Pour voir l'influence du solvant sur la stabilisation, différentes solutions à des concentrations identiques en CNTs (0.1 wt%) et SBM (1 wt%) sont préparées dans des mélanges massiques de solvant acétone/chloroforme. Dans un bon solvant de tous les blocs comme le chloroforme, les CNTs précipitent. Dans l'acétone qui est un solvant sélectif du bloc PMMA, une partie des CNTs reste en suspension. Quand on augmente la proportion d'acétone dans le mélange de solvant utilisé pour la dispersion, alors l'absorbance UV-visible, initialement nulle dans le chloroforme seul augmente pour être maximale avec l'acétone seule. (Tableau 5-4) Cette évolution montre que, dès que l'acétone est majoritaire, une fraction de CNTs est stabilisée, cette fraction augmente avec la teneur en acétone. L'absorbance est nulle pour les solutions qui ont précipité et vaut 1.6 pour la solution dans l'acétone. La stabilisation est maximale pour l'acétone, le plus mauvais solvant pour les blocs PB et PS.

Ces valeurs d'absorbances, obtenues avec la Méthode 1, sont comparées avec celles obtenues pour des solutions de même concentration en CNTs (0.1 wt%) et en SBM (1 wt%) mais avec un protocole de préparation différent. Dans la Méthode 2 (2^{ème} ligne du Tableau 5-4), le SBM est d'abord solubilisé dans le solvant puis les CNTs sont ajoutés. La solution est ensuite dispersée à la sonde à ultrasons. Dans ce cas aussi, les solutions stables sont celles où l'acétone est le solvant majoritaire. En revanche, les valeurs d'absorbance sont plus faibles, ceci correspondant à une quantité moindre de CNTs stabilisés. De plus, la différence d'absorbance entre les solutions stabilisées contenant 100 wt% d'acétone et 60 wt% d'acétone sont moins importantes.

Notre pensons que la quantité de CNTs stabilisés est moins importante avec la Méthode 2 car dans ce cas la structure micellaire formée par le copolymère à blocs est déjà présente lorsque les CNTs sont introduits. L'interaction entre les CNTs et le SBM est moins efficace car les SBM sont déjà structurés entre eux, avec le PS et le PB à l'intérieur des micelles. Une stabilisation des CNTs par les SBM nécessiterait donc une modification de structuration des SBM.

Représentation schématique de la dispersion optimale pour chaque cas.	Acétone/CHCl ₃ , rapport massique					
	10/0	8/2	6/4	4/6	2/8	0/10
Méthode 1 -SBM-1 wt%-						
cas 10/0						
Absorbance :	1.6	1.5	1.0	<0.1	<0.1	<0.1
Méthode 2 -SBM-1 wt%-						
cas 10/0						
Absorbance :	0.8	0.6	0.7	<0.1	<0.1	<0.1
Méthode 2 -SBM-10 wt%-						
cas 6/4						
Absorbance :	0.4	0.7	1.0	<0.1	<0.1	<0.1

Tableau 5-4 : Photos des tubes et absorbance UV-visible des solutions à 0.1 wt%, en fonction du rapport massique Acétone/CHCl₃.

En augmentant la concentration en SBM à 10 wt%, pour une même teneur en CNTs, avec la Méthode 2 (3^{ème} ligne du Tableau 5-4), les solutions stables sont aussi celles majoritairement dans l'acétone mais les valeurs d'absorbances sont différentes de celles observées avec 1 wt% de SBM. On observe une dégradation de la stabilisation avec le solvant acétone. Dans ce cas, la viscosité de la solution limite peut être l'efficacité de la sonde à ultrasons. Par contre pour le mélange massique 6/4 de solvant (acétone/chloroforme), on observe une légère amélioration de la stabilité. En effet dans le mélange de solvant (6/4), les blocs PS et PB sont en moins mauvais solvant que dans l'acétone pure, l'interaction entre les CNTs et le SBM est moins forte que dans l'acétone mais les interactions entre les SBM sont aussi moins fortes. La

structuration formée avant l'ajout des CNTs est moins « refermée » sur les blocs PS/PB et les CNTs peuvent plus facilement s'y intégrer.

Un solvant sélectif du copolymère à blocs est nécessaire pour stabiliser les CNTs. La quantité de CNTs stabilisés est maximale dans le solvant le plus sélectif, à condition de commencer par pré-disperser les CNTs à la sonde à ultrasons dans le solvant avant de les stabiliser avec le copolymère à blocs.

5.2.3.4 Rapport SBM/CNTs

La longueur de chaque bloc ainsi que le rapport massique SBM/CNTs ont un impact sur l'état de stabilisation. Le taux de recouvrement du nanotube doit être suffisant pour permettre la stabilisation. En cas de taux de recouvrement insuffisant, des phénomènes de pontage entre nanotubes sont possibles, ce qui entraînerait la sédimentation. Pour un SBM donné, il existe un taux de recouvrement optimal permettant la stabilisation des CNTs. Pour établir le taux de SBM nécessaire à la stabilisation des CNTs, des solutions avec une concentration en CNTs constante (0.1 wt%) et un rapport massique SBM/CNTs croissant ont été réalisées en utilisant le protocole établi dans les parties précédentes.

5.2.3.4.1 Type de SBM

Nous avons comparé la qualité de stabilisation des CNTs obtenue avec trois triblocs SBM différents. Le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ ont des blocs PS et PB de tailles similaires, ils se différencient principalement par la taille de leur bloc PMMA. (55 kg/mol pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, 21 kg/mol pour le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$) tandis que le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ est caractérisé par un bloc PB court de 4.7 kg/mol. Les structures de ces triblocs sont représentées Figure 5-4.

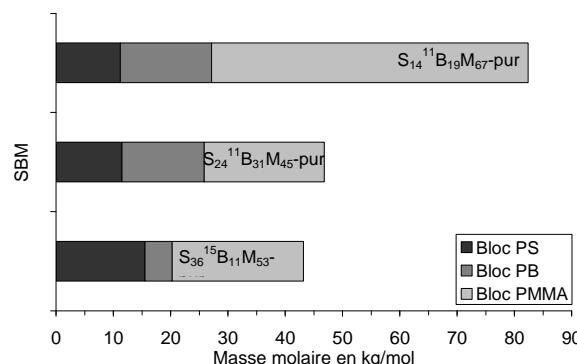


Figure 5-4 : Masses molaires des triblocs $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}\text{-pur}$, $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}\text{-pur}$ et $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}\text{-pur}$.

L'absorbance UV-visible en fonction du rapport massique SBM/CNTs sur la Figure 5-5 est tracée pour ces trois SBM différents. L'absorbance augmente, et donc la quantité de CNTs stabilisés augmente lorsque la proportion de copolymères augmente. Au-delà d'une certaine « concentration critique », correspondant à une quantité minimale de SBM nécessaire à une stabilisation optimale, alors la quantité de CNTs stabilisés n'augmente plus. Les trois SBM possèdent des « concentrations critiques » différentes : celles du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et du $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ se situent vers 2 wt%/wt% et celle du $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ vers 18 wt%/wt%.

La différence entre le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ d'une part et les $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ d'autre part est la longueur du bloc PB qui semble être le paramètre important pour avoir une meilleure efficacité de stabilisation des CNTs. En effet, l'acétone est un plus mauvais solvant du PB que du PS. L'interaction dans l'acétone doit être plus grande entre le PB et les nanotubes qu'entre le PS et les nanotubes. Le critère primordial ici est la longueur du bloc en plus mauvais solvant.

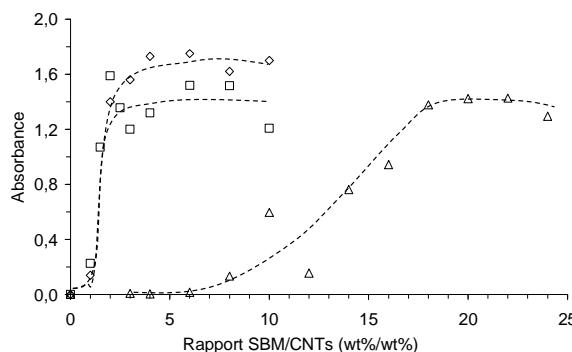


Figure 5-5 : Absorbance UV-visible pour différents SBM, le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ (\diamond), le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ (\square) et le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ (\triangle) en fonction du rapport massique SBM/CNTs.

Nativ-Roth *et al.*⁸ ont étudié le stabilisation de solutions de MWNTs avec un copolymère à blocs : l'oxyde-polyéthylène-*b*-oxyde-polyphényle-*b*-oxyde-polyéthylène (PEO-PPO-PEO) dans l'eau pour deux séries de copolymères différents (deux longueurs de bloc PEO). La quantité de PEO-PPO-PEO nécessaire à la stabilisation des CNTs diminue lorsque la longueur du bloc (PPO) en mauvais solvant dans l'eau augmente. Nous avons reporté dans la Figure 5-6 ci-dessous le rapport massique polymère/CNTs nécessaire à la stabilisation des CNTs, en fonction de la masse du bloc en plus mauvais solvant, pour le PEO-PPO-PEO⁸ et pour nos SBM. Nous constatons une bonne corrélation entre efficacité de stabilisation et longueur du bloc en mauvais solvant.

De même, Sluzarenko *et al.*⁹ ont étudié la stabilisation de MWNTs avec différents copolymères de polystyrène-polyisoprène, dans l'heptane, solvant sélectif du polystyrène, et dans le diméthylformamide (DMF), solvant sélectif du polyisoprène. Ils arrivent aux mêmes conclusions, si on veut stabiliser une dispersion de CNTs avec un copolymère à blocs en solvant sélectif, le bloc en mauvais solvant doit être suffisamment long.

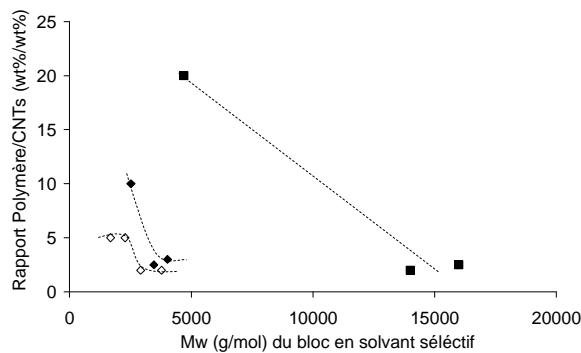


Figure 5-6 : Rapport massique Polymère/CNTs nécessaire à la stabilisation des solutions en fonction de la masse du bloc en mauvais solvant pour les copolymères à bloc PEO-PPO-PEO à bloc PEO court (◆) à bloc PEO long (◇),⁸ et pour les SBM (■).

Dans tous les cas, la quantité minimale de polymère nécessaire à la stabilisation des CNTs est obtenue pour la longueur maximale du bloc en mauvais solvant.

Avec les SBM utilisés, l'effet de la longueur du bloc en bon solvant, le PMMA, n'est pas visible, la « concentration critique » étant identique avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$. La quantité de CNTs stabilisés doit évidemment aussi dépendre de la longueur du bloc en bon solvant. Moore *et al.*¹⁰ ont stabilisé des SWNTs avec une série de copolymères à blocs : PEO-PPO-PEO dans l'eau. Ils n'ont pas étudié le rapport polymère sur CNTs mais la quantité de SWNTs stabilisés augmente lorsque la longueur du bloc PEO augmente pour une même longueur de bloc PPO.

5.2.3.4.2 Effet du dibloc : SB

Les SBM bruts sont un mélange de copolymères triblocs SBM et de diblocs SB. L'effet de la présence du dibloc SB sur la stabilisation a été étudiée sur le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$. Il a été purifié pour obtenir du tribloc SBM pur. L'absorbance UV-visible pour le copolymère brut et purifié est présentée Figure 5-7-a en fonction du rapport massique SBM/CNTs. Le rapport nécessaire pour stabiliser les CNTs se situe vers 2 wt%/wt% pour le copolymère brut et vers 2.5 wt%/wt% pour le tribloc SBM donc il augmente légèrement en absence de dibloc. Quand on

élimine le dibloc SB, la quantité de PB présente en globalité diminue. Il faut mettre plus de SBM pour avoir la même quantité de PB, ce qui peut expliquer l'augmentation de ce rapport. Nous avons aussi tracé l'absorbance UV-visible en fonction du rapport PB/CNTs sur la Figure 5-7-b. Dans ce cas, les deux seuils sont peu différents et se situent vers 0.5 wt%/wt%, ce qui indique que c'est la quantité de PB qui est importante. Un bloc PB long est nécessaire mais il doit être accompagné du bloc PMMA, le dibloc seul ne peut pas stabiliser les CNTs. Comme nous l'avons déjà mentionné, nous n'avons pas étudié l'influence du bloc PMMA qui permet la stabilisation en solvant. La présence de 20 wt% de diblocs ne semble donc pas trop perturber la stabilisation. Elle a peu d'effet sur le seuil de stabilisation.

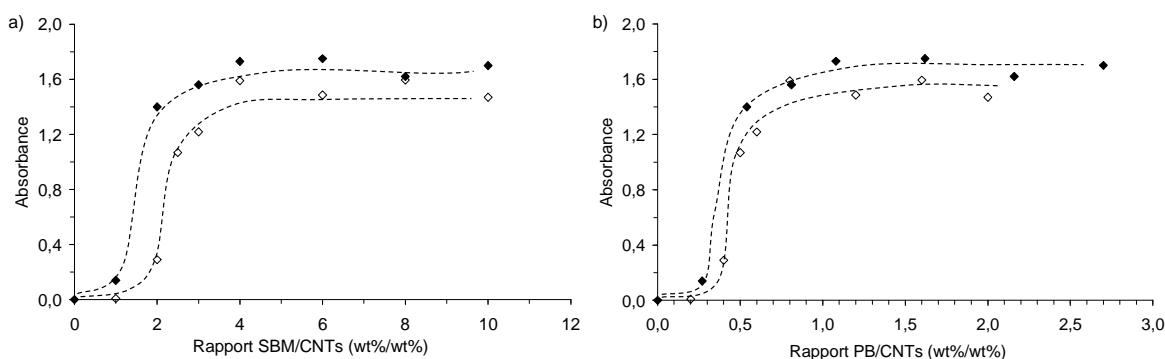


Figure 5-7 : Absorbance UV-visible pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ brut (◆) et purifié (◇) a)-en fonction du rapport massique SBM/CNTs b)-en fonction du rapport massique PB/CNTs.

En conclusion, la quantité minimale de copolymère à blocs nécessaire pour stabiliser les CNTs dépend de la composition du SBM. Le rapport SBM/CNTs seuil nécessaire à la stabilisation diminue lorsque la masse molaire du bloc en mauvais solvant augmente et dépend peu de la présence de diblocs pour les SBM testés. Dans la suite, pour être largement supérieur à ce seuil nous prendrons toujours un rapport massique SBM/CNTs de 3. De plus, un rapport de 3 permet d'avoir un pré-composite à 25 wt% en CNTs.

5.2.3.5 Concentration en CNTs

Afin d'évaluer le domaine de concentrations en CNTs accessible par cette méthode, des solutions de concentrations en CNTs différentes sont préparées avec un rapport massique SBM/CNTs de 3 et des conditions de dispersions identiques. Pour obtenir une quantification comparable pour l'absorbance UV-visible, les solutions sont diluées de telle manière que les concentrations en CNTs soient identiques pour la mesure. L'absorbance en fonction de la concentration initiale en CNTs dispersés est reportée dans le Tableau 5-5. L'absorbance diminue lorsque la concentration en CNTs augmente. Pour avoir une absorbance identique

avec plus de CNTs, il faudrait probablement changer les conditions de dispersion : la puissance de la sonde et la durée du traitement aux ultrasons. En effet, en augmentant la concentration en CNTs, la viscosité de la solution augmente rapidement et donc la dispersion devient plus difficile. Shaffer *et al.*¹¹ ont mesuré les coefficient de Mark-Houwink ($[\eta] = K * M^a$) d'une solution de CNTs. Ils ont peu de points mais il est intéressant de noter qu'ils ont des coefficients proche de ceux obtenus pour des polymères, un coefficient « K » de $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ et un exposant « a » de 0.7. De plus, ils ont obtenu un gel viscoélastique pour une solution aqueuse de 5 vol% de MWNTs ce qui correspond à 10 wt% environ.

CNTs (wt%)	0.1	0.2	0.5	1
Absorbance	1.6	1.6	1.1	0.6

Tableau 5-5 : Absorbance UV-visible en fonction de la concentration en CNTs.

La quantité de CNTs stabilisés est maximale pour une concentration en CNTs de 0.1 wt%, ce qui correspond aussi à la solution la plus fluide. Les pré-composites seront donc préparés avec une concentration en CNTs de 0.1 wt%, ce qui implique de grandes quantités de solvant pour leur réalisation.

5.2.4 Localisation des CNTs en solution

Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles des solutions dans l'acétone avec 10 wt% de $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ avec 0 et 0.1 wt% de CNTs (Figure 5-8) montrent des formes identiques du signal. A 0 wt%, un pic à q^* caractéristique de la distance inter micelles est visible, il n'y a pas d'ordre supérieur. Lorsqu'on ajoute des CNTs, le signal de diffusion dû aux CNTs se superpose à celui du SBM. Pour 0.01 et 0.1 wt%, le pic à q^* est visible et sa position est identique à celle sans CNTs. Avec des concentrations plus importantes en CNTs, le pic à q^* n'est plus visible, masqué par la diffusion des CNTs, mais aucun changement du signal n'est constaté. Les mesures ne semblent pas indiquer de modification de la structuration des SBM due à la présence des CNTs. Le rapport de $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}/\text{CNTs}$ nécessaire pour stabiliser les CNTs est environ de 2. Pour une solution de 0.1 wt% en CNTs, il n'y a donc que 2 wt% de la quantité totale de $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$, dont la structure peut être modifiée par la présence des CNTs, ce qui peut expliquer que la position du maximum du pic ne soit pas modifiée.

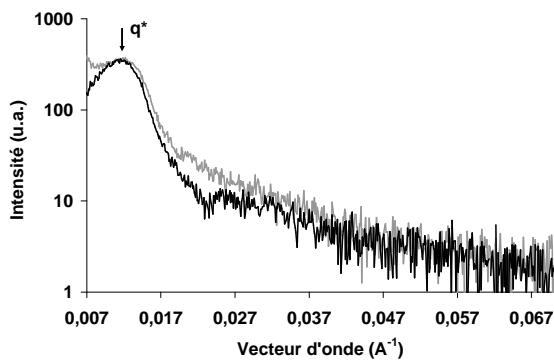


Figure 5-8 : Spectre de diffusion aux petits angles des solutions dans l'acétone de 10 wt% de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ avec des concentrations de CNTs de 0 (—) à 0.1 wt% (—).

Pour visualiser la localisation des SBM sur les CNTs nous avons comparé deux solutions de CNTs (0.1 wt%) dans l'acétone, l'une sans SBM et l'autre avec 0.3 wt% de SBM, par microscopie électronique. Pour cela, nous avons déposé une goutte de solution sur une grille de carbone. Après évaporation rapide de l'acétone, les grilles sont marquées au tétr oxyde d'osmium, qui marque préférentiellement le PS et le PB. Les observations TEM sont représentées Figure 5-9. Sans SBM (Figure 5-9-a), les CNTs visibles ont un diamètre de 10 nm en moyenne. Sur la Figure 5-9-b avec SBM, les CNTs apparaissent plus gros, avec un diamètre de 30 nm. Notre microscope n'a pas une résolution suffisante pour mesurer le diamètre des nanotubes avec une couche de polymère, nous interprétons cette augmentation du diamètre apparent des nanotubes comme la formation d'une couche de copolymère SBM autour du nanotube. La comparaison des diamètres mesurés en absence et en présence de copolymère nous permet d'estimer que la couche de polymère doit mesurer environ 10 nm. Cette épaisseur ne correspondrait qu'aux blocs S et B, le bloc M n'étant pas visible avec ce marquage. Enfin, le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ non en contact avec les CNTs s'organise sous forme de micelles dont le cœur en S et B mesure 20 nm de diamètre correspondant à sa structuration en solvant sélectif déjà observée Figure 5-3.

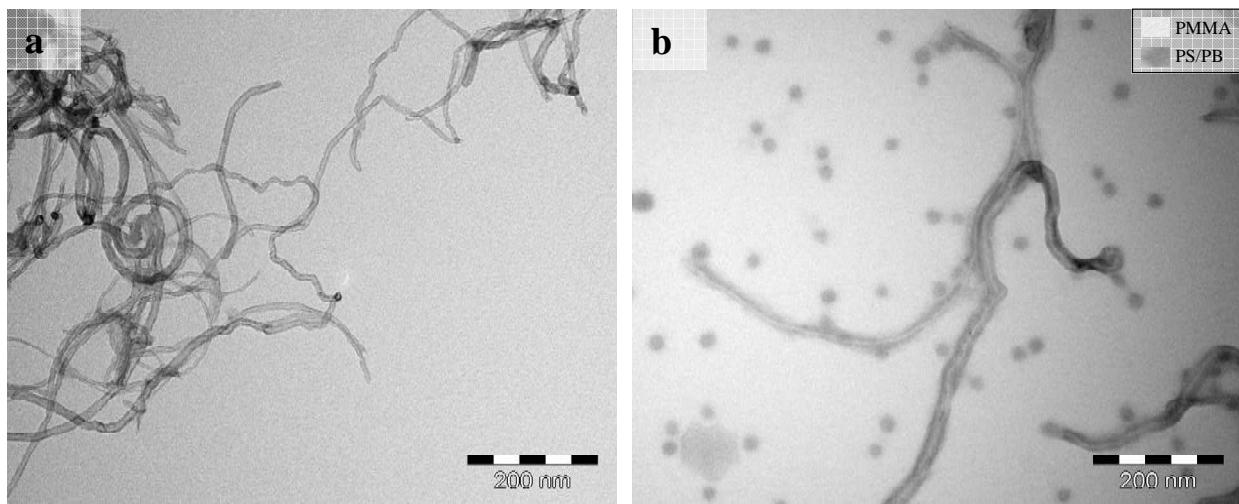


Figure 5-9 : Images TEM d'une solution de CNTs (0.1 wt%) a) Sans SBM b) Avec 0.3 wt% de $S_{16}^{11}B_{20}M_{64}$ dans l'acétone (Marquage : Tetroxyde d'osmium).

Ces observations montrent que les CNTs seraient stabilisés par les copolymères à blocs, *via* la formation d'une couche de copolymère en surface. La formation de cette couche en surface n'a pas été détectée par les mesures SAXS car la proportion de copolymère concernée reste faible.

5.3 Dispersion des CNTs dans le SBM par voie fondu

La dispersion dans le solvant est efficace, mais une quantité importante de solvant est nécessaire à la formation de pré-composites, nous nous sommes intéressés à la voie fondu pour préparer les pré-composites à base de SBM. L'affinité des CNTs pour chaque bloc est d'abord étudiée avec des mélanges d'homopolymères, puis l'état de la dispersion dans le SBM en fonction des conditions de mélangeage est caractérisé.

5.3.1 Affinité des CNTs en fondu avec les homopolymères

Des mélanges binaires massiques sont réalisés en fondu avec des homopolymères de PS, PB, PMMA à 50/50 et avec 1 wt% de CNTs. Les polymères étant immiscibles entre eux, les mélanges sont macro séparés. Les observations TEM de ces différents mélanges permettent de localiser les CNTs dans une phase préférentiellement à une autre. Dans le cas du mélange PMMA/PS, les CNTs sont localisés préférentiellement dans la phase PS (en noir) sur le cliché TEM présenté en Figure 5-10.

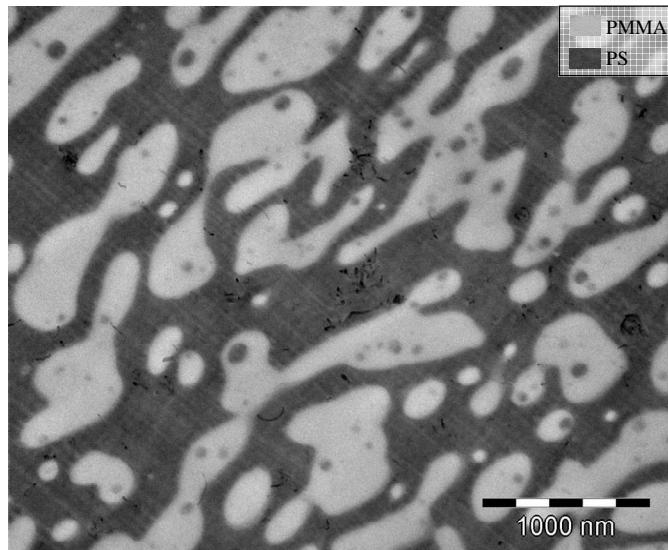


Figure 5-10 : Image TEM d'un mélange d'homopolymères de PMMA/PS avec 1 wt% de CNTs (Pas de marquage)

Pour prévoir l'affinité préférentielle des nanotubes de carbone pour une des deux phases dans le fondu à l'équilibre, les deux polymères ayant une même viscosité, il faut calculer le minimum de l'énergie interfaciale, déterminé par l'équation de Young :¹²

$$\omega_a = \frac{\gamma_{C-B} - \gamma_{C-A}}{\gamma_{A-B}}$$

ω_a est le coefficient de mouillage, γ_{A-B} est l'énergie interfaciale entre le polymère A et le polymère B, γ_{C-A} et γ_{C-B} sont les énergies interfaciales entre les nanotubes et les polymères A et B respectivement. Si le coefficient de mouillage est supérieur à 1, le polymère A mouille plus les nanotubes de carbone que le polymère B, si le coefficient est inférieur à -1, la situation est inversée et si le coefficient est compris entre 1 et -1, les nanotubes de carbone se mettent à l'interface. L'énergie interfaciale entre deux composés A et B peut se calculer avec l'équation harmonique moyenne :

$$\gamma_{A-B} = \gamma_A + \gamma_B - \frac{4\gamma_A^d \gamma_B^d}{\gamma_A^d + \gamma_B^d} - \frac{4\gamma_A^p \gamma_B^p}{\gamma_A^p + \gamma_B^p}$$

Où γ est la tension de surface du composant, γ^d et γ^p la composante dispersive et la composante polaire respectivement. Les valeurs de tension de surface pour les homopolymères sont tabulées dans le Polymer HandBook.⁶ La tension de surface varie avec la température. Comme nous extrudons à 190 °C, les valeurs à cette température sont calculées à partir des valeurs tabulées à 200 °C et de la valeur de $-d\gamma/dT$.

La tension de surface des charges dépend bien entendu des fonctions de surface présentes sur les charges.^{13,14} Nous n'avons pas la valeur de la tension de surface de nos nanotubes mais

pour des nanotubes de carbone multi parois, la tension de surface a été mesurée par Bader *et al.*¹⁵ par AFM en plongeant la fibre de nanotube de carbone dans différents liquides. Nous prendrons ces valeurs ainsi que celles du noir de carbone (CB) pour calculer les coefficients de mouillage. Les composantes dispersives et polaires des différents composés utilisés sont listées dans le Tableau 5-6.

Produit	γ (mN/m)	γ^d (mN/m)	γ^p (mN/m)	$-d\gamma/dT$ (mN/m/K)
PS ⁶	28.5	23.7	4.8	0.072
PB ⁶	24.1	24.1	0.0	0.144
PMMA ⁶	28.2	7.9	20.3	0.076
MWNTs ¹⁵	27.8	17.6	10.2	
CB ¹²	55.0	50.0	5.0	

Tableau 5-6 : Tensions de surface totale, dispersive et polaire de nos différents constituants.

Les coefficients de mouillage calculés pour les différents couples et les résultats des observations au TEM sont reportés dans le Tableau 5-7. Une première observation est que les énergies de surface relevées dans la littérature pour le CNTs et le noir de carbone sont tellement différentes que les prévisions pour la localisation de ces charges sont systématiquement différentes.

Dans le cas du PS/PMMA, les valeurs de tension surface relevées dans la littérature pour des MWNTs prévoient une localisation des CNTs dans le PMMA. Par contre les valeurs obtenues pour le noir de carbone conduisent à une localisation dans la phase PS. Expérimentalement, nous les observons préférentiellement dans la phase PS. (Figure 5-10)

Dans les deux autres cas, nos observations microscopiques ne sont en accord avec aucune des prévisions. Dans le cas du mélange PB/PMMA, les CNTs sont localisés préférentiellement dans la phase PB. Pour le mélange PB/PS, les CNTs sont localisés dans les deux phases, aucune préférence n'ayant pu être dégagée avec nos observations TEM. Cette différence entre la prévision et les observations peut s'expliquer par le fait que les valeurs de tension de surface des CNTs dépendent beaucoup de leurs fonctions de surface. Or, nous ne connaissons pas ces dernières pour nos CNTs. De plus, le calcul du minimum de l'énergie interfaciale réalisé ici n'est valable que pour des polymères de même viscosité, ce qui ne correspond pas à notre cas, puisque la viscosité du PB est beaucoup plus faible que celles du PS et du PMMA.

Composé A	Composé B	ω_a (CNTs)	Prévision (CNTs)	ω_a (CB)	Prévision (CB)	Observation
PB	PS	1.7	PS	1.0	Interface	PS/PB
PB	PMMA	1.3	PMMA	0.1	Interface	PB
PS	PMMA	2.3	PMMA	-3.8	PS	PS

Tableau 5-7 : Coefficients de mouillage ω_a calculés à partir des tensions de surface mesurées sur des MWNTs¹⁵ (ω_a (CNTs)) ou sur du noir de carbone¹² ω_a (CB).

Nous observons que dans le fondu les CNTs sont préférentiellement localisés dans la phase PS ou la phase PB. Les CNTs ayant une affinité particulière pour les blocs PS et PB, une modification de morphologie due à la présence des CNTs peut être envisagée. Le copolymère à blocs peut avoir un rôle similaire à celui en solvant sélectif : un bloc ayant une affinité spécifique avec les CNTs permet la dispersion des CNTs tandis qu'un autre peut permettre d'empêcher la réagrégation.

5.3.2 Etat de la dispersion par voie fondu

Les CNTs sont dispersés dans le S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ par voie fondu en extrudeuse. De même que pour le PA-6, l'impact des différents paramètres d'extrusion sur l'état de dispersion est étudié. Le pourcentage d'agrégats diminue avec la température, pour un composite à 1 wt% de CNTs, il diminue de 1.1 à 0.4 % si la température d'extrusion diminue de 210 à 180 °C. (Tableau 5-8) De même, le pourcentage d'agrégats diminue quand la vitesse d'extrusion augmente, il passe de 0.6 à 0.2 % lorsque la vitesse augmente de 100 à 200 rpm.

Les mêmes résultats que pour le PA-6 sont retrouvés : une augmentation de l'énergie de mélangeage entraîne une diminution du nombre d'agrégats dans les composites. Ainsi, en diminuant la température ou en augmentant la vitesse ou la durée de cisaillement, le pourcentage d'agrégats diminue.

Produit	Température (°C)	$S_{\text{CNTs}} (\%)$
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-1NT-100}$	180	0.4
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-1NT-100}$	190	0.6
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-1NT-100}$	210	1.1
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-1NT-200}$	190	0.2
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-10NT-100}$	190	1.0
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-10NT-200}$	190	0.6
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-10NTP-200}$	190	<0.1
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-25NTP-200}$	190	0.4

Tableau 5-8 : Pourcentage d'agrégats des composites $S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-NT}$ avec différentes conditions d'extrusion, la durée d'extrusion étant de 8 min.

L'utilisation d'un mélange de poudres à la place d'un mélange de granulés permet aussi d'améliorer la dispersion. Pour un composite avec 10 wt% de CNTs, la dispersion à partir d'un mélange de granulés conduit à 0.6 % d'agrégats, tandis qu'à partir d'un mélange de poudres le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 %. (Figure 5-11)

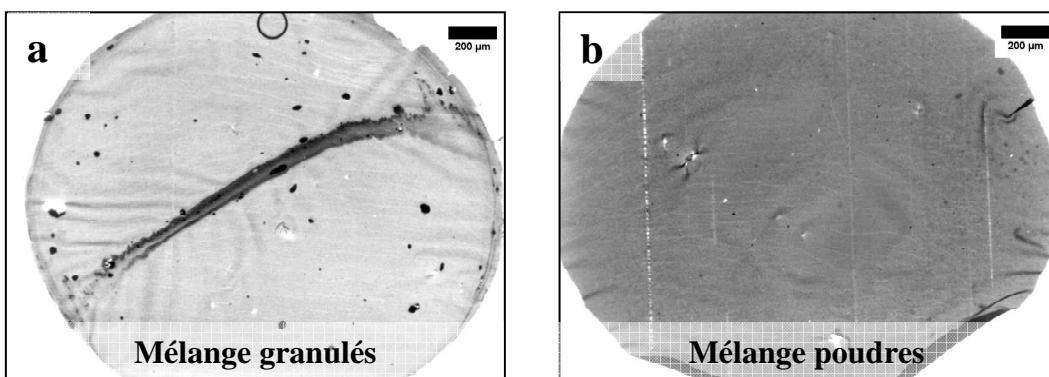


Figure 5-11 : Image en microscopie optique a) $S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-10NT-200}$ ($S_{\text{CNTs}} = 0.6 \%$) b) $S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-10NTP-200}$ ($S_{\text{CNTs}} < 0.1 \%$).

Les composites extrudés à 200 rpm, 190 °C pendant 8 min, à partir d'un mélange de poudres permettent d'obtenir des pré-composites à 10 wt% sans agrégats de surface supérieure à 40 μm^2 et des pré-composites à 25 wt% avec 0.4 % d'agrégats. Quelle que soit la composition des triblocs SBM utilisés, les états de dispersion sont comparables, les pré-composites réalisés contiennent au maximum 0.5 % d'agrégats.

5.4 Comparaison voie fondu, voie solvant

Comparons maintenant les propriétés des composites SBM/CNTs obtenus par voie fondu et par voie solvant. Dans un premier temps, la longueur des CNTs et l'état de dispersion sont comparés. Puis, dans un deuxième temps, la localisation des CNTs au sein de la morphologie du SBM des pré-composites est étudiée. Enfin, les propriétés mécaniques et électriques des composites sont décrites.

5.4.1 Longueur des CNTs et état de dispersion

5.4.1.1 Longueur des CNTs

La longueur des CNTs après une dispersion par voie fondu ou par voie solvant est mesurée par MEB pour un composite à 10 wt%. Par voie fondu, après une dispersion à 200 rpm, la longueur des CNTs est estimée à 290 nm. Par voie solvant après une dispersion d'une heure aux ultrasons la longueur est estimée à 610 nm. (Tableau 5-9) Le facteur de forme vaut donc 60 par voie solvant et 30 par voie fondu.

Produit	$S_{\text{CNTs}} (\%)$	Absorbance	$L_{\text{CNTs}} (\text{nm})$
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ -10NTp-200	<0.1	1,6	290
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ -25NTp-200	0.4		
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ -10NTs	0.1	1,7	610
$S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ -25NTs	0.2		

Tableau 5-9 : Pourcentage d'agrégats, absorbance UV-visible et longueur des CNTs pour une dispersion par voie fondu ou par voie solvant des composites $S_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$.

Un pré-composite préparé par voie solvant permet donc d'avoir des CNTs de facteur de forme plus important, la longueur étant doublée.

5.4.1.2 Etat de dispersion

Pour comparer l'état de dispersion par voie fondu et par voie solvant, nous avons choisi dans un premier temps de dissoudre le composite extrudé dans l'acétone et de mesurer la stabilisation par absorbance UV-visible. Dans ce cas, les absorbances UV-visible sont très voisines, 1.6 pour la voie fondu et 1.7 pour la voie solvant. L'état de la dispersion mesuré sur les solutions par absorbance UV-visible est donc similaire.

Dans un deuxième temps, le pourcentage d'agrégats mesuré par microscopie optique sur les échantillons massifs est comparé. Pour le pré-composite à 10 wt%, le pourcentage d'agrégats est de 0.1 % par voie solvant et inférieur à 0.1 % par voie fondu. Par contre, pour les pré-composites à 25 wt%, la voie solvant conduit à un pourcentage d'agrégats plus faible que la voie fondu. Pour tous les pré-composites, les teneurs en agrégats sont toujours inférieures à 0.5 %. La différence d'état de dispersion entre les deux voies ne semble pas significative.

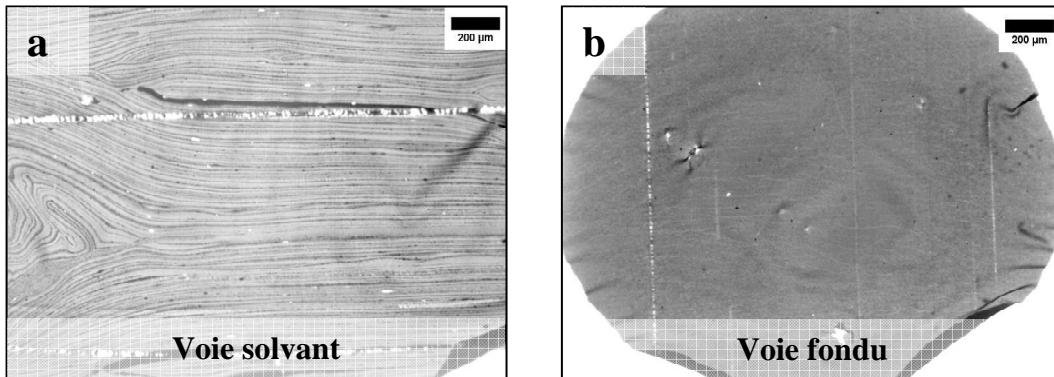


Figure 5-12 : Images de microscopie optique des composites a) $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -10NTs b) $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -10NTp-200.

5.4.2 Localisation des CNTs dans les composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT

Par des observations TEM et SAXS, nous avons caractérisé d'une part la morphologie du SBM en présence des CNTs et la localisation des CNTs dans cette morphologie pour les composites préparés par voie solvant et par voie fondu. Dans chaque cas, nous présenterons tout d'abord la structuration du SBM, en absence de nanotubes, après les différentes mises en forme.

5.4.2.1 Localisation des CNTs par voie solvant

5.4.2.1.1 Structuration dans le film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$: Acétone

Sur la Figure 5-13, nous présentons une coupe d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporé dans l'acétone, après un marquage au OsO₄. Le bloc B apparaît alors en noir, le bloc S en gris et le bloc M en blanc. Le film présente une structure « core-shell » avec un cœur PS (gris), une écorce PB (noire) et une matrice PMMA. Les objets sont sphériques ou légèrement oblongs, certains présentant un cœur noir, révélant l'intégration de diblocs SB à l'intérieur, avec un cœur PB. La structure est homogène dans l'échantillon, il n'y a pas d'organisation à grande échelle des micelles.

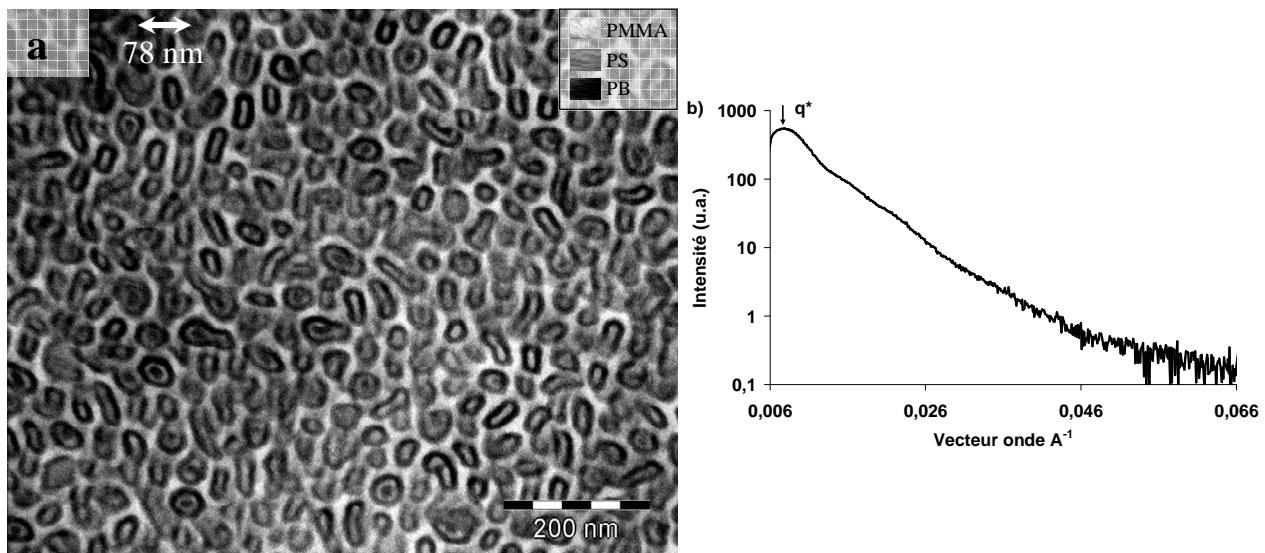


Figure 5-13 : a)-Image TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporé à partir d'une solution dans l'acétone (Marquage : Tetroxyde d'osmium)

b)-Spectre de diffusion aux petits angles du film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporé à partir d'une solution dans l'acétone à 10 wt%.

Le spectre de diffusion des rayons X aux petits angles du film est similaire à celui du SBM en solution à 10 wt% dans l'acétone : un seul pic à q^* caractéristique de la distance entre micelles est visible. Il correspond à une distance entre objets de 78 nm. Les ordres supérieurs ne sont pas visibles donc il n'y a pas d'organisation à grande distance. Après évaporation de l'acétone, l'organisation micellaire des solutions du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ est donc conservée.

5.4.2.1.2 Structuration dans le film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$: Chloroforme

Une image TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporé dans le chloroforme est présentée Figure 5-14. Le SBM se structure dans une morphologie cylindrique, le PS est à l'intérieur des cylindres, le PB à l'extérieur des cylindres et le PMMA en matrice. La distance entre les cylindres est de 56 nm.

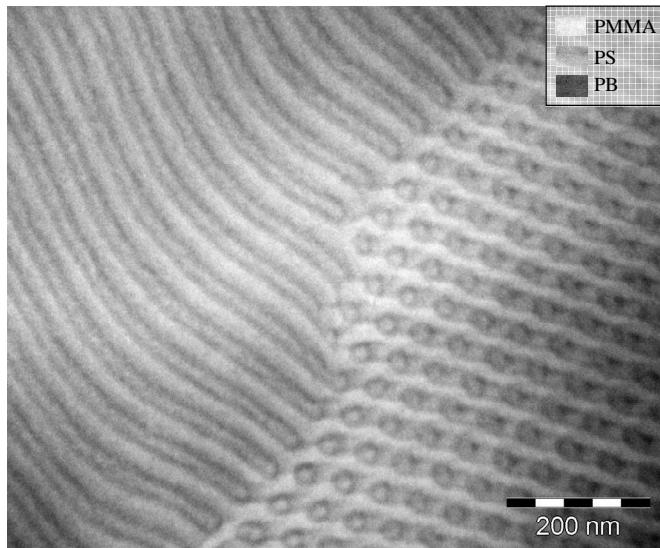


Figure 5-14 : Image TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporé à partir d'une solution dans le chloroforme (Marquage : Tétroxyde d'osmium)

5.4.2.1.3 Structuration des films des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}\text{-NT}$: Acétone

L'image TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ avec 1 wt% de CNTs évaporé à partir d'une solution dans l'acétone est présentée Figure 5-15. L'échantillon est marqué avec une solution d'acide phosphotungstique qui marque préférentiellement la phase PMMA. Ce marquage donne un contraste plus faible que le tétroxyde d'osmium mais il nous permet de visualiser à la fois les CNTs et le copolymère triblocs. Son inconvénient est que l'on ne différencie pas les phases PS et PB.

En présence de CNTs, le SBM est toujours organisé sous forme de micelles. La présence de 1 wt% de CNTs n'entraîne pas de modification importante de la morphologie. Pour des films avec des quantités plus importantes de CNTs allant jusqu'à 10 wt%, la morphologie ne semble pas non plus modifiée de façon importante. Si certains nanotubes semblent traverser la structure de SBM sans la perturber, d'autres nanotubes apparaissent enrobés d'une couche de PS/PB sur toute ou une partie de leur longueur. Cette couche mesure environ 15 nm. L'affinité des blocs S et B pour les CNTs permet donc de modifier la structuration du tribloc sur une distance limitée, de l'ordre de la taille de quelques micelles.

La couche de SBM modifié en tenant compte du PMMA mesure environ 20 nm. A partir de cette épaisseur, le rapport massique de SBM modifié sur la quantité de CNTs vaut environ 15 si tous les CNTs sont entourés par une gaine de SBM identique. Dans ce cas, pour un composite avec 1 wt% de CNTs, 15 wt% de SBM devrait être modifié. Avec 10 wt% de

CNTs, tout le SBM devrait être au contact des CNTs. La modification de structuration du tribloc concerne un pourcentage de SBM beaucoup plus faible que celui pouvant être estimé.

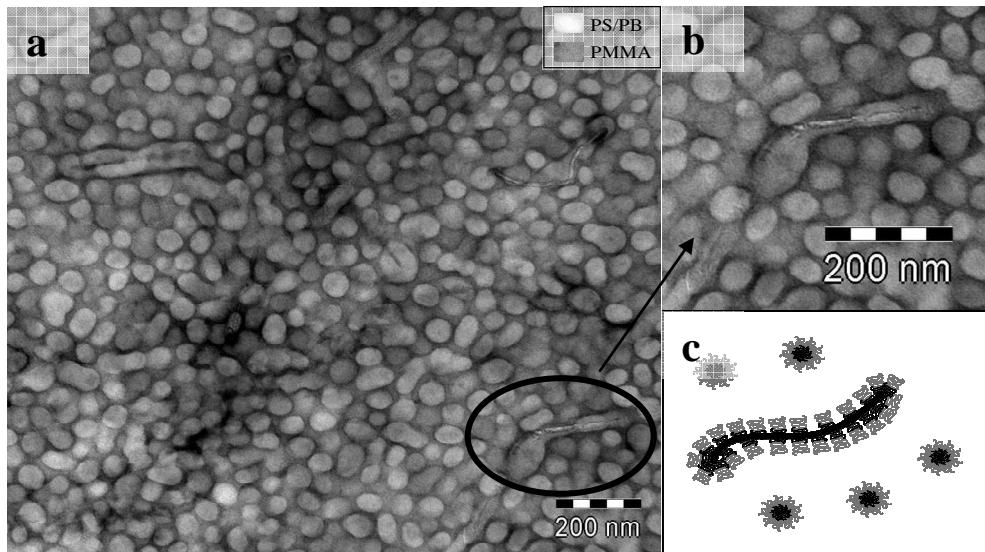


Figure 5-15 : a)-Image TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ avec 1 wt% de CNT évaporé à partir d'une solution dans l'acétone
 b)-Agrandissement (Marquage : acide phosphotungstique)
 c)-Schéma d'un CNT entouré d'une couche de SBM.

Les spectres de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) obtenus sur des films évaporés dans l'acétone avec 0 et 1 wt% de CNTs sont présentés Figure 5-16. Ils montrent un pic à q^* caractéristique de la distance inter-micellaire. La position de ce pic ne varie pas entre ces deux spectres. Comme pour les spectres obtenus sur les solutions, avec des concentrations plus importantes en CNTs, la diffusion des CNTs masque le pic caractéristique de la distance inter-micelles due aux SBM mais aucun autre pic ne semble visible. Il n'y a donc pas de modification importante de la structure en présence des CNTs ce qui correspond aux observations réalisées au TEM.

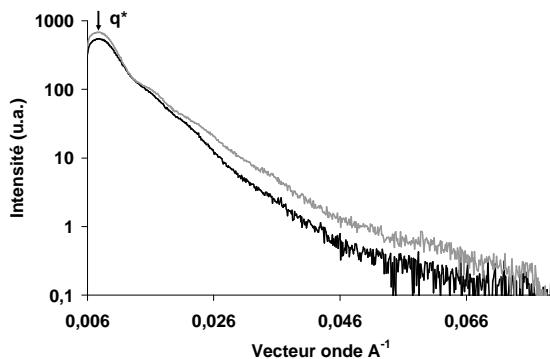


Figure 5-16 : Spectre de diffusion aux petits angles des films de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évaporés dans l'acétone avec 0 (—) et 1 (---) wt% de CNTs.

Les observations TEM des mêmes échantillons après un recuit de 24 h à 180 °C sont présentées Figure 5-17, avec un marquage à l'acide phosphotungstique. La structuration du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ évolue, un regroupement des micelles est observé, les interfaces sont plus planes. (Figure 5-17-a) En présence de CNTs, l'observation est identique indépendamment de la présence des CNTs : la structuration évolue de la même manière et certains CNTs restent entourés par une gaine de PS-PB.

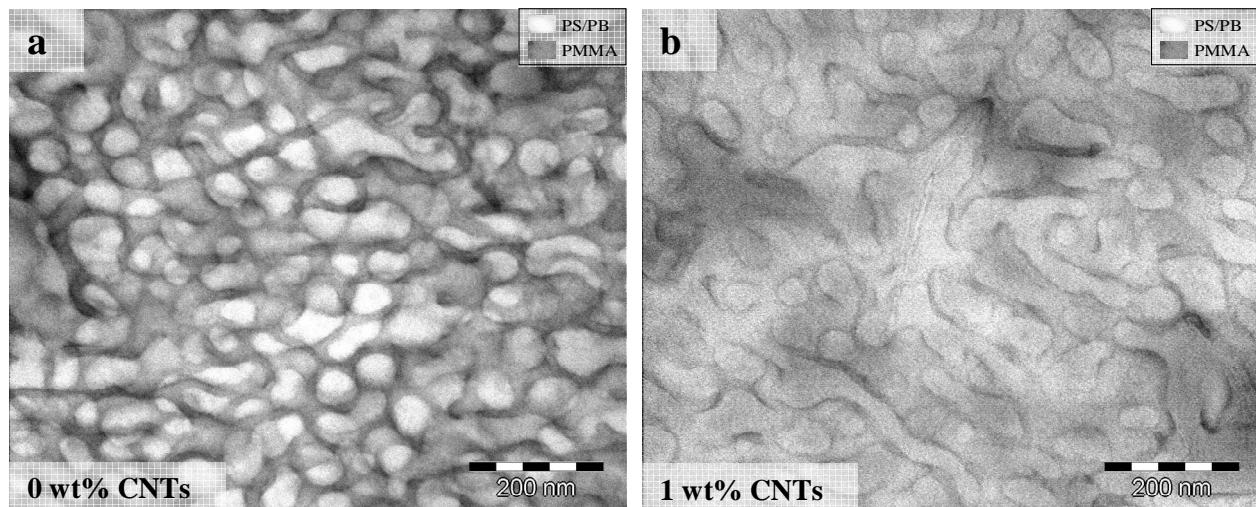


Figure 5-17 : Images TEM d'un film de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ avec a) 0 et b) 1 wt% de CNTs évaporé à partir d'une solution dans l'acétone et recuit 24 h à 180 °C. (Marquage: acide phosphotungstique)

5.4.2.2 Localisation des CNTs par voie fondu

5.4.2.2.1 Structuration du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie fondu

La morphologie du SBM après extrusion est très différente de celle après évaporation. Le système est hors de son équilibre thermodynamique et la morphologie est moins bien définie

que pour les films évaporés. Après extrusion, des domaines sphériques de PMMA d'une taille de 60-70 nm sont entourés d'une structure continue en PS et PB. Comme pour la voie solvant, le dibloc n'est pas expulsé de la structure, le SB est incorporé dans la structure du SBM. (Figure 5-18-a)

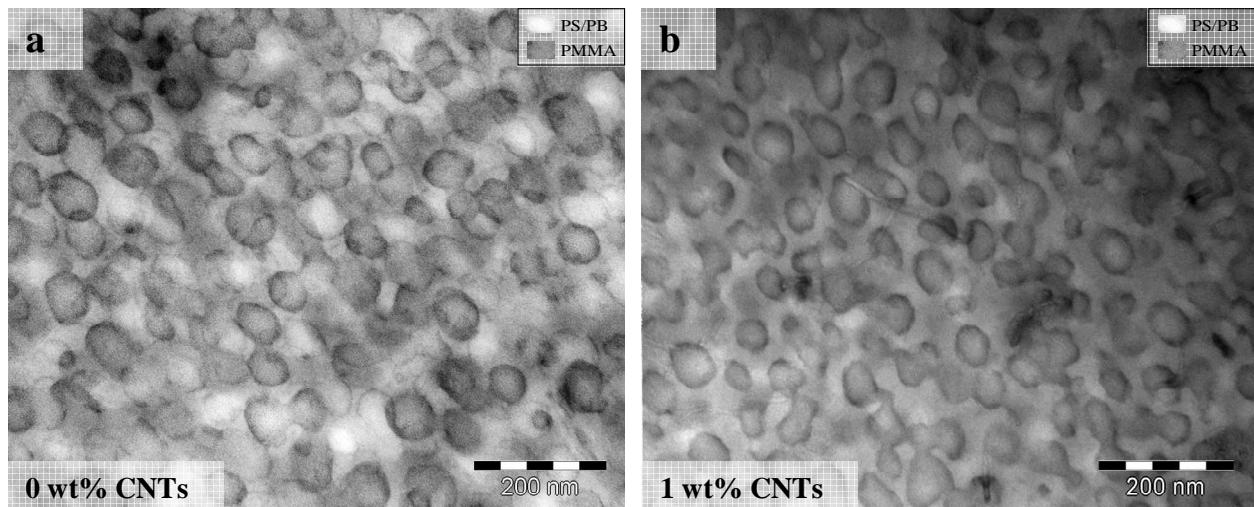


Figure 5-18 : Images TEM des composites extrudés a) $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -0NT-100 b) $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -1NT-100 en coupe perpendiculaire. (Marquage : acide phosphotungstique)

5.4.2.2.2 Structuration du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -INT par voie fondu

En présence de CNTs, la morphologie du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ n'est pas modifiée. Le PMMA forme toujours des domaines sphériques de taille similaire dans une matrice continue en PS-PB. Les CNTs ne semblent pas avoir de localisation préférentielle et ils paraissent traverser indifféremment tous les blocs PS, PB, PMMA sans distinction. (Figure 5-18-b) L'affinité différente de chaque bloc pour les CNTs ne suffit pas à induire une modification locale de la structure. Comme pour les composés préparés par voie solvant, l'observation reste identique pour des pourcentages de CNTs allant jusqu'à 10 wt%.

Pour les concentrations relatives SBM/CNTs que nous avons étudiées, typiquement entre 10 et 100 en rapport massique, la morphologie obtenue par voie solvant et par voie fondu ne semble pas profondément modifiée par la présence des CNTs. Par voie fondu, aucune modification claire n'a pu être mise en évidence. Par voie solvant, certains CNTs sont entourés d'une gaine de PS/PB, la morphologie micellaire du film restant inchangée.

5.4.3 Propriétés mécaniques des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}\text{-NT}$

5.4.3.1 Propriétés mécaniques du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie solvant/fondu

Les courbes de DMA du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ sans CNTs sont réalisées en mode tension sur des films préparés par voie solvant et par voie fondu. (Figure 5-19) Le film est sollicité à 1 Hz avec une amplitude de 20 μm , soit une petite déformation de 0.1 %. La présence de chaque bloc est visible via sa propre température de transition vitreuse. Chaque passage de transition correspond à un maximum du module (E'') et à une chute du module (E'), on peut estimer celle du PB à -80 °C, celle du PS à 90 °C et enfin celle du PMMA à 140 °C. Au-delà de 140 °C l'écoulement du matériau est observé.

Dans un premier temps, les évolutions des transitions vitreuses (T_g) de chaque bloc sont comparées pour les deux voies de préparation. (Figure 5-19) La T_g du PB passe de -79 °C pour la voie solvant à -68 °C pour la voie fondu, elle augmente donc de 11°C. De plus la chute de module (E') associée est plus importante pour le film fondu car la phase PB est alors la phase continue. La T_g du PMMA diminue de 7 °C quand on passe de la voie solvant à la voie fondu. L'évolution de la T_g du PS est plus difficile à évaluer car elle ne provoque pas de chute du module (E') sur le film évaporé, tandis qu'elle conduit à une chute du module (E') importante à 89°C pour la voie fondu, car dans le film fondu, le PS est dans la phase continue. (Tableau 5-10)

CNTs (wt%)	Voie fondu			Voie Solvant	
	T_g (°C)			T_g (°C)	
	PB	PS	PMMA	PB	PMMA
0	-68	89	137	-79	144
1	-68	87	138	-78	145
3				-78	145
5	-70	87	136	-77	143
10	-71	86	136	-78	143

Tableau 5-10 : Transitions vitreuses du PB, PS, PMMA mesurées en analyse dynamique mécanique au maximum de la $\tan(\delta)$ pour les composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}\text{-NT}$ préparés par voie fondu et solvant.

L'augmentation de la T_g de la phase molle (PB) dans le cas de la voie fondu peut s'expliquer par la modification de morphologie. En effet la phase PB est en inclusion dans le film évaporé

et en phase continue dans le jonc extrudé. Dans un copolymère diblocs, le passage de la phase molle d'une phase en inclusion à une phase continue implique une augmentation de la Tg due au changement de dilatation de contrainte imposé par la phase dure sur la phase molle.¹⁶

La diminution de la Tg de la phase dure est principalement due à un élargissement du volume interfacial. Dans les copolymères diblocs, une augmentation du volume interfacial entraîne une diminution de la Tg de la phase dure et une légère augmentation de la Tg de la phase molle.¹⁷ Le passage en extrusion conduit à une interface plus large que dans le film évaporé. L'intervalle de transition a augmenté comme on peut le constater sur la largeur des pics de tan (δ).

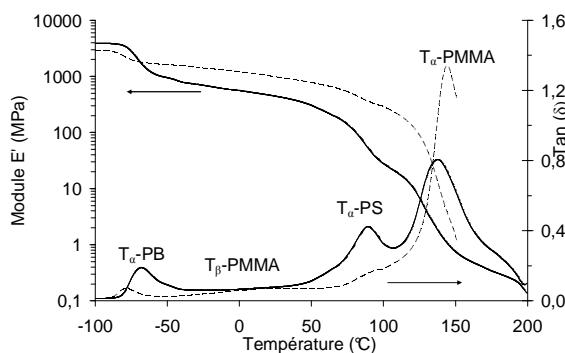


Figure 5-19 : Analyse dynamique mécanique (module E' et tan (δ)) du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ préparé par voie solvant (—) et par voie fondu (—).

5.4.3.2 Propriétés mécaniques par voie solvant

Une mesure mécanique en DMA des films de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, évaporés avec différents pourcentages de CNTs et préparés dans les meilleures conditions, est présentée Figure 5-20. Comme pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ seul, avec les CNTs, les Tg des 3 blocs sont visibles : celle du PB à -79 °C, celle du PS moins distincte car proche de celle du PMMA et celle du PMMA à 144 °C. Leurs positions ne varient sensiblement pas avec la présence des CNTs, indiquant que ces derniers n'ont pas d'effet sur les mouvements locaux des chaînes. De même, aucun changement pouvant être dû à une modification de structure n'est observée, ce qui correspond aux observations TEM.

Le principal effet de la présence des CNTs est une légère augmentation du module qui sera discutée dans la partie suivante. L'amplitude de tan (δ), au passage de la Tg du PMMA diminue quand la teneur en nanotubes augmente. Ceci peut correspondre en partie à une diminution de la quantité de PMMA présent et surtout à une mobilité réduites des chaînes due

aux CNTs. Après la Tg du PMMA, pour les composites de 0 à 5 wt%, il y écoulement du matériau mais dans le cas du composite à 10 wt%, un plateau à 5 MPa est visible. La présence de ce plateau indique que les CNTs forment un réseau percolant suffisant pour éviter l'écoulement.

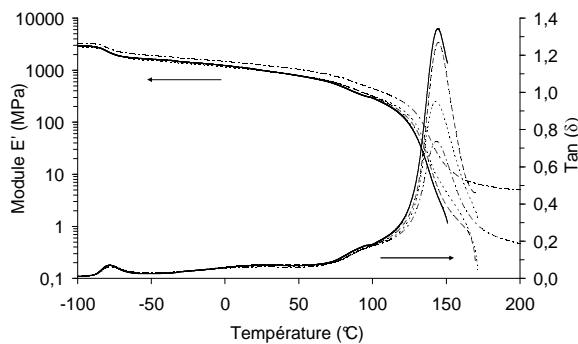


Figure 5-20 : Analyse dynamique mécanique (module E' et $\tan(\delta)$) des films de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NTs évaporés à partir d'une solution dans l'acétone avec différentes concentrations de CNTs : 0 wt% (—), 1 wt% (— —), 5 wt% (---), 10 wt% (— — —).

5.4.3.3 Propriétés mécaniques par voie fondu

Enfin, les propriétés des films de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT préparés par voie fondu sont mesurées en DMA et présentées Figure 5-21. Comme pour la voie solvant, la position des Tg des trois blocs est visible avec les CNTs et elle n'évolue pas avec la teneur en CNTs. Cette absence de modification implique aussi que les CNTs n'ont pas d'effet sur les mouvements locaux des chaînes sollicitées au cours de l'expérience et mobiles à la transition vitreuse. Par contre, si la position de la Tg du PS n'évolue pas, son amplitude diminue beaucoup, celle du PB un peu moins. Les chutes de module associées à ces deux transitions diminuent de manière très significative quand la teneur en nanotubes augmente. La diminution de $\tan(\delta)$ au passage de la Tg du PS et du PB peut être associée à une diminution de la quantité de PS et de PB présents dans le composite et à la mobilité des chaînes. Le PS et le PB sont tous les deux en phase continue et plus ou moins en contact avec les nanotubes. Quand la teneur en nanotubes augmente, de plus en plus de blocs PS et PB sont « piégés » par les nanotubes et ne sont plus mobiles aux passages des Tg. Au passage de la Tg du PMMA, le pic de $\tan(\delta)$ augmente, cette augmentation peut peut-être s'expliquer par une incorporation du PS dans la phase PMMA. Cette incorporation serait d'autant plus importante avec l'augmentation de la quantité de CNTs.

La présence des CNTs et la formation d'un réseau interconnecté semble avoir plus d'impact sur la phase continue que ce soit pour la voie solvant ou la voie fondu. En effet, quand le PS et le PB étaient en inclusion, après une mise en forme solvant, l'effet était moins important.

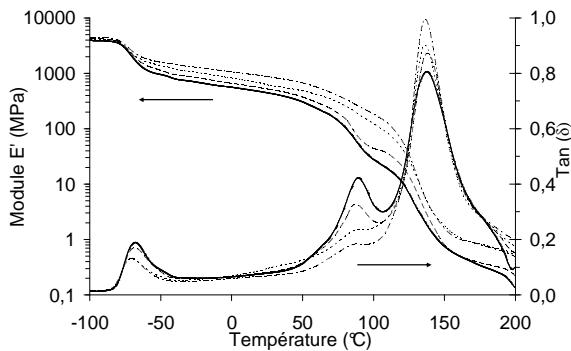


Figure 5-21 : Analyse dynamique mécanique (module E' et $\tan(\delta)$) des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100 avec différentes concentrations en CNTs 0 wt% (—), 1 wt% (— —), 5 wt% (— · —), 10 wt% (— · · —).

L'impact du taux de CNTs sur le module est donc surtout visible au-dessus des T_g du PB et du PS. L'augmentation du module à 25 °C par rapport au module sans CNTs est tracée Figure 5-22 pour la voie solvant et la voie fondu, ainsi que la prédition du modèle de Haplin-Tsai pour les deux cas. Les valeurs intervenant dans le modèle sont les longueurs des CNTs mesurées précédemment de 400 nm pour la voie fondu et de 600 nm pour la voie solvant, le module des CNTs estimé à 500 GPa pour les deux voies et le module de la matrice (E_0) correspondant à celui mesuré en DMA.

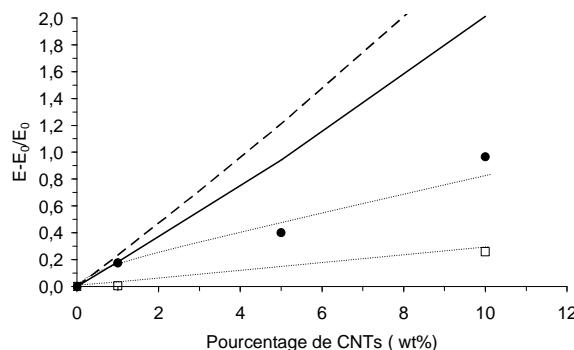


Figure 5-22 : Augmentation du module à 25 °C mesuré en analyse dynamique mécanique et calculé avec le modèle de Haplin-Tsai sur les composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100 mesuré (●), théorique (—) et $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NTs mesuré (□), théorique (— —).

Pour la voie fondu, comme dans le cas du PA-6, pour les faibles pourcentages en CNTs, les valeurs sont proches de la théorie, mais pour les pourcentages élevés, elles sont beaucoup plus

faibles. Par contre, pour la voie solvant, les valeurs sont toujours beaucoup plus faibles que la théorie et les augmentations sont moins importantes que pour la voie fondu. Le module est mesuré à 25 °C largement après la Tg du PB dans les deux cas, mais pour la voie solvant, le PB est en inclusion et pour la voie fondu, le PB est dans la phase continue.

Une mauvaise estimation du modèle de Haplin-Tsai pour ces composites provient probablement du fait que le module E_0 est estimé sur l'échantillon total SBM alors qu'en fait, les nanotubes sont localisés dans chaque phase du SBM de module différent.

5.4.4 Propriétés électriques

La conductivité est mesurée en volume, sur les films évaporés pour la voie solvant, sur les films pressés pour la voie fondu.

Pour la voie fondu, si le film est pressé à 190 °C, le seuil de conductivité des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT se situe entre 3 et 5 wt%. (Figure 5-23) Si le film est pressé à 250 °C, le seuil de conductivité est abaissé entre 1 et 2 wt%.

Pour la voie solvant, le seuil se situe entre 0 et 1 wt% et les valeurs de conductivité sont très proches de celles obtenues sur les composites par voie fondu après un traitement thermique à 250 °C. Cette différence de seuil de conductivité peut s'expliquer par différents paramètres : la longueur et l'orientation des CNTs ainsi que par les conditions de mise en forme très différentes.

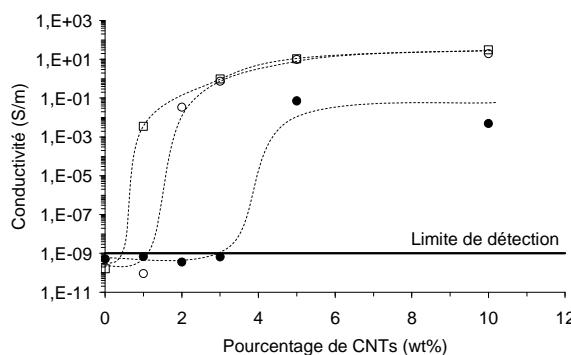


Figure 5-23 : Conductivité des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100 pressés à 250 °C (○) et pressés à 190 °C (●) et des composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NTs (□).

Afin de s'affranchir des conditions de mises en forme différentes, nous avons utilisé le protocole suivant :

- dissolution dans l'acétone,

- précipitation dans le méthanol,
- passage à la presse à 190 °C
- mesure de la conductivité.

L'étape de précipitation permet de limiter l'orientation et la formation d'agrégats, par rapport à une évaporation. Ainsi, les deux composites initialement préparés par voie solvant et par voie fondu ont la même orientation et ont subi la même mise en forme. Les composites issus de la préparation par voie fondu ont un seuil entre 3 et 5 wt% tandis que les composites issus de la préparation par voie solvant ont un seuil entre 1 et 2 wt%. Les composites testés ont maintenant, un même état d'orientation et une même morphologie, la différence de conductivité doit dépendre principalement de la longueur des CNTs. Les longueurs des nanotubes mesurées sont respectivement de 400 et 580 nm pour les dispersions par voies fondu et solvant, ce qui correspond à des seuils de percolation estimés respectivement à 2.5 et 3.5 wt% en considérant le modèle du volume exclu. Expérimentalement, nous mesurons des seuils vers 1.5 et 4 wt%, peut-être y a-t-il d'autres paramètres non considérés, comme une meilleure qualité de dispersion par voie solvant non visible ou une dégradation moindre de la surface des nanotubes.

Produit	Absorbance	L_{CNTs} (nm)
$\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}-1\text{NT-100}$	1,6	400
$\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}-1\text{NTs}$	1,7	580

Tableau 5-11 : Absorbance UV-visible et longueur des CNTs pour une dispersion par voie fondu ou par voie solvant des composites $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}$ avec 1 wt% de CNTs.

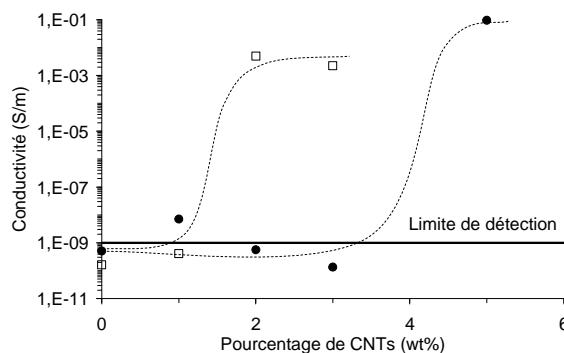


Figure 5-24 : Conductivité des composites $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}-\text{NT-100}$ (●) et $\text{S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}-\text{NTs}$ (□) après précipitation/pressage.

5.5 *Principales conclusions du chapitre 5*

Les CNTs ont été dispersés par voie solvant et par voie fondu dans un copolymère triblocs. Pour chaque méthode, les conditions conduisant aux meilleurs états de dispersion ont été déterminées.

Pour la voie solvant, une solution stable de CNTs a été obtenue dans un solvant sélectif du copolymère triblocs sans greffage chimique. Les CNTs sont entourés d'une couche de polymère en solution. Le bloc en mauvais solvant est en interaction avec les CNTs tandis que le bloc en bon solvant entraîne une répulsion stérique entre les CNTs. La quantité de polymère nécessaire à la stabilisation des CNTs augmente lorsque la taille du bloc en mauvais solvant diminue.

De plus, les morphologies du SBM sont différentes : par voie solvant la morphologie est micellaire avec une phase continue de PMMA, et par voie fondu la morphologie est micellaire avec une phase continue PS-PB. Dans les deux cas, la présence des CNTs ne modifie pas la morphologie du SBM. Par voie solvant, certains CNTs sont entourés d'une couche de PS/PB. Par voie solvant et par voie fondu, il est possible de disperser des CNTs dans le SBM pour obtenir des pré-composites à 10 et 25 wt% en CNTs tout en ayant un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.5 %. L'une des principales différences entre les deux modes de dispersion est la longueur des CNTs dans le pré-composite, le facteur de forme étant deux fois plus grand pour la voie solvant. L'inconvénient de cette voie solvant est la quantité importante de solvant nécessaire à une bonne qualité de dispersion.

Si on compare les propriétés de ces deux dispersions, les propriétés électriques sont meilleures après une dispersion solvant, par contre le gain en propriétés mécaniques est plus grand après une dispersion par voie fondu.

Références

- ¹ Bahr JL, Mickelson ET, Bronikowski MJ, Smalley RE, Tour JM. Chemical Communications 2001; 6: 193-194.
- ² Baskaram D, Mays JW, Bratcher MS. Chemistry of Materials 2005; 17: 3389-3397.
- ³ Badelaire S, Poulain P, Maugey M, Zakri C. Langmuir 2004; 20: 10367-10370.
- ⁴ Matarredona O, Rhoads H, Li Z, Harwell H, Balazano L, Resasco DE. The Journal of Physics Chemistry B 2003; 107: 13357-13367.
- ⁵ Tan Y, Resasco DE. The Journal of Physics Chemistry B 2005; 109: 14454-14460.
- ⁶ Brandrup J, Immergut EH, Grulke EA. "Polymer Handbook", 4rd edition, Wiley interscience, 1999.
- ⁷ Stadler R, Auschra C, Beckmann J, Krappe I, Voigt-Martin I, Leibler L. Macromolecules 1995; 28: 3080-3097.
- ⁸ Nativ-Roth E, Shvartzman-Cohen R, Bounioux C, Florent M, Zhang D, Szleifer I, Yerushalmi-Rozen R. Macromolecules 2007; 40: 3676-3685.
- ⁹ Sluzarenko N, Heurtefeu B, Maugey M, Zakri C, Poulin P, Lecommandoux S. Carbon 2006; 44: 3207-3212.
- ¹⁰ Moore VC, Strano MS, Haroz EH, Hauge RH, Smalley RE. Nanoletters 2003; 3: 1379-1382.
- ¹¹ Shaffer MSP, Windle AH. Macromoleclues 1999; 32: 6864-6866.
- ¹² Sumita M, Sakata K, Asai S, Miyasaka K, Nakagawa H. Polymer Bulletin 1991; 25: 265-271.
- ¹³ Katada A, Konishi Y, isogai T, Tominaga Y, Asai S, Sumita M. Journal of Applied Polymer Science 2003; 89: 1151-1155.
- ¹⁴ Wu G, Asai S, Zhang C, Miura T, Sumita M. Journal of Applied Physics 2000; 88: 1480-1487.
- ¹⁵ Barber AH, Cohen SR, Wagner HD. Physical Review Letters 2004; 92: 186103.
- ¹⁶ Wang B, Krause S. Macromolecules 1987; 20: 2201-2208.
- ¹⁷ Morèse-Séguéla B, Saint-Jacques M, Renaud JM, Prud'homme J. Macromolecules 1980; 13: 100-106.

Chapitre 6 : Dispersion des pré-composites SBM/CNTs dans le PA-6

6.1 Introduction

La dispersion dans les pré-composites de SBM/CNTs par voie solvant et par voie fondu a été optimisée dans le chapitre précédent. Les pré-composites ainsi obtenus sont dispersés dans le PA-6 par voie fondu. Dans un premier temps, l'état de la dispersion est étudié dans le composite final en fonction de la teneur en CNTs des pré-composites à 10 et 25 wt% et en fonction de la viscosité du pré-composite.

Puis, la localisation des CNTs et leur influence sur la cristallisation du PA-6 sont étudiées pour les pré-composites préparés par voie solvant et par voie fondu. Ensuite, les propriétés électriques et mécaniques des composites obtenus sont caractérisées. L'évolution des seuils de conductivité par rapport à la dispersion directe des CNTs dans le PA-6 est expliquée principalement par la localisation spécifique des CNTs pré-dispersés dans le SBM.

Enfin, les pré-composites sont re-dispersés dans une matrice amorphe et compatible avec le SBM : le PMMA. La localisation des CNTs et les propriétés électriques de ces composites sont alors étudiées.

6.2 Etat de la dispersion dans le PA-6

Les pré-composites SBM/CNTs préparés par voie solvant ou fondu ayant un pourcentage d'agrégats suffisamment faible, sont dispersés dans le PA-6 par voie fondu. Cette dispersion s'effectue à partir des pré-composites contenant 10 ou 25 wt% de CNTs.

Pour la voie solvant, un pré-composite à 25 wt% correspond à un rapport SBM/CNT de 3 ce qui est au-dessus du rapport de stabilité déterminé dans le chapitre précédent.

Pour la voie fondu, les pré-composites avec les SBM sont réalisés dans les conditions d'extrusion établies dans le paragraphe 5.3.2. Les poudres de SBM et de CNTs sont broyées au mortier puis extrudées à 190 °C, 200 rpm pendant 8 min sous azote. L'état de la dispersion pour chaque pré-composite utilisé est vérifié, le pourcentage d'agrégats de surface supérieure à 40 μm^2 , est toujours inférieur à 0.5 %. Des pré-composites de compositions 10 et 25 wt% sont utilisés comme pour la voie solvant.

6.2.1 Etat de la dispersion par voie solvant et par voie fondu

6.2.1.1 Etat de la dispersion avec un pré-composite à 10 wt%

La dispersion dans le PA6¹⁵ des pré-composites se fait dans l'extrudeuse à 250 °C, 100 rpm. Nous avons choisi cette vitesse de rotation des vis afin de rendre compte de l'apport du pré-composite. En effet, à cette vitesse de cisaillement, la dispersion directe des CNTs dans le PA-6 est imparfaite. Le pourcentage d'agrégats est mesuré sur des composites préparés avec et sans pré-composites extrudés pendant des durées variables. Les composites ont tous une teneur en CNTs de 1 wt% et dans le cas des pré-composites 9 wt% de S₁₄¹¹B₁₉M₆₇.

Sur la Figure 6-1, nous avons reporté l'évolution du pourcentage d'agrégats avec la durée d'extrusion pour différents systèmes. Quelle que soit la durée de dispersion, le pourcentage d'agrégats est plus faible avec les dispersions réalisées à partir des pré-composites de SBM. Cependant, pour la voie fondu et la voie solvant, un mélangeage de 8 min est tout de même nécessaire pour avoir un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %. Sans pré-composites, il faut extruder 20 min avec un cisaillement de 100 rpm pour obtenir un pourcentage d'agrégats équivalent. (Figure 6-1)

L'amélioration de la dispersion n'est pas due à la présence des SBM. En effet avec un pré-composite réalisé avec du PA-6 puis dispersé dans le PA-6, le pourcentage d'agrégats évolue de la même manière qu'avec les pré-composites à base de SBM. (Figure 6-1) L'amélioration

de la dispersion est due à l'action mécanique fournie lors de la préparation du pré-composite qui a désenchevêtré les CNTs.

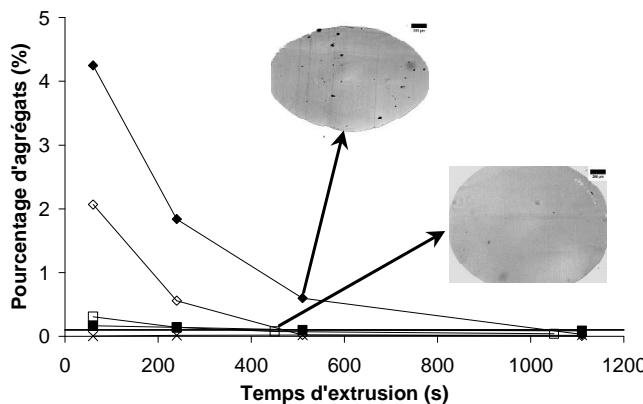


Figure 6-1: Pourcentage d'agrégats en fonction de la durée d'extrusion pour les composites PA6¹⁵-1NT-100 (◆), PA6¹⁵-1NT-200 (◇), PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-100 (■), PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100 (□) et PA6¹⁵-1NT-9PA6¹⁵-100 (×).

6.2.1.2 Etat de la dispersion pour les pré-composites à 25 wt%

Pour augmenter la teneur en CNTs sans trop augmenter la teneur en SBM, il est indispensable d'utiliser des pré-composites plus chargés en CNTs. En conséquence, des dispersions sont réalisées à partir de pré-composites à 25 wt% par voie fondu et solvant pour avoir un pourcentage final de 3 wt% en CNTs et 9% en SBM dans le PA-6. Le pourcentage d'agrégats mesuré est alors de 5.0 % par voie fondu et de 3.5 % par voie solvant alors qu'une dispersion directe à 200 rpm pour la même teneur finale en CNTs donne un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %. (Figure 6-2) L'utilisation d'un pré-composite bien dispersé (teneur en agrégats inférieure à 0.5 %), n'est donc pas suffisante pour avoir un pourcentage d'agrégats faible après dispersion dans le PA-6.

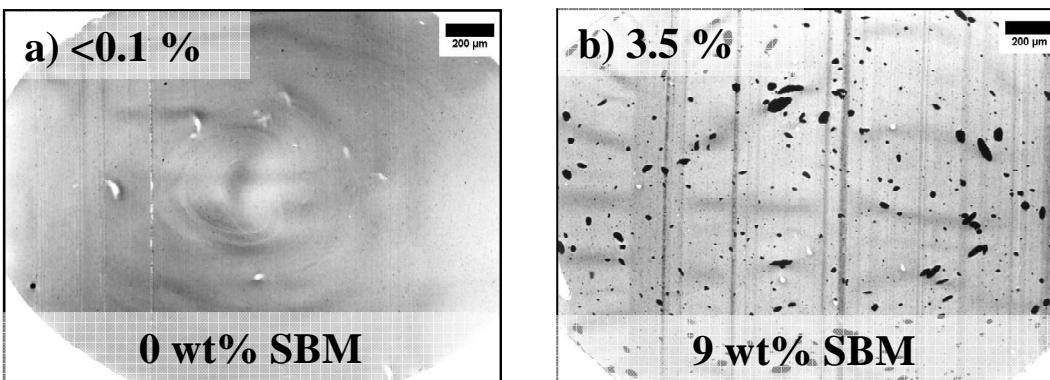


Figure 6-2 : Photos de microscopie optique des composites a) PA6¹⁵-3NTp-200 b) PA6¹⁵-3NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100. Le nombre dans l'insert correspond au S_{CNTs} (%).

Cette augmentation du pourcentage d'agrégats n'est pas due à une plus grande quantité de CNTs mais à la concentration importante du pré-composite. En effet, nous avons préparé des pré-composites par voie solvant avec des pourcentages croissants de CNTs, ceux-ci sont ensuite dispersés dans le PA6¹⁵ pour atteindre un pourcentage de 1 wt% dans le composite final. On constate que le pourcentage d'agrégats augmente avec la concentration de CNTs dans le pré-composite. Avec un pré-composite à 10 wt%, il y a moins de 0.1 % d'agrégats mais avec le pré-composite à 25 wt%, le pourcentage d'agrégats est de 2.6 %. (Figure 6-3)

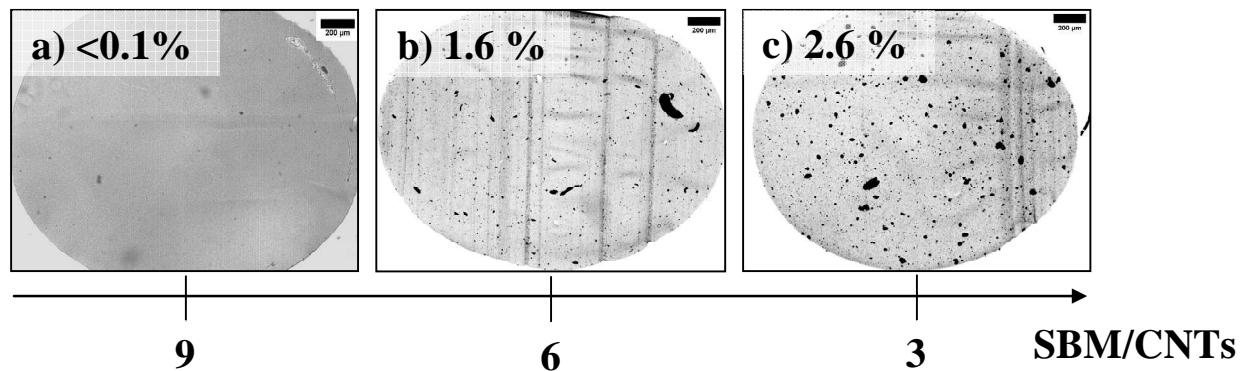


Figure 6-3 : Photos de microscopie optique a) PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100 b) PA6¹⁵-1NT-6S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100 c) PA6¹⁵-1NT-3S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100. Le nombre dans l'insert correspond au S_{CNTs} (%).

Plus le pré-composite est concentré, plus sa viscosité est importante par rapport à celle de la matrice et plus le rapport des viscosités devient grand, entraînant une séparation de phase macroscopique.^{1,2,3} Dans le PA6¹⁵, nous n'avons pas réussi à disperser un pré-composite réalisé à partir du S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ plus concentré que 10 wt% en conservant un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %.

Nous pensons donc que cette dégradation de l'état de la dispersion est due à un problème de viscosité et non à un problème de qualité de la dispersion initiale du pré-composite. Pour vérifier ce point, des dispersions ont été faites dans le PA6³⁰ de viscosité bien supérieure à celle du PA6¹⁵. La dispersion de 3 wt% de CNTs à partir d'un pré-composite avec 25 wt% de CNTs donne un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 % dans le PA6³⁰ tandis que dans le PA6¹⁵, à partir du même pré-composite, le pourcentage d'agrégats est de 3.5 %. (Figure 6-4)

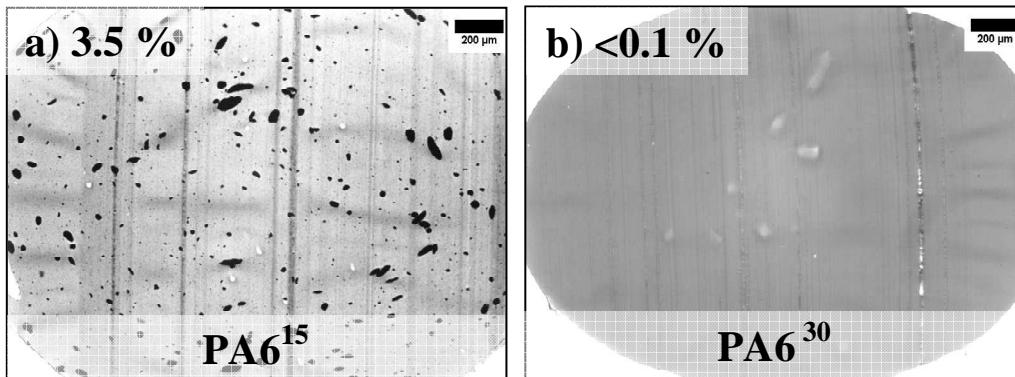


Figure 6-4 : Photos de microscopie optique d'un mélange PA6-3NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 avec a) PA6¹⁵ b) PA6³⁰. Le nombre dans l'insert correspond au S_{CNTs} (%).

Nous avons donc montré que l'état de dispersion du composite final est fortement dépendant des viscosités relatives de la matrice et du pré-composite. La teneur maximale en nanotubes du pré-composite dépend donc de la viscosité de la matrice finale. Si les viscosités ne sont pas adaptées, le pourcentage d'agrégats du composite final peut être plus important que celui obtenu par dispersion directe.

6.2.2 Impact de la viscosité

Nous avons cherché à mieux comprendre et à quantifier les différences de viscosité afin d'optimiser la structure du SBM et la teneur en CNTs. Nous avons, pour cela, utilisé différents SBM. La dispersion de pré-composites à 25 wt% réalisés avec des SBM différents, conduit à des pourcentages d'agrégats très différents dans le composite final, allant de 0 à 15 %. Ces SBM ont des compositions, des masses et des taux de diblocs différents, nous les avons caractérisés par leurs viscosités.

Les mesures de la viscosité sur les SBM extrudés sans charges ont été réalisées en déformation imposée, à 250 °C, la température de l'extrusion. Nous considérerons que les viscosités mesurées, en régime linéaire à 100 rad.s⁻¹ sont des ordres de grandeur corrects de

viscosité des différents polymères dans l'extrudeuse quand la vitesse de vis est de 100 rpm, la vitesse de cisaillement dans l'extrudeuse pouvant être approximé par la vitesse de rotation des vis.¹

Nous avons tracé le pourcentage d'agrégats pour les composites, avec 3 wt% de CNTs, réalisés à partir des pré-composites à 25 wt% avec ces différents SBM, en fonction des viscosités des SBM. (Figure 6-5-a)

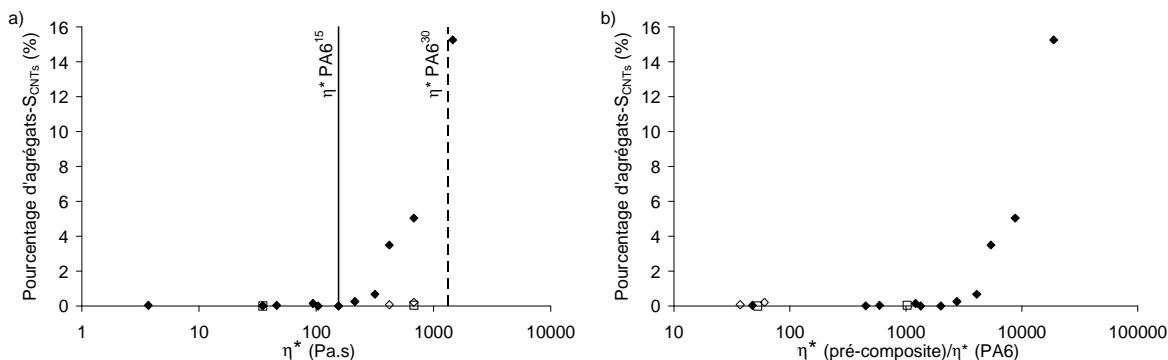


Figure 6-5 : Pourcentage d'agrégats des composites PA6¹⁵-3NT-9SBM (◆), PA6¹⁵-3NT-27SBM (◇), PA6³⁰-3NT-9SBM (□) en fonction de a) la viscosité du SBM b) du rapport des viscosités du pré-composite et de la matrice.

Lorsque la viscosité de la matrice du pré-composite (le SBM) augmente, le pourcentage d'agrégats mesuré en microscopie optique augmente. (Figure 6-5-a) Pour les dispersions réalisées à partir des pré-composites à 25 wt% dans le PA6¹⁵ : le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 % pour les SBM ayant une viscosité inférieure à celle du PA6¹⁵ et il est supérieur à 0.1 % quand les viscosités sont supérieures à celle du PA6. Avec les mêmes pré-composites dans le PA6³⁰, le pourcentage d'agrégats est toujours inférieur à celui dans le PA6¹⁵. De plus, avec les pré-composites à 10 wt% dans le PA6¹⁵, le pourcentage d'agrégats est également plus faible que celui avec les composites à 25 wt% pour une même teneur en CNTs dans le composite.

La viscosité de la matrice semble bien être le critère pertinent pour rendre compte de l'état de dispersion mais il serait plus correct de tracer le pourcentage d'agrégats en fonction du rapport des viscosités relatives du pré-composite et de la matrice en PA-6.

Pour ce faire, la viscosité du pré-composite va être évaluée à partir de la viscosité du SBM. La viscosité du composite est lié à la fraction volumique de charge par une loi empirique⁴ :

$$\ln \eta / \eta_s = [\eta]^* \phi$$

Où η et η_s représente la viscosité du composite et de la matrice respectivement, Φ la fraction volumique de charge et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque.

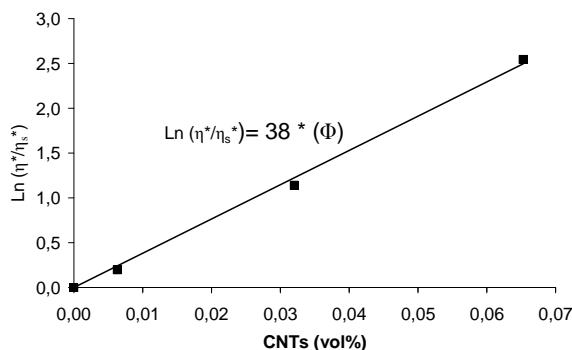


Figure 6-6 : Viscosité pour le composite $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100 (■) à différentes concentrations en CNTs et ajustement avec l'équation (—).

La viscosité du composite $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ /CNTs est mesurée en déformation imposée dans le régime linéaire en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en CNTs à 190 °C. La viscosité mesurée à 100 rad.s⁻¹ est tracée Figure 6-6 en fonction de la concentration volumique en CNTs. L'équation permet un ajustement correct des points pour les composites $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100. (Figure 6-6) A partir de cet ajustement, il est possible d'avoir accès à la viscosité du pré-composite à 10 et 25 wt%. Pour les autres SBM, les mesures de la viscosité n'ont pas été réalisées avec différentes teneurs en CNTs, mais uniquement pour la matrice pure en SBM. Pour avoir une idée de la viscosité des pré-composites, nous prendrons la même valeur pour la viscosité intrinsèque de 38 pour tous les SBM, quelle que soit la température de l'extrusion.

Le pourcentage d'agrégats est alors tracé en fonction du rapport de la viscosité du pré-composite utilisé sur la viscosité de la matrice en PA-6. (Figure 6-5-b) Le pourcentage d'agrégats augmente avec la valeur du rapport des viscosités et il diverge pour un rapport critique de 2000 environ. Nous n'expliquons pas ce rapport important, d'autant plus que la viscosité des différents polymères (le SBM et le PA-6) évolue ici dans le temps au cours de l'extrusion à cause de la localisation des CNTs qui changent de matrice.

6.2.3 Effet du dibloc sur l'état de dispersion

Les SBM utilisés ne sont pas purifiés et contiennent un taux important de diblocs SB entre 20 et 40 wt% selon les SBM. L'effet du dibloc a été étudié pour certains SBM, le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ et le $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ qui ont respectivement 21 et 35 % de diblocs. Ces SBM ont été purifiés selon le protocole décrit en annexe 2 avant la préparation des pré-composites. Pour le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$, le pourcentage d'agrégats augmente après purification, il passe de 0.3 à 0.7 %. Pour le $S_{36}^9B_{11}M_{53}$, le pourcentage d'agrégats reste identique, il est inférieur à 0.1 % avant et après purification.

La viscosité en déformation imposée des SBM non chargés est mesurée avant et après purification à la température d'extrusion. (Figure 6-7) La viscosité évolue entre le SBM brut et le tribloc seul. Pour le tribloc $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ la viscosité est supérieure à celle du produit brut sur toute la gamme de fréquences angulaires. La viscosité restant inférieure au rapport critique des viscosités établies ci-dessus, le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 %. Pour le $S_{27}^{11}B_{30}M_{43}$, aux faibles fréquences angulaires, la viscosité du SBM brut est supérieure à celle du tribloc pur, puis les viscosités se croisent aux hautes fréquences angulaires. A une fréquence angulaire de 100 rad.s⁻¹, la viscosité du tribloc est plus importante que celle du SBM brut, ce qui peut expliquer l'augmentation du pourcentage d'agrégats. La structuration du SBM change en présence de SB selon son intégration dans la structure ce qui explique les modifications de viscosité.⁵

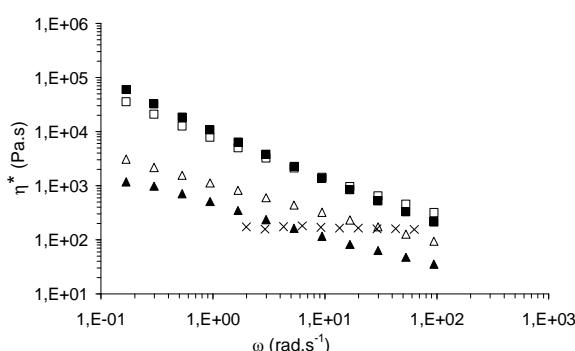


Figure 6-7 : Viscosité du PA6¹⁵ (X) et des SBM le $S_{24}^{11}B_{31}M_{45}$ (■) et le $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ (▲) mesurée à 250 °C. Dans la légende les symboles pleins correspondent aux SBM non purifiés et les symboles vides aux SBM purifiés.

En conclusion, pour avoir un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 % après la dispersion d'un pré-composite à base de SBM, le rapport des viscosités relatives du pré-composite et de la matrice doit être inférieur à une valeur critique de 1500. Avec le PA6¹⁵, pour disperser des

pré-composites contenant 25 wt% de CNTs, la viscosité du SBM doit être inférieure à 150 Pa.s (viscosité de la matrice PA6¹⁵).

6.3 Structuration du composite et localisation des CNTs

Après dispersion, les CNTs peuvent être localisés dans le PA-6, dans le SBM ou à l'interface des deux phases. Ces différentes possibilités sont schématisées Figure 6-8. La localisation des CNTs va avoir une importance sur les propriétés électriques et mécaniques. En effet, leur localisation dans des nodules de SBM sans contact conduira à un matériau isolant, de même que leur localisation à l'interface. Le renforcement mécanique va aussi dépendre de la localisation des CNTs.

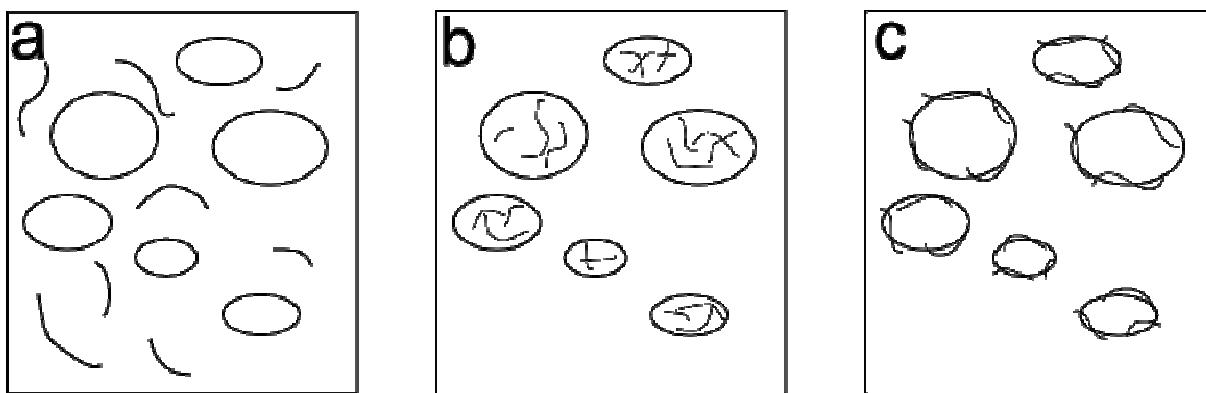


Figure 6-8 : Localisation possible des CNTs dans un composite PA-6/SBM a) CNTs dans la matrice PA-6 b) CNTs dans les nodules de SBM c) CNTs à l'interface PA-6/SBM.

6.3.1 Localisation par voie solvant

Dans le PA-6, le SBM se disperse en nodules de diamètre 330 nm en moyenne. La morphologie dans les nodules est continue en PS/PB avec des nodules de PMMA. Cette morphologie est proche de celle du SBM extrudé seul comme observé au Chapitre 5. En présence de CNTs, la structuration des nodules de SBM n'est pas modifiée, par contre leurs tailles sont modifiées : avec 1 wt% de CNTs, la taille moyenne des nodules est de 670 nm.

Sur l'image TEM d'un composite de PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100, (Figure 6-9) les CNTs sont localisés dans la phase PA-6 et non dans les nodules de SBM. Sur la Figure 6-9, les nodules de SBM surlignés au trait noir ne contiennent pas de CNTs tandis que les CNTs sont visibles dans la matrice de PA-6. Au cours de la dispersion du pré-composite dans la matrice,

les CNTs sortent du SBM pour se disperser dans le PA-6 ce qui entraîne une évolution des viscosités relatives et probablement l'évolution de la taille des nodules.

Dans le cas de pré-composites plus concentrés, la localisation des CNTs a moins de sens puisqu'il reste des agrégats. Les CNTs qui sont dispersés individuellement sont localisés dans le PA-6, les autres sont restés dans les agrégats.

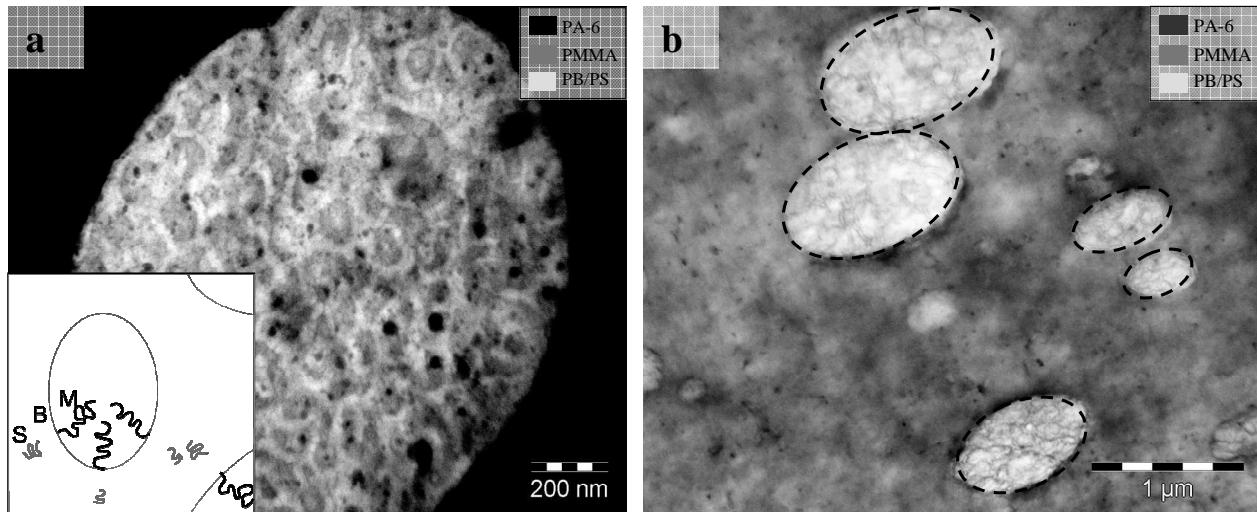


Figure 6-9 : Image TEM du composite PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 a) Nodule de SBM (Marquage : acide phosphotungstique, 2 min 60 °C) b) Vue générale (Marquage : acide phosphotungstique, 1 min, 25 °C)

La présence des CNTs dans la matrice PA-6 entraîne les mêmes modifications de morphologie cristalline que pour une dispersion directe (sans SBM). Les thermogrammes au refroidissement de différents composites préparés à partir d'un pré-composite à 10 wt% en CNTs ainsi que des composites préparés par dispersion directe aux mêmes pourcentages sont présentés Figure 6-10.

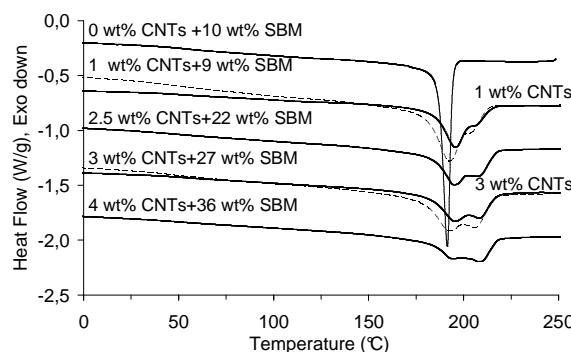


Figure 6-10 : Thermogrammes au refroidissement pour différents composites PA615-NT-200 (—) et PA615-NT-S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 (—). Les pourcentages massiques des CNTs et du SBM sont marqués sur la figure. ($v = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

Pour les composites PA-6/SBM/CNTs, le maximum du pic de cristallisation se décale vers les hautes températures et il se dédouble. (Figure 6-10) Les rapports des intensités des deux pics H₂/H₁ reportés dans Tableau 6-1 sont les mêmes pour les composites ayant un même pourcentage de CNTs avec ou sans S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ ce qui nous prouve que tous les nanotubes sont dans la matrice PA-6. Dans le cas contraire, le rapport H₂/H₁ aurait été plus faible.

CNT (wt%)	Composites avec SBM		Composites sans SBM	
	χ _{C-DSC} (%) (2ième fusion)	H ₂ /H ₁	χ _{C-DSC} (%) (2ième fusion)	H ₂ /H ₁
0	30	0	29	0
1	33	0.49	32	0.5
2.5	33	0.76		
3	33	0.88	30	0.9
4	29	1.14		

Tableau 6-1 : Taux de cristallinité et rapport H₂/H₁ pour différents composites PA6¹⁵-NT-200 et PA6¹⁵-NT-S₁₄¹¹B₁₉M₆₇s-100.

La présence des CNTs dans la matrice PA-6 entraîne aussi une légère augmentation de la cristallinité. Le taux de cristallinité mesuré en DSC sur le pic de fusion après une cristallisation à 10 °C/min montre une augmentation de 10 % de cristallinité avec la présence des CNTs comme ce qui a déjà été observé en dispersion directe dans le PA-6.

6.3.2 Localisation des CNTs par voie fondu

Pour étudier la localisation des CNTs dans les mélanges réalisés par voie fondu nous allons nous concentrer sur le SBM : S₁₄¹¹B₁₉M₆₇. Avec un pré-composite de S₁₄¹¹B₁₉M₆₇ avec 10 wt% de CNTs par voie solvant ou par voie fondu, la localisation est très différente. Par voie solvant, les CNTs sont localisés dans le PA-6 comme nous venons de le voir. (Figure 6-11-a) Par voie fondu, l'observation TEM d'un composite préparé à partir d'un pré-composite à 10 wt% indique que les CNTs sont localisés majoritairement à l'interface PA-6/SBM et en partie dans le PA-6. (Figure 6-11-b) Ce résultat se retrouve aussi en DSC, où le rapport H₂/H₁ vaut 0,28 par voie fondu et 0,49 par voie solvant. Le rapport attendu pour une dispersion directe étant de 0,5 cela indique que seulement 0.3 wt% des CNTs sont au contact de la phase PA-6 pour le mélange réalisé par voie fondu.

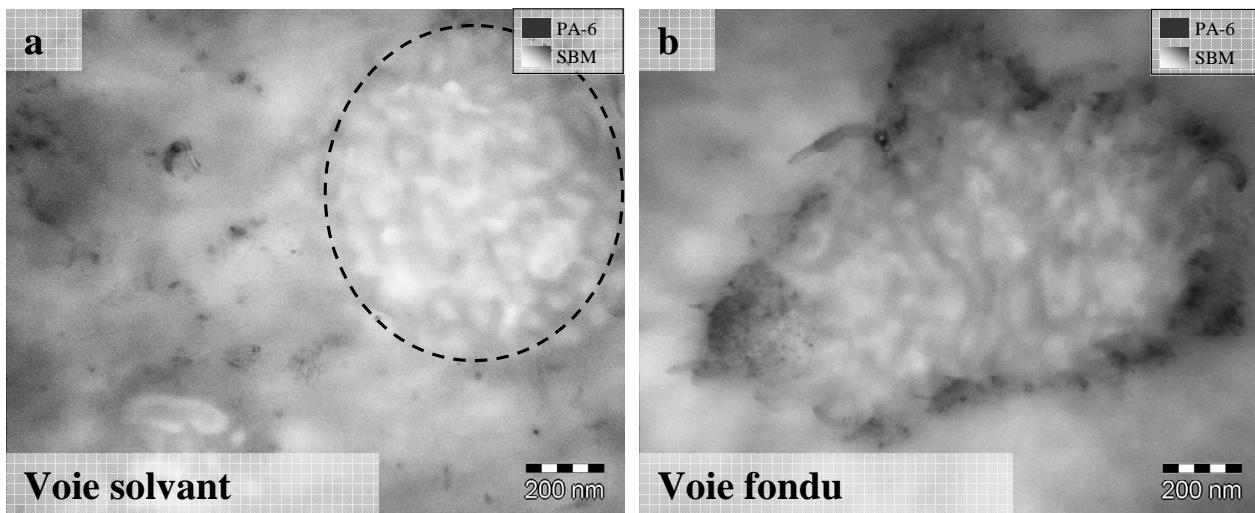


Figure 6-11 : Image TEM des composite a) $\text{PA6}^{15}\text{-1NT-9S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{S-100}$ b) $\text{PA6}^{15}\text{-1NT-9S}_{14}^{11}\text{B}_{19}\text{M}_{67}\text{-100}$ extrudé 1 min. (Pas de Marquage)

Le calcul des coefficients de mouillage pour les couples PA-6/PS, PA-6/PB ou PA-6/PMMA indique une localisation des CNTs plutôt dans la phase PA-6. (Tableau 6-2) Ce résultat peut expliquer la présence des CNTs dans le PA-6 pour des composites réalisés à partir des pré-composites en voie solvant. De plus, la localisation dans une phase constituée par un homopolymère semble être favorisée par rapport à la localisation dans une phase structurée comme un copolymère à blocs. Ceci a d'ailleurs été observé dans un mélange PA-6/ABS : les CNTs sont localisés préférentiellement dans la phase PA-6 par rapport à la phase ABS.^{6,7}

Composé A	Composé B	ω_a (CNT)	Prévision (CNT)
PA6	PS	-15.0	PA6
PA6	PB	-1.6	PA6
PA6	PMMA	2.4	PMMA

Tableau 6-2 : Coefficients de mouillage évalué à partir des données de surface relative aux CNTs.

Pour expliquer la différence de localisation des CNTs observée entre les deux voies de préparation, solvant et fondu, on peut penser à la différence de structuration du SBM. En effet, par voie solvant, la matrice est PMMA avec des micelles PS/PB et par voie fondu, la matrice est PS/PB, avec des micelles PMMA, ce qui entraîne aussi une différence de viscosité. Afin de comprendre si la structuration influence la localisation des CNTs, un pré-composite à 10 wt% a été réalisé par voie fondu puis dissous dans l'acétone et évaporé. Nous avons vérifié par des observations TEM que la structuration de ce pré-composite est

maintenant identique à celle du pré-composite voie solvant avant la dispersion dans le PA-6. Après dispersion dans le PA-6 en fondu, les CNTs sont tout de même localisés majoritairement à l'interface PA-6/SBM comme pour le pré-composite par voie fondu et avec un même rapport H_2/H_1 . (Figure 6-12) Pour la dispersion directe des CNTs dans le PA-6 ou celle réalisée par voie solvant, le rapport H_2/H_1 vaut environ 0.5, tandis qu'il vaut 0.28 pour les composites réalisés par voie fondu ou par voie « fondu/solvant » ce qui indique un nombre d'interface PA-6/CNTs moins important. La différence de morphologie et/ou de viscosité ne permet donc pas d'expliquer la différence de localisation des CNTs observée entre voie solvant et voie fondu.

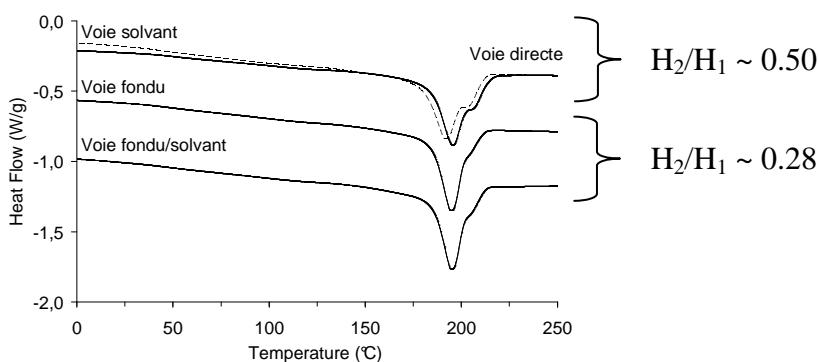


Figure 6-12 : Thermogramme au refroidissement des composites PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-100 (—) correspondant à différents modes de préparation indiqués sur la figure, PA6¹⁵-1NT-200 (—). ($v = 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$)

On peut envisager une réticulation de la matrice SBM (principalement du PB) au cours de la préparation du pré-composite, bloquant ainsi les CNTs dans le SBM réticulé. Pour évaluer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures par SEC sur le S₁₄¹¹B₁₉M₆₇. Afin de ne pas introduire de CNTs dans les colonnes de SEC, nous avons supposé qu'un même traitement thermique appliqué aux SBM sans nanotubes produirait le même phénomène, nous avons donc caractérisé les SBM seuls. Après une extrusion à 190 °C de 8 min (conditions d'extrusion nécessaires à la réalisation du pré-composite), aucune modification de la masse du tribloc n'est observée. Après 8 min d'extrusion à 250 °C supplémentaire, le SBM commence à se dégrader, la masse molaire moyenne en poids augmente de 115 000 à 138 000 g/mol. Nous avons vérifié par des observations TEM que la localisation des CNTs à l'interface est effective en moins d'une minute d'extrusion à 250 °C. (Figure 6-11) On peut donc considérer que ce n'est pas une réticulation du PB qui provoque la localisation des CNTs à l'interface SBM/PA-6.

Pour expliquer cette localisation particulière des CNTs pré-dispersés par voie fondu, on peut aussi envisager un greffage des SBM sur les nanotubes. En effet, dans la littérature, les CNTs peuvent être fonctionnalisés, par des chaînes alkyles⁸ ou des groupes fonctionnels tels que amide, amine, thiol⁹ au cours d'un mélangeage mécanique. Dans ces articles, les CNTs sont broyés dans un broyeur à billes en présence des composés réactifs. Les liaisons C-C se cassent lors du broyage, entraînant la formation de radicaux libres pouvant réagir avec les composés présents. Lu *et al.*¹⁰ ont observé par des mesures UV-visible après une extrusion à 120 °C que le SBS se greffait sur les CNTs. Le SBS se greffe selon eux principalement par le bloc polybutadiène. Le même mécanisme est possible dans nos essais. En effet lors de l'extrusion, la taille des CNTs diminue, les radicaux ainsi formés peuvent réagir avec le polybutadiène pour former des CNTs greffés avec du SBM.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons solubilisé dans le chloroforme des pré-composites contenant 10 wt% de CNTs et préparés par voie solvant ou fondu. Nous avons ainsi testé les matrices suivantes : le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, le $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ et les homopolymères PMMA, PS, et PB, le but étant de mettre en évidence un éventuel greffage du bloc PB sur les CNTs. Par dilutions et centrifugations successives des solutions, nous séparons d'un côté le polymère et les CNTs stabilisés, de l'autre les CNTs non stabilisés. Huit dilution/centrifugation successives sont effectuées. Une mesure UV-visible et IR des surnageants successifs montre l'absence de polymère dans le dernier surnageant.

Les résultats de ces séparations sont reportés dans le Tableau 6-3. Par pesée, nous déduisons le pourcentage de CNTs non stabilisés. Pour le $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ par voie fondu, le PMMA ou le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie solvant, il n'y a pas de CNTs stabilisés. Avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie fondu et le PS, une partie des CNTs est stabilisée et ne précipite pas après centrifugation. Aucune mesure spectroscopique n'a pu prouver la présence de SBM ($S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$) ou de polymère (PMMA) sur les CNTs non stabilisés récupérés après 8 cycles successifs. En effet, ce sont les CNTs non stabilisés donc *a priori* les CNTs non greffés. Dans le cas du PB, il n'a pas été possible de réaliser la mesure à cause de la faible sédimentation.

Ces mêmes composites sont dissous dans le chloroforme puis l'absorbance UV-visible est mesurée (Tableau 6-3). La mesure UV-visible indique que pour les composites à base de PMMA, de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie solvant et de $S_{36}^9B_{11}M_{53}$ par voie fondu, les CNTs précipitent. Par contre, pour le PB, le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ par voie fondu et le PS, une partie des CNTs est stabilisée. Les absorbances UV-visible sont bien corrélées aux pourcentages de CNTs non stabilisés : quand la pesée indique qu'il y a une fraction de CNTs stabilisés alors

une absorbance UV-vis est mesurée. C'est avec le polybutadiène pur que le maximum de CNTs est stabilisé, un bloc PB court par voie fondu ne stabilise pas, de même qu'un bloc PB long par voie solvant.

Nous pensons donc que dans l'extrudeuse, un greffage par le bloc B en surface des CNTs est possible, le taux de greffage doit dépendre de la composition du SBM et de sa masse molaire.

Matrice Voie	Rien	PMMA fondu	PS fondu	PB fondu	$S_{36}^9B_{11}M_{53}$ fondu	$S_{14}^{11}B_{19}M_{67}S$ solvant	$S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ fondu
%CNTs non stabilisés	~ 100%	~ 100%	~ 80%		~ 100%	~ 100%	~ 50%
Absorbance	<0.1	<0.1	0.1	1.1	<0.1	<0.1	0.4

Tableau 6-3 : Pourcentage de CNTs non stabilisés après séparation du polymère et mesure de l'absorbance UV-vis des composites dissous dans le chloroforme.

En conclusion, avec les pré-composites préparés par voie solvant, les CNTs après redispersion dans le PA-6 sont localisés entièrement dans la matrice PA-6. Par contre si le pré-composite est préparé par voie fondu, les CNTs sont localisés principalement à l'interface PA-6/SBM probablement à cause dû greffage de chaînes SBM par le bloc polybutadiène sur les CNTs.

6.4 Propriétés électriques des composites

6.4.1 Propriétés électriques par voie solvant

La conductivité électrique est mesurée sur les composites réalisés à partir du pré-composite de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ à 10 wt%. (Figure 6-13) Par rapport au composite sans SBM, la conductivité sur les composites PA-6/SBM/CNTs est plus importante et le seuil de conductivité diminue. Il est situé entre 1 et 2.5 wt% pour une dispersion avec SBM et vers 5 wt% pour une dispersion sans SBM, soit une diminution d'un facteur 2. Cette amélioration de la conductivité peut être due à différents paramètres: la dispersion homogène obtenue pour tous ces composites, la présence des CNTs dans la phase PA-6 et la longueur des CNTs.

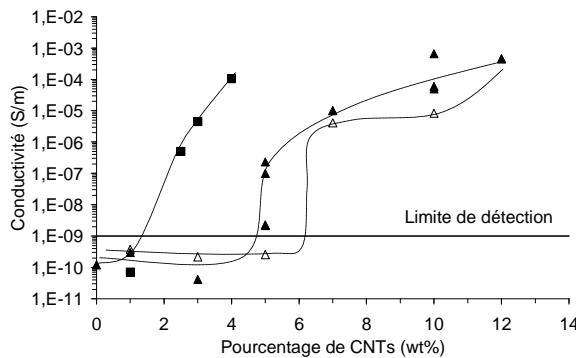


Figure 6-13 : Conductivité des composites de PA6¹⁵-NT-100 (▲), PA6¹⁵-NTp-200 (△), PA6¹⁵-NT-S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 (■).

Cette diminution du seuil n'est pas due uniquement à la localisation spécifique dans la phase PA-6. En effet, si on corrige de la teneur en SBM, la teneur réelle en CNTs dans la phase PA-6 vaut :

$$\% CNT_{PA-6} = \frac{\% CNT}{\% CNT + \% PA-6}$$

Le seuil de conductivité se situerait alors entre 1 et 2.9 wt% ce qui est toujours significativement inférieur au seuil observé dans le PA-6 par dispersion directe (5 wt%).

La longueur des CNTs est mesurée dans les différents composites avec 1 %wt de CNTs. (Tableau 6-4) On retrouve les résultats déjà présentés, à savoir, une longueur voisine de 400 nm après une extrusion à 100 rpm et 300 nm si l'extrusion a été réalisée à 200 rpm.

Produit	L _{CNTs} (nm)
PA6 ¹⁵ -1NTp-200	293 (± 163)
PA6 ¹⁵ -1NT-100	400 (± 266)
PA6 ¹⁵ -1NT-9S ₁₄ ¹¹ B ₁₉ M ₆₇ S-100	397 (± 222)

Tableau 6-4 : Longueur des CNTs pour les composites PA6¹⁵-1NT-100, PA6¹⁵-1NTp-200 et PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100.

Ces différences de longueur peuvent expliquer en partie le seuil plus élevé du composite PA6¹⁵-1NTp-200. Par contre à longueur de nanotubes équivalente, la qualité de la dispersion est bien meilleure pour le composite PA6¹⁵-1NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 que pour le PA6¹⁵-1NT-100 où de nombreux agrégats étaient observés, ce qui peut expliquer le seuil plus bas de conductivité observé pour le composite par voie solvant.

6.4.2 Propriétés électriques par voie fondu

La dispersion est correcte avec les pré-composites à 25 wt%, qui ont une viscosité inférieure à la viscosité du PA-6. Pour étudier l'évolution de la conductivité, nous allons nous intéresser principalement au pré-composite réalisé avec le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ qui répond au critère de viscosité. Une caractérisation du pré-composite ainsi que de sa dispersion dans le PA-6 est présentée en Annexe 4 et 5. Par rapport au $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ étudié au chapitre 5, celui-ci a une viscosité en fondu plus faible et une teneur en PB plus faible. Ceci a principalement deux conséquences importantes. D'une part la conductivité du pré-composite présente un seuil de conductivité plus bas, probablement associé à la viscosité plus faible et donc à une création de contacts favorables au cours du refroidissement. D'autre part, après dispersion dans le polyamide 6, on observe une localisation partielle des CNTs à l'interface SBM/PA-6, les autres nanotubes étant dispersés dans la matrice PA-6. Sur la Figure 6-14, nous pouvons visualiser la dispersion des CNTs dans la matrice et à l'interface avec le SBM, pour deux concentrations différentes en CNTs.

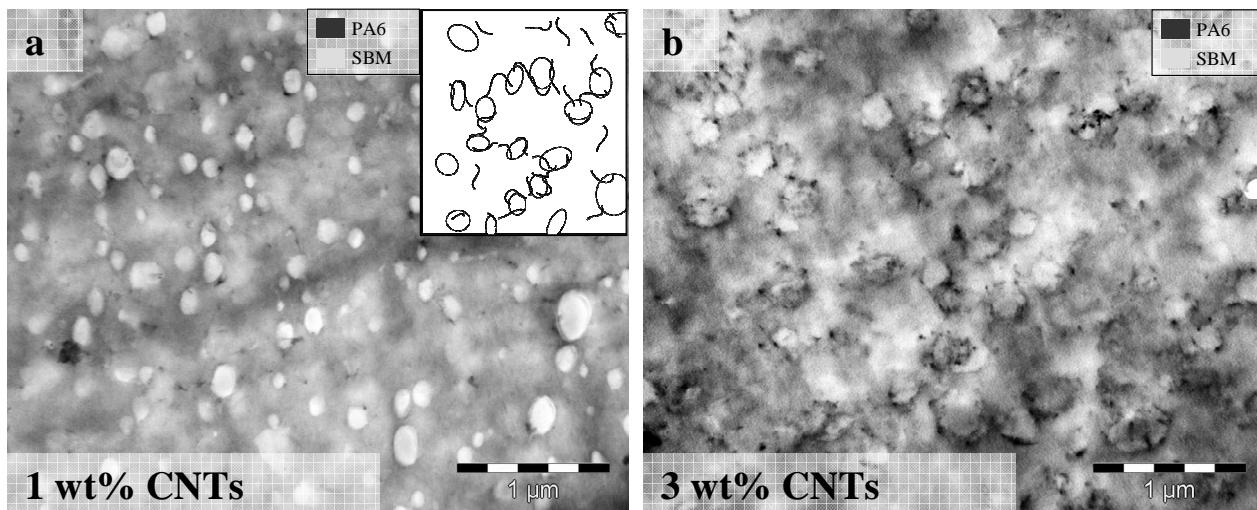


Figure 6-14 : Image TEM des composites a) PA6¹⁵-1NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 b) PA6¹⁵-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100. (Marquage : acide phosphotungstique)

6.4.2.1 Propriétés électriques du composite PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃

Après une dispersion avec les pré-composites à base de $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, le seuil de conductivité se situe entre 1 et 3 wt%. (Figure 6-15) Une dispersion directe des CNTs dans la matrice PA-6 conduit à un seuil voisin de 5 wt%. Par comparaison, le seuil de conductivité mesuré sur des composites réalisés à partir d'un pré-composite à base de PA6¹⁵ est supérieur à 5 wt%. Le

pré-composite à base de SBM permet donc d'abaisser le seuil de conductivité et d'augmenter la conductivité.

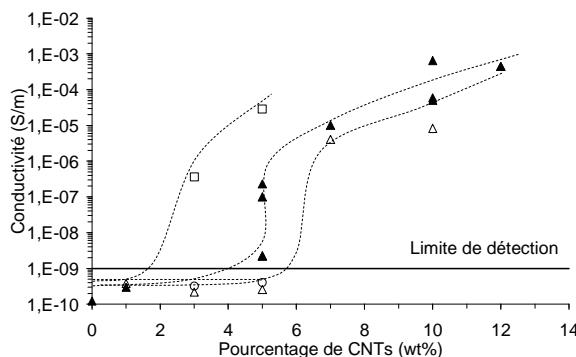


Figure 6-15 : Conductivité des composites PA6¹⁵-NT-100 (▲), PA6¹⁵-NTp-200 (△), PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 (□), PA6¹⁵-NT-PA6¹⁵-100 (○).

Pour un état de dispersion équivalent, que nous qualifierons de bon, les paramètres à prendre en compte pour interpréter cette différence de seuil sont la longueur des CNTs, leur orientation et leur localisation.

La longueur des CNTs dépend principalement de la vitesse d'extrusion et de l'utilisation d'un mélange de poudres. Tous les composites PA6¹⁵-NTp-200, PA6¹⁵-NT-PA6¹⁵-100, PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 ont été extrudés au moins une fois à 200 rpm à partir d'un mélange de poudres, ils ont donc tous la même longueur de CNTs. La différence de conductivité ne vient donc pas de la différence de longueur des CNTs. Nous avons vu que les échantillons ne sont pas orientés en sortie d'extrusion donc nous ne tiendrons pas compte de l'orientation ici.

La localisation des CNTs dans les différents cas va être étudiée. Dans le cas du PA6¹⁵-NT-200 ou du PA6¹⁵-NT-PA6¹⁵-100, les CNTs sont distribués dans toute la matrice. (schéma de la Figure 6-16-a) Dans le cas du PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100, les CNTs sont localisés en majorité à l'interface PA-6/SBM. (Figure 6-14-b et schéma de la Figure 6-16-c) Une localisation des CNTs à l'interface de deux polymères sans chemin continu comme représenté sur le schéma de la Figure 6-16-b conduirait à une augmentation du seuil de conductivité. Comme ici, la distance inter-nodules est faible et qu'il existe des CNTs dispersés dans la matrice, ces derniers créent des contacts avec les nanotubes aux interfaces, rendant alors possible la conduction. Le seuil est plus bas que pour une dispersion homogène, grâce à la localisation spécifique des CNTs dans le composite PA-6/SBM, à l'interface PA-6/SBM et dans la matrice PA-6.

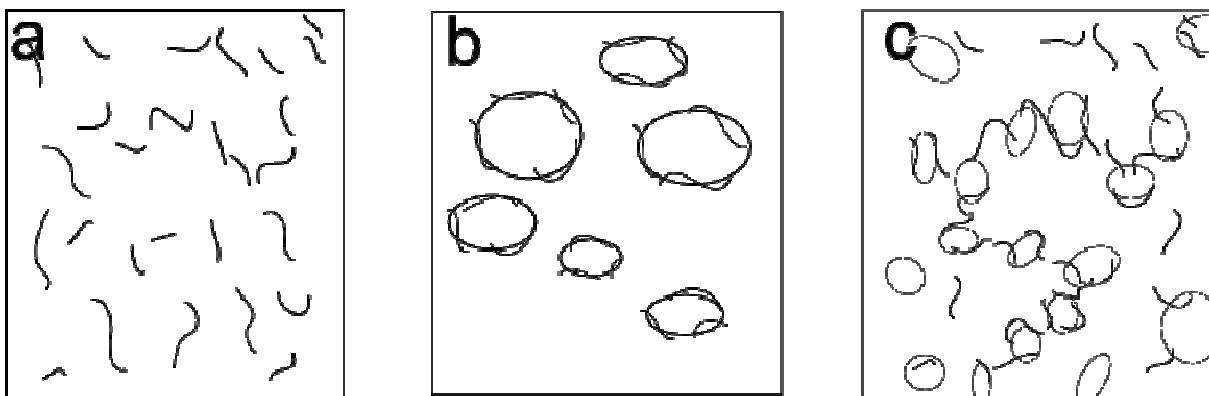


Figure 6-16 : Schéma de la localisation possible des CNTs dans un composite a) CNTs dans la matrice PA-6 b) CNTs à l'interface PA-6/SBM avec une distance inter-nODULES grande c) CNTs à l'interface PA-6/SBM avec une distance inter-nODULES faible.

De plus, une majorité des CNTs est localisée dans le SBM où le seuil de conductivité après un traitement thermique à 250 °C est inférieur à 2 wt% alors qu'il est voisin de 5 wt% dans la matrice en PA-6 pour la même température d'extrusion.

Avec le pré-composite à base de SBM obtenu par voie fondu, le seuil de conductivité est abaissé pour deux raisons : une majorité des CNTs est localisé dans le SBM, à l'interface avec le PA-6 et dans le SBM où le seuil de conductivité est faible.

6.4.2.2 Evolution de la conductivité en fonction des conditions d'extrusion

La conductivité est mesurée sur un composite à 3 wt% obtenu avec des conditions d'extrusion variées, à partir d'un même pré-composite à 25 wt%. (Figure 6-17)

On constate que, quelles que soient la température et la vitesse d'extrusion, la conductivité diminue quand la durée d'extrusion augmente. De même, quand la température augmente de 250 à 300 °C, la conductivité diminue. A 250 °C, quand la vitesse des vis varie de 50 à 200 rpm, la conductivité diminue, elle diminue d'autant plus rapidement avec la durée d'extrusion que la vitesse des vis est grande. Après un post-traitement thermique à 300 °C, toutes nos courbes ont une évolution similaire, décalées vers le haut de plusieurs décades.

Pour les dispersions directes, dans le PA6¹⁵ ou le PMMA⁴⁹, le contraire était observé : une augmentation de la température entraînait une augmentation de la conductivité.

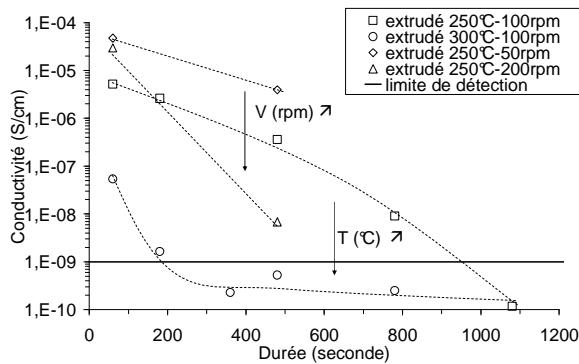


Figure 6-17 : Conductivité du composite PA6¹⁵-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 en fonction de la température et du temps d'extrusion après un traitement thermique à 250 °C.

Dans le cas du pré-composite à base de SBM, la modification des conditions d'extrusion modifie la taille et la répartition des nodules de SBM, et donc la localisation des CNTs.

Par exemple, avec une augmentation de la vitesse d'extrusion de 50 à 200 rpm, la taille des nodules diminue de 275 à 150 nm. (Figure 6-18) La répartition des nodules évolue aussi : pour le composite extrudé à 50 rpm, de larges zones sans nodule et sans CNTs sont visibles et donc des zones plus riches en nodules et en CNTs de l'ordre du micromètre existent. On peut alors imaginer que la conduction se fait dans ce volume riche en SBM et CNTs. Par contre, pour l'extrusion réalisée à 200 rpm, la répartition est homogène. L'extrusion à plus basse vitesse permet donc de créer des zones riches et pauvres en CNTs, le seuil de percolation est abaissé, on peut là encore parler de « double percolation ».

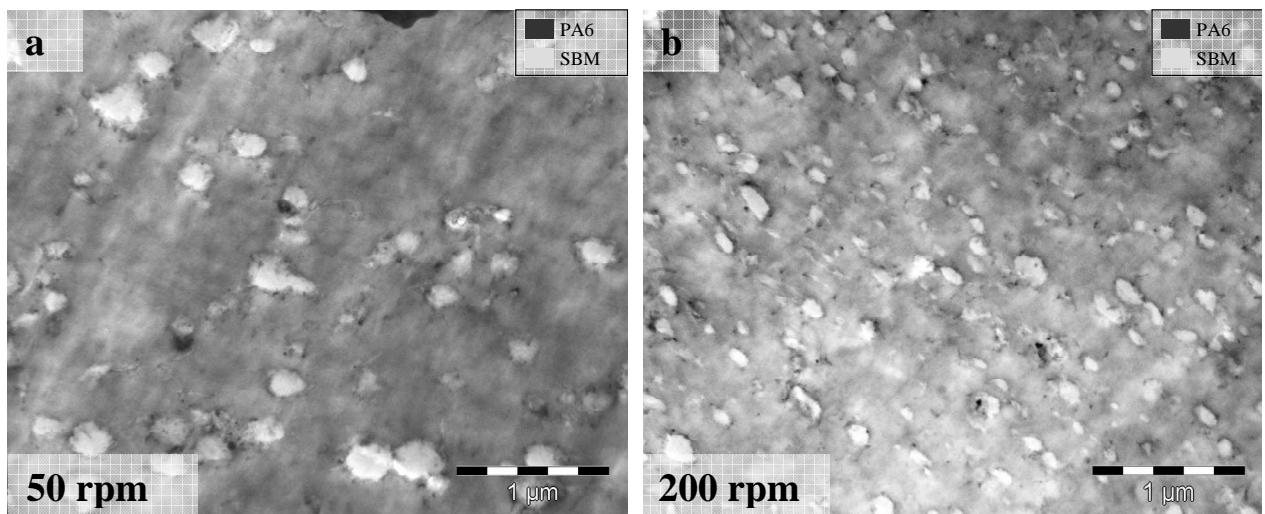


Figure 6-18 : Image TEM des composites a) PA6¹⁵-1NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-50 b) PA6¹⁵-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-200 en coupe // (Marquage: acide phosphotungstique).

Quand on augmente la durée, la température ou la vitesse d'extrusion, on observe une distribution des CNTs et des SBM de plus en plus homogène dans l'échantillon. Par DSC, on

constate une augmentation du rapport H_2/H_1 . Cette augmentation traduit une expulsion des nanotubes de la phase SBM vers la phase PA-6. Or dans la phase PA-6, le seuil de conductivité et la rapidité à créer des contacts entre nanotubes sont moins bons ce qui explique la dégradation de la conductivité constatée. De plus, la distribution des CNTs est de plus en plus homogène dans l'ensemble du composite, donc la répartition des CNTs conduisant à une « double percolation » disparaît.

L'augmentation de la durée ou de la température d'extrusion peut aussi entraîner une dégradation du bloc PB de plus en plus importante et la formation autour des CNTs d'une couche de polymère réticulée non conductrice.

6.4.2.3 Propriétés électriques avec différents SBM

Pour voir l'impact du type de SBM nous avons considéré la série des SBM : $S_{46}^{26}B_8M_{46}$, $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, $S_{31}^{10}B_9M_{61}$ et $S_{23}^5B_7M_{70}$ qui ont tous une viscosité inférieure à celle du PA-6 et donc une dispersion sans agrégats. Ils ont des compositions brutes peu différentes, c'est principalement la masse du bloc PS qui varie.

Avec une vitesse d'extrusion de 100 rpm, les conductivités mesurées sur les composites pressés à 250 ou 300 °C varient très peu avec la composition du SBM. Le rapport H_2/H_1 est aussi relativement constant quel que soit le type de SBM, sauf pour le $S_{23}^5B_7M_{70}$ où il vaut 0.62. (Tableau 6-5)

SBM	$V_{\text{extrusion}}$ (rpm)	Conductivité (S/m) pressé 250°C	Conductivité (S/m) pressé 300°C	H_2/H_1
$S_{46}^{26}B_8M_{46}$	100	3.10^{-7}	2.10^{-2}	0.49
$S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$	100	4.10^{-7}	1.10^{-2}	0.49
$S_{31}^{10}B_9M_{61}$	100	9.10^{-8}	2.10^{-3}	0.45
$S_{23}^5B_7M_{70}$	100	1.10^{-7}	4.10^{-2}	0.62
$S_{23}^5B_7M_{70}$	50	1.10^{-5}		0.52
$S_{23}^5B_7M_{70}$	200	8.10^{-8}		0.81

Tableau 6-5 : Conductivité et rapport H_2/H_1 pour les composites PA6¹⁵-3NT-9SBM-100.

Par contre les caractérisations morphologiques montrent que la distribution de taille des nodules est modifiée. Le $S_{23}^5B_7M_{70}$ a une distribution de taille de nodules bi-modale (Figure 6-19-a) avec des gros nodules de l'ordre de 700 nm de diamètre qui ne contiennent pas de CNTs et des petits nodules formant une gaine de SBM autour des CNTs. (Figure 6-19-b)

Cette taille de nodule plus importante est probablement reliée à la structure de ce copolymère qui est proche d'un dibloc SM riche en M, de faible masse molaire.

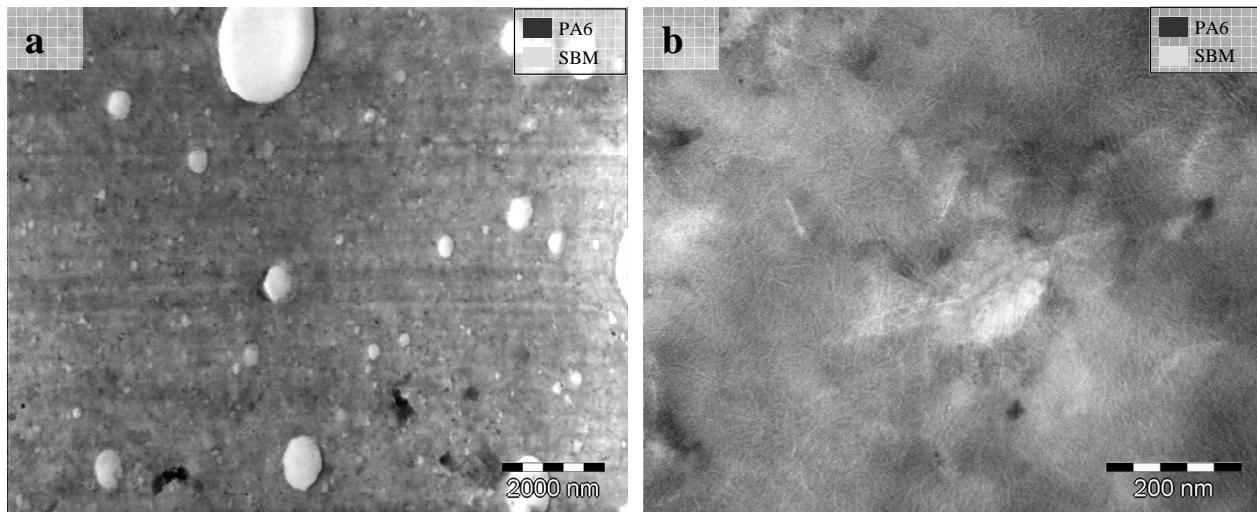


Figure 6-19 : Image TEM du composite $\text{PA6}^{15}\text{-}3\text{NT}\text{-}9\text{S}_{23}{}^5\text{B}_7\text{M}_{70}\text{-}100$ avec deux agrandissements différents en coupe // (Marquage: acide phosphotungstique)

Avec le $\text{S}_{31}{}^{10}\text{B}_9\text{M}_{61}$, les observations sont proches. On observe de gros nodules de SBM, d'environ 400 nm de diamètre qui ne contiennent pas de CNTs. Les CNTs sont entourés d'une gaine de SBM ou localisés dans des petits nodules de SBM.

La localisation est donc différente de celle observée pour les pré-composites à base de $\text{S}_{36}{}^{15}\text{B}_{11}\text{M}_{53}$ ou de $\text{S}_{46}{}^{26}\text{B}_8\text{M}_{46}$, où la taille des nodules est plus homogène et les CNTs sont localisés aux interfaces.

On peut donc schématiser la répartition des SBM et des CNTs comme sur la Figure 6-20-b : le cas (a) avec une distribution bi-modale des SBM correspond aux SBM de faible masse molaire et le cas (b) avec une distribution mono-modale des SBM correspond aux masses molaires plus importantes.

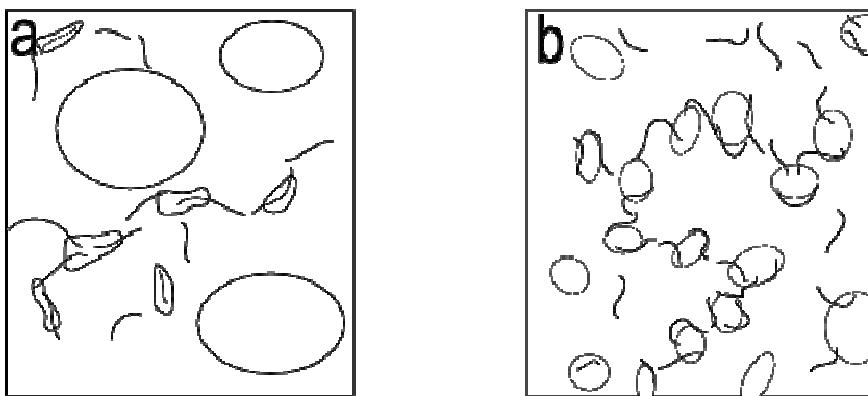


Figure 6-20 : Schéma de la localisation des CNTs dans les composites a) PA6¹⁵-3NT-9S₂₃⁵B₇M₇₀-100 b) PA6¹⁵-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100.

Les mêmes évolutions de conductivité et de rapport H₂/H₁ sont observées pour les pré-composites à base de S₂₃⁵B₇M₇₀ et de S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃ quand la vitesse d'extrusion varie de 50 à 200 rpm. Une augmentation de la vitesse conduit à une distribution des SBM plus homogène et une dispersion plus importante des CNTs dans la phase PA-6. Ces deux effets conduisent à une diminution de la conductivité.

Un autre facteur pouvant conduire à la diminution du seuil de conductivité est le fait que la présence du SBM autour des CNTs par voie fondu évite la cristallisation dans le PA-6 en surface des CNTs. Dans le PA-6, les CNTs sont entourés d'une couche trans-cristalline qui limite le nombre de contacts entre CNTs. La présence de SBM autour des CNTs empêche la formation de cette couche trans-cristalline.

L'utilisation d'un pré-composite réalisé à partir du S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃ permet de diminuer le seuil de conductivité au-dessous de 2.5 wt% grâce à une localisation des CNTs à l'interface PA-6/SBM. La présence des CNTs dans le SBM où la formation des contacts entre CNTs est plus facile améliore la conductivité. De plus, la conductivité peut être améliorée en ajustant les conditions d'extrusion : c'est-à-dire en diminuant la durée, la vitesse ou la température d'extrusion. (par exemple, 50 rpm, 250 °C et 2 minutes)

6.5 Propriétés mécaniques des composites

6.5.1 Analyse dynamique mécanique des composites par voie fondu et solvant

Les propriétés mécaniques des composites, préparés *via* des pré-composites obtenus par voie fondu ou solvant, sont évaluées par DMA en mode tension. Pour les deux types de composites et pour des teneurs variables en CNTs, les résultats sont présentés Figure 6-21.

Pour la voie fondu, (Figure 6-21-a) sur les courbes de E' et de $\tan(\delta)$ des composites PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100, on ne distingue pas les Tg des différents blocs du SBM, car la concentration en SBM est faible. (10 wt%) La position de la Tg du PA-6 est clairement visible vers 71 °C, elle reste constante aux faibles pourcentages de CNTs puis semble augmenter pour les pourcentages plus importants. Le module augmente dès 1 wt% de CNTs puis se stabilise, cette augmentation est plus importante au-delà de la Tg du PA-6.

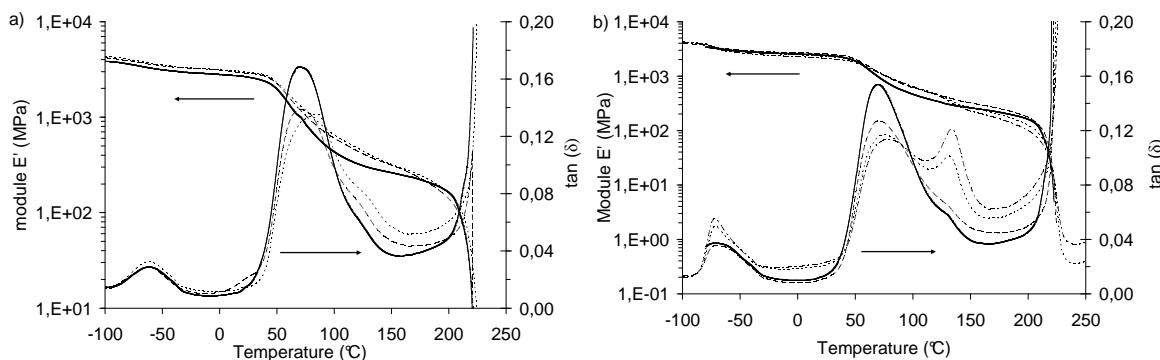


Figure 6-21 : Analyse dynamique mécanique (module E' et $\tan(\delta)$)
a) des composites PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 préparés par voie fondu avec différents pourcentages de CNTs 0 wt% (—), 1 wt% (— —), 5 wt% (— · —)
b) des composites PA6¹⁵-NT-S₁₄¹¹B₁₉M₆₇S-100 préparés par voie solvant avec différents pourcentages de CNTs 0 wt% (—), 1 wt% (— —), 3 wt% (— · —), 4 wt% (— · —).

Les propriétés mécaniques des composites préparés par voie solvant sont reportées Figure 6-21-b. Contrairement aux composites préparés par voie fondu, la quantité de SBM augmente avec le pourcentage de CNTs. De ce fait les transitions vitreuses des blocs du SBM apparaissent quand la quantité de CNTs augmente, il est alors plus difficile de suivre l'évolution de la Tg ou du module du PA-6 quand la teneur en nanotubes augmente. On peut tout de même noter que l'augmentation de module est assez faible après la Tg du PA-6.

6.5.2 Choc Charpy sur les composites PA-6/SBM

Quelques essais en choc Charpy ont été réalisés, afin d'évaluer l'effet des SBM et des CNTs sur les propriétés chocs des composites préparés par voie fondu et par voie directe. L'énergie à l'impact est mesurée sur des barreaux entaillés préparés par injection. (Figure 6-22) A température ambiante, l'incorporation de 30 wt% de $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ dans le PA-6 induit une augmentation de l'énergie de fracture. En revanche, la dispersion de 30 wt% de $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, rend le matériau plus fragile, avec une énergie de fracture de 0.5 kJ/m^2 , ceci est dû à la faible teneur en PB de ce SBM et à sa masse plus faible.

La présence de 1 wt% de CNTs entraîne une légère diminution de l'énergie de rupture avec ou sans SBM. Le composite PA6¹⁵-1NT-30S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-200 est donc moins fragile que le PA-6 pur, avec une énergie de rupture de 10 kJ/m^2 comparée à 4.6 kJ/m^2 pour le PA-6 pur.

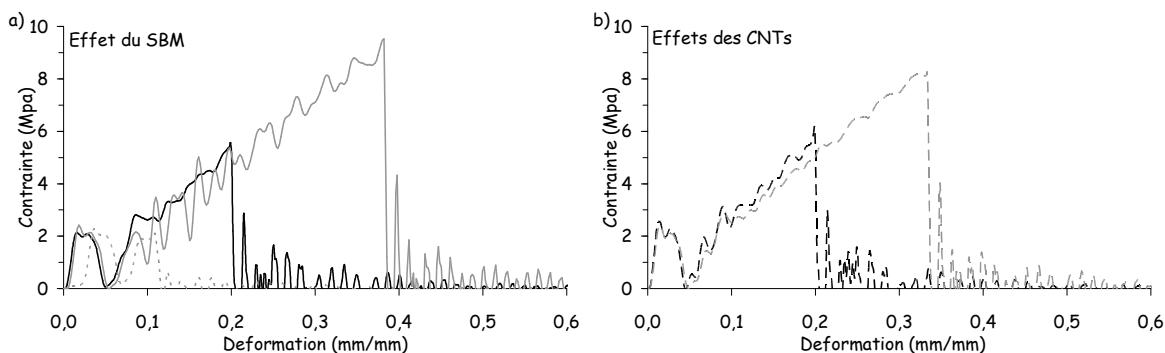


Figure 6-22 : Choc Charpy sur les composites en
 a) PA6¹⁵-30S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-200 (—), PA6¹⁵-200 (---), PA6¹⁵-30S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-200 (- - -)
 b) PA6¹⁵-1NT-200 (—), PA6¹⁵-1NT-30S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-200 (— —).

L'étude mécanique montre qu'en présence du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, les propriétés du matériau peuvent être améliorées. Mais avec ce SBM, il n'est pas possible d'utiliser des pré-composites plus concentrés que 10 wt% sans dégrader la dispersion. L'introduction de 3 wt% de CNTs entraîne alors 30 wt% de SBM ce qui représente des quantités importantes de triblocs.

Des pré-composites à 25 wt% peuvent être réalisés avec le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, conduisant à une bonne dispersion, avec 3 wt% de CNTs on a alors 9 wt% de SBM. Par contre, ce SBM avec un bloc PB court fragilise le composite.

6.6 Dispersion des pré-composites SBM/CNTs dans le PMMA

Nous avons évalué les performances de nos pré-composites SBM/CNTs sur une matrice PA-6, incompatible avec les différents blocs et semi-cristalline. Nous souhaitons maintenant tester les performances d'un tel pré-composite sur une matrice amorphe et compatible avec le SBM. Les CNTs ayant montré une affinité particulière pour les blocs PS et PB par rapport au bloc PMMA, nous avons choisi le PMMA. De plus, le PMMA présente un autre avantage : une dispersion avec un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 % ne peut pas être obtenue dans le PMMA par voie directe. Comme pour le PA-6, nous caractérisons tout d'abord l'état de dispersion puis la conductivité et la localisation des CNTs.

6.6.1 Etat de dispersion

L'état de dispersion est étudié avec deux SBM : le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, à partir de pré-composites à 25 wt% préparés par voie fondu dans les mêmes conditions que précédemment. Deux températures d'extrusion ont été choisies : 190 et 250 °C qui conduisent à des états de dispersion très différents. A 190 °C, avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 %. A 250 °C, le pourcentage d'agrégats reste inférieur à 0.1 % avec le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ mais avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, il augmente à 4.6 %. (Tableau 6-6)

Température d'extrusion	PMMA-3NT-9SBM		
	■	$S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$	$S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$
190 °C	1.0	<0.1	<0.1
250 °C	0.6	<0.1	4.6

Tableau 6-6 : Pourcentage d'agrégats pour les composites PMMA-3NT et PMMA-3NT-9SBM à deux températures d'extrusion.

Les viscosités du PMMA et des deux SBM sont mesurées en déformation imposée aux deux températures d'extrusion. A 190 °C, la viscosité à 100 rad.s⁻¹ des deux SBM est inférieure ou égale à celle du PMMA tandis qu'à 250 °C, la viscosité du $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ est inférieure à celle du PMMA mais celle du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ est supérieure.

On peut donc reporter sur notre graphique du « pourcentage d'agrégats » en fonction du « rapport des viscosités » les points correspondant à ces quatre composites PMMA. Les points se situent sur la même courbe que pour le PA-6. (Figure 6-23) Le rapport critique au dessus duquel le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 % semble peu différent de celui du PA-6.

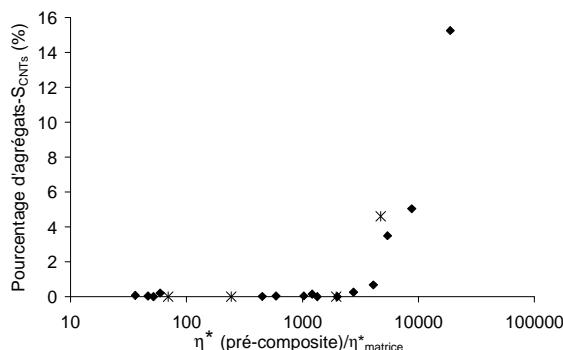


Figure 6-23 : Pourcentage d'agrégats des composites PMMA-3NT-9SBM (*) et PA6-3NT-9SBM (◆) en fonction du rapport des viscosités.

Comme pour le PA-6, un pré-composite à 25 wt% a été préparé avec du PMMA puis dispersé dans le PMMA. Le pourcentage d'agrégats est de 3.5 % dans ce cas. Cette mauvaise dispersion s'explique par la mauvaise dispersion du pré-composite (2.5 % d'agrégats) dans la cas du PMMA.

6.6.2 Conductivité des composites PMMA-3NT-9SBM

En l'absence de CNTs, nous avons déjà vu au chapitre 4 que le seuil de conductivité dépend de la température d'extrusion. Dans le cas du PMMA, il est entre 3 et 5 wt% après une extrusion à 190 °C et entre 2 et 3 wt% après une extrusion à 250 °C.

Les mesures de conductivité sur les composites à base de SBM indiquent qu'à partir des pré-composites, le seuil est inférieur à 3 wt% après une extrusion à 190 °C. En revanche, après une extrusion à 250 °C, aucun produit n'est conducteur avec 3 wt% de CNTs. (Tableau 6-7)

La diminution du seuil observée à 190 °C quand on utilise le pré-composite s'explique par l'amélioration de l'état de dispersion. En effet, dans le cas du PMMA, une dispersion directe des CNTs conduit toujours à un pourcentage d'agrégats important, ce qui n'est pas le cas avec le pré-composite.

Composite	T _{extrusion} (°C)	Conductivité (S/m) pressé 190°C
PMMA-3NT-200	190	<10 ⁻⁹
PMMA-3NT-200	250	3.10 ⁻²
PMMA-3NT-9SBM-100	190	8.10 ⁻³
PMMA-3NT-9SBM-100	250	<10 ⁻⁹

Tableau 6-7: Conductivité des composites PMMA-3NT et PMMA-3NT-9SBM après une extrusion à 190 ou 250 °C et après un traitement thermique à 190 °C.

L'augmentation du seuil de conductivité à 250 °C s'explique par la localisation des CNTs que nous analysons maintenant.

6.6.3 Localisation des CNTs dans les composites PMMA-3NT-9SBM

Dans le PMMA, après une extrusion à 190 °C, le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ et le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ forment des micelles avec le cœur PS/PB. En présence de CNTs, les micelles sont toujours présentes dans la matrice PMMA, les CNTs apparaissent entourés d'une gaine de SBM. (Figure 6-24-a et b) Les CNTs sont au contact des blocs PS/PB, on ne peut pas différencier ces deux blocs avec le marquage utilisé. La présence des CNTs modifie la structuration du SBM dans la matrice. La même structuration est observée pour une dispersion réalisée à partir du pré-composite préparé par voie solvant.

Après une extrusion à 250 °C, quel que soit le SBM, (Figure 6-24-c et d) on observe toujours quelques nanotubes individuels entourés d'un gaine de PS/PB, mais aussi de nombreux nodules de SBM contenant des nanotubes. Cette localisation des CNTs dans les nodules de SBM sans contact entre eux explique l'augmentation du seuil de conductivité. Les nodules de SBM contenant les CNTs sont plus gros dans le cas du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, on y observe d'ailleurs un pourcentage d'agrégats de 4.6 %. Ils sont de tailles plus petites avec le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ qui présente en optique un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %.

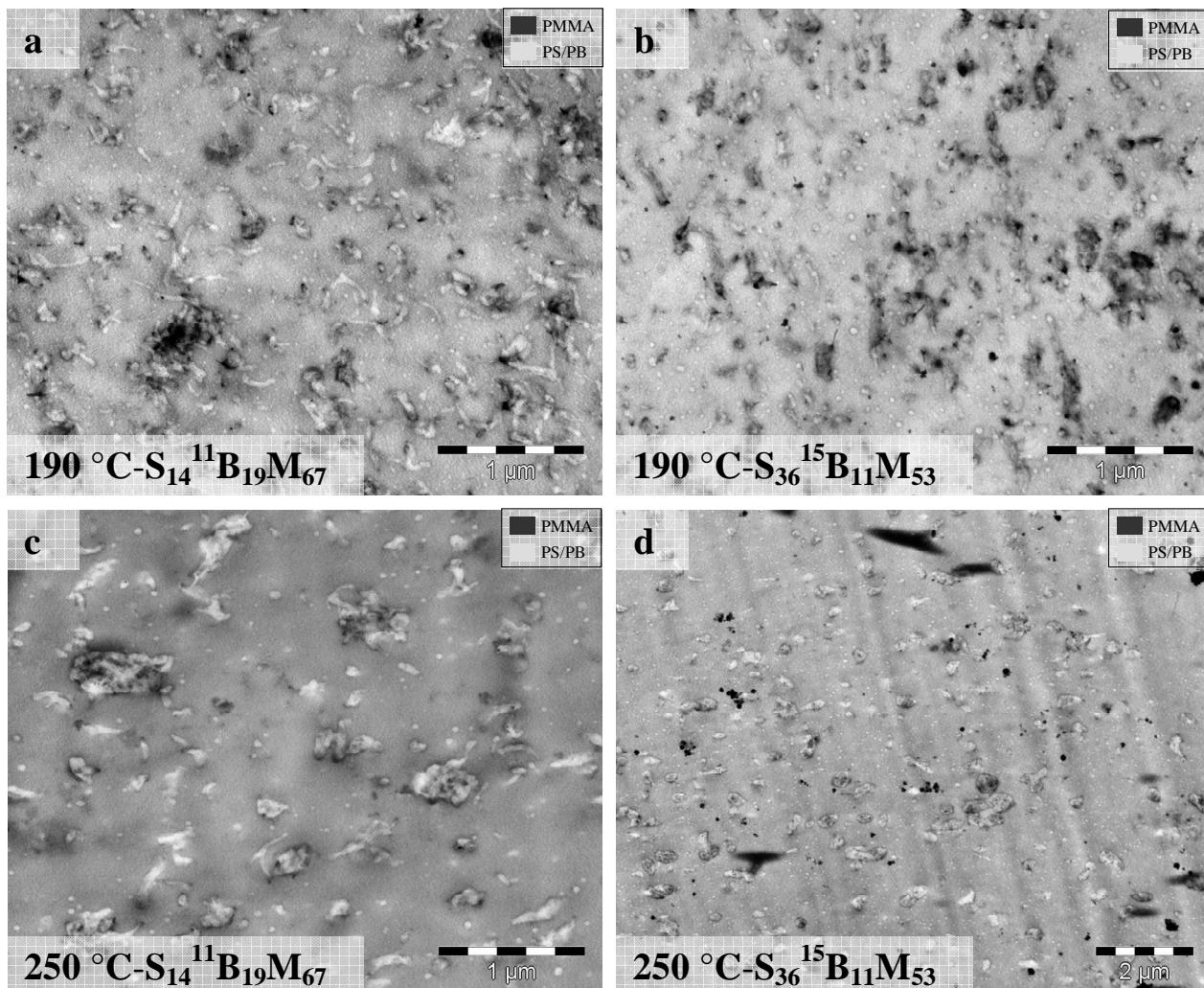


Figure 6-24 : Image TEM des composites a) PMMA-3NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-100 extrudé à 190 °C
 b) PMMA-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 extrudé à 190 °C c) PMMA-3NT-9S₁₄¹¹B₁₉M₆₇-100
 extrudé à 250 °C d) PMMA-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 extrudé à 250 °C. (Marquage : Acide
 phosphotungstique)

La pré-dispersion des CNTs dans le SBM permet, comme avec le PA-6, une amélioration du seuil de conductivité à une température d'extrusion plus faible. Le seuil de conductivité est voisin de 3 wt% pour une extrusion à 190 °C. De plus, le pourcentage d'agrégats est inférieur à 0.1 % avec une dispersion à partir d'un pré-composite, ce qui n'est jamais obtenu dans le PMMA par voie directe.

6.7 Principales conclusions du chapitre 6

Les pré-composites réalisés à partir des SBM ont été dispersés dans le PA-6. Pour un pré-composite à 10 et 25 wt%, nous avons montré que le rapport des viscosités du pré-composite et de la matrice doit être inférieure à une valeur critique de 2 000 pour que le pourcentage d'agrégats dans le composite soit inférieur à 0.1 %. Dans le cas contraire, le pourcentage d'agrégats est plus important que pour une dispersion directe.

Pour la voie solvant, des pré-composites à 10 wt% en CNTs ont été dispersés dans le PA-6. Les CNTs sont localisés entièrement dans la matrice PA-6 où ils modifient la cristallisation du PA-6 de la même manière que pour une dispersion directe. Le seuil de conductivité est inférieur à 3 wt% grâce à la localisation préférentielle des CNTs dans la phase PA-6 et l'amélioration de l'état de dispersion pour une longueur des CNTs de 400 nm.

Pour la voie fondu, des pré-composites de 25 wt% en CNTs ont été dispersés dans le PA-6, avec un pourcentage d'agrégats inférieur à 0.1 %. Les CNTs sont localisés dans la phase PA-6 et à l'interface PA-6/SBM grâce à un greffage du SBM par le bloc PB. Le seuil de conductivité est inférieur à 3 wt%. Cette diminution est principalement due à la localisation des CNTs à l'interface PA-6/SBM et à la présence des CNTs dans le SBM où le seuil de conductivité est plus faible. On peut jouer sur la distribution de tailles des nodules de SBM pour augmenter la conductivité en diminuant la durée, la vitesse et/ou la température d'extrusion.

Dans le PMMA, l'utilisation de pré-composites à 25 wt% permet aussi de diminuer le seuil de conductivité et d'obtenir un composite avec une teneur en agrégats inférieure à 0.1%. Les CNTs sont entourés d'une gaine de SBM.

Références

- ¹ Wu S. Polymer Engineering and Science 1987; 27: 335-343.
- ² Pötschke P, Paul DR. Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews 2003; 43: 87-141.
- ³ Cahn RW, Haasen, Kramer Ej. Materails Science and Technology, Volume 18, Processing of Polymers. 1997.
- ⁴ Larson GR. The strucrure and Rheology of Complex Fluids. 1999
- ⁵ Fleury C, Thèse de l’Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.
- ⁶ Meincke O, Kaempfer D, Weickmann H, Friedrich C, Vathauer M, Warth H. Polymer 2004; 45: 739-748.
- ⁷ Bose S, Bhattacharyya AR, Bondre AP, Kulkarni AR, Pötschke P. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics 2008; 46: 1619-1631.
- ⁸ Barthos R, Méhn D, Demortier A, Pierard N, Morciaux Y, Demortier G, Fonseca A, nagy JB. Carbon 2005; 43: 321-325.
- ⁹ Konya K, Vesselenyi I, Niesz K, Kukovecz A, Demortier A, Fonsca A, Delhalle J, Mekhalif Z, Nagy JB, Koos AA, Osvath Z, Kocsonya A, Biro LP, Kiricsi I. Chemical Physics Letters 2002; 360: 429-435.
- ¹⁰ Lu L, Zhou Z, Zhang Y, Wang S, Zhang Y. Carbon 2007; 45: 2621-2627.

Conclusion Générale

Les nanotubes de carbone ont été découverts, il y a une vingtaine d'années par Iijima *et al.* Très rapidement, leurs propriétés se sont révélées exceptionnelles, tant d'un point de vue mécanique qu'électrique. Ils ont rapidement été évalués en tant que charges dans des matériaux polymères. Les propriétés mécaniques et électriques des composites se sont révélées nettement inférieures aux niveaux initialement espérées. Les raisons invoquées sont très nombreuses : la mauvaise dispersion des CNTs, la qualité de l'interface entre le CNT et la matrice, la pureté des CNTs, leur flexibilité.

La qualité de la dispersion étant un paramètre primordial pour l'étude des composites, nous nous sommes attachés dans un premier temps à caractériser cette dispersion. Nous avons opté pour une quantification par microscopie optique et analyse d'images. Nous mesurons ainsi le pourcentage surfacique d'agrégats ayant une surface supérieure à $40 \mu\text{m}^2$. Cette quantification nous a fourni une mesure de la dispersion indispensable à la comparaison de nos composites. Une autre caractéristique importante de nos composites, qu'il nous a paru important de quantifier, est la longueur des nanotubes effectivement dispersés. Nous avons pour cela développé un protocole de mesures basé sur une calcination de nos produits suivie d'une observation par microscopie électronique à balayage.

Dispersion directe dans une matrice thermoplastique

Nous avons ainsi pu optimiser la dispersion par voie fondu, dans une matrice semi-cristalline : le polyamide-6. Une énergie minimale de mélangeage est nécessaire pour avoir une dispersion sans agrégats. Celle-ci conduit à une réduction de la taille des nanotubes et à une longueur moyenne des CNTs de 300 nm. Les composites ainsi obtenus ont été caractérisés sous différents aspects : morphologie, cristallisation, conductivité et mécanique.

La présence des CNTs dans le PA-6 semi-cristallin, influence beaucoup sa cristallisation et sa morphologie. Au cours d'un refroidissement rapide, la cristallisation de la phase α du PA-6 est observée au détriment de la phase γ . Les CNTs apparaissent comme un fort agent nucléant du PA-6, ainsi le taux de cristallisation augmente de façon importante pour un matériau trempé, peu pour un refroidissement lent. La morphologie cristalline est profondément

modifiée par la présence des CNTs. En effet, le PA-6 ne cristallise plus sous forme sphérolitique, des lamelles trans-cristallines croissent perpendiculairement à la surface des CNTs. Ceci s'explique par un bon accord entre les paramètres de la maille cristalline α du PA-6 et ceux des feuillets de graphène.

Dans une matrice vitreuse, telle que le PMMA, nous n'avons pas réussi à obtenir, par voie fondu, de dispersion optiquement correcte.

Pour un état de dispersion donné, la conductivité de nos composites dépend énormément des conditions de mise en forme et de l'histoire thermique des échantillons. En effet, il faut considérer que nos composites sont figés, après dispersion, dans un état métastable, cet état peut évoluer vers un état floculé où les particules initialement bien dispersées vont se réagréger. Ainsi tout facteur tel que la température ou le cisaillement peut provoquer cette réagrégation des CNTs qui conduit à une augmentation de la conductivité. Nous avons montré qu'un traitement isotherme à haute température d'un échantillon initialement bien dispersé et non conducteur permet d'augmenter sa conductivité par formation de contacts nanotubes/nanotubes. L'évolution de la conductivité est décrite par un temps caractéristique qui suit une loi d'Arrhenius avec la température, dont l'énergie d'activation est comparable à l'énergie d'activation de la viscosité du polymère. La compréhension de ces phénomènes de formation de contacts permet de modifier les conditions de préparation des composites en extrudeuse pour optimiser leur conductivité.

Pour optimiser les propriétés de surface du matériau et ses propriétés mécaniques, la dispersion des CNTs doit être fine et homogène, ce qui nécessite une énergie de mélangeage importante. En revanche, une dispersion fine et homogène ne permet pas d'obtenir un matériau conducteur. Ainsi, l'obtention d'un matériau alliant toutes ces propriétés nécessite une première étape de dispersion avec une énergie de mélangeage élevée suivie d'une deuxième étape permettant la formation de contacts entre les CNTs.

Dispersion indirecte dans une matrice thermoplastique

La réalisation d'un pré-composite fortement chargé est souvent recherchée pour d'une part améliorer les propriétés finales et la dispersion et d'autre part faciliter la mise en œuvre. Le pré-composite peut alors être préparé avec un polymère facilitant la dispersion. Comme « agent dispersant », nous avons choisi un copolymère triblocs SBM, afin d'utiliser la spécificité de chacun des blocs. Un des blocs se localise en surface des CNTs grâce à une affinité particulière pour le CNT, tandis qu'un autre facilite la dispersion et la stabilisation.

Pour réaliser ce pré-composite, deux voies de dispersion ont été choisies, une dispersion par voie solvant, en solvant sélectif pour un bloc, et une dispersion par voie fondu. L'optimisation du procédé de dispersion a permis d'obtenir pour les deux modes de dispersion des pré-composites chargés à 25 wt%.

Par voie solvant (sélectif du PMMA) ou fondu, les CNTs ont une affinité préférentielle avec les blocs PS/PB. Cette affinité préférentielle ne modifie la structuration du SBM que très localement autour des nanotubes, surtout pour la voie solvant. La morphologie des SBM est différente pour les deux composites, par voie solvant la phase continue est le PMMA, par voie fondu la phase continue est le PS/PB. La voie solvant nécessite, d'une part de trouver un solvant sélectif qui solubilise le copolymère, et d'autre part des quantités importantes de solvant. La voie fondu semble moins exigeante. La différence essentielle entre ces deux pré-composites, à qualité de dispersion optique équivalente, est que la dispersion par voie solvant casse moins les nanotubes que la dispersion en fondu. En effet, la longueur moyenne des nanotubes par voie solvant est de 600 nm, elle est de 300 nm par voie fondu.

Les pré-composites ont ensuite été dispersés dans deux types de matrice différente. L'une est semi-cristalline : le PA-6 et l'autre est vitreuse : le PMMA. Dans les deux cas, une dispersion sans agrégats est obtenue si le pré-composite et la matrice ont des viscosités relatives inférieures à un rapport critique. Au-dessous de ce rapport, une bonne dispersion peut être obtenue avec des conditions de mélangeage relativement « douces ». Les paramètres utilisés pour la dispersion du pré-composite dans la matrice, vitesse plus faible et durée d'extrusion plus courte, dégrade moins la longueur des nanotubes.

Après dispersion de ces pré-composites dans le polyamide-6 en extrudeuse, deux types de localisations différentes des nanotubes sont observés :

- si le pré-composite est réalisé par voie solvant, les nanotubes sont localisés dans le polyamide et ils ont une taille de l'ordre de 400 nm. Le seuil de conductivité est inférieur à 2.5 wt%.

- si le pré-composite est réalisé par voie fondu, les nanotubes sont localisés en partie à l'interface entre les nodules de SBM et le PA-6 et en partie dans le PA-6. La longueur des nanotubes est voisine de 300 nm. Le seuil de conductivité est inférieur à 3 wt%.

Dans les deux cas, et pour des raisons différentes, le seuil de conductivité est meilleur (<3 wt%) que celui obtenu pour une dispersion directe sans pré-composite (~5 wt%).

Perspectives :

L'utilisation d'un copolymère à blocs pour la réalisation d'un pré-composite nous paraît prometteuse pour plusieurs raisons :

- amélioration des propriétés électriques
- amélioration de la qualité de dispersion

L'incorporation du copolymère à blocs modifie les propriétés du composite, l'effet est positif sur les propriétés électriques, il ne semble pas l'être pour le moment sur les propriétés mécaniques. Pour avoir un rapport de viscosité pré-composite/matrice correct, nous ne disposons que de SBM avec un bloc PB très court, ayant un effet négatif sur les propriétés mécaniques. Il faudrait pouvoir utiliser un copolymère à blocs peu visqueux, de masse totale relativement faible, mais avec une proportion de PB suffisante et/ou réaliser un pré-composite le plus concentré possible en nanotubes pour minimiser la quantité finale de SBM dans le composite.

Certains points nous paraissent primordiaux pour améliorer la conductivité,

- la localisation spécifique des nanotubes
- favoriser la formation des contacts entre nanotubes :
 - o soit par une mise en forme adaptée ou un post-traitement thermique,
 - o soit par une localisation dans une phase où les contacts se créent rapidement

1) les alliages nanostructurés co-continus :

Des premiers essais présentés en annexe permettent de localiser les CNTs spécifiquement dans une phase mais actuellement la morphologie co-continue n'est pas atteinte et la localisation est préférentielle dans le polyamide. Or, l'ensemble de ce travail nous montre qu'il faudrait localiser les nanotubes dans la phase qui se fige en dernier au refroidissement afin d'optimiser la formation des contacts entre nanotubes.

2) voie pré-composite base SBM :

Cette voie nous paraît prometteuse dans le cas où les nanotubes restent en partie localisés à l'interface. En effet la localisation est réalisée dans un matériau où la formation des contacts est favorisée et le seuil de conduction assez bas. Une optimisation du greffage des SBM sur les CNTs permettrait de contrôler la localisation des nanotubes et la quantité de SBM.

Annexes

Annexe 1 : Techniques expérimentales

Préparation des échantillons

Les composites ont été préparés par voie fondu avec une micro-extrudeuse de Laboratoire DACA. Cette extrudeuse bi-vis corotatives a une capacité de 5 cm³ avec un canal de recirculation permettant d'ajuster le temps de mélangeage. La température et la vitesse de rotation sont des paramètres ajustables. Les polymères sont séchés au préalable à 80 °C sous vide pendant 12 h avant d'être introduits dans l'extrudeuse. Les mélanges sont réalisés sous balayage d'azote afin d'éviter la dégradation des composants.¹ Les échantillons sont refroidis à l'air en sortie d'extrudeuse. Quelques extrusions ont aussi été réalisées dans des conditions similaires avec une extrudeuse DSM de capacité de 15 cm³.

Microscopie optique

Des observations en microscopie optique ont permis de caractériser l'état de la dispersion des différents composites à l'échelle micrométrique. Pour cela des coupes entre 5 et 3 µm (selon la teneur en CNTs) sont réalisées dans les composites en sortie d'extrudeuse à température ambiante sur un microtome Leica RM 2265. Trois observations différentes sont réalisées pour chaque échantillon afin de vérifier l'homogénéité de la dispersion, l'aire explorée est d'environ 9 mm². Les observations optiques sont faites avec un microscope Leica DMRD. Les acquisitions sont réalisées avec une caméra CCD.

Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de réaliser des observations des échantillons massifs, d'étudier la dispersion et la cristallisation des composites et de réaliser des mesures de longueurs des CNTs. Les observations par MEB sont réalisées au Cerdato avec Agnès Gosnet (Arkema) sur un microscope Philips FEG XL30 avec une tension d'accélération de 10 kV. Pour les observations des échantillons massifs, les composites extrudés sont cryo-fracturés dans l'azote liquide et recouverts d'une couche de 1 nm d'or/palladium. Pour les mesures de longueur de CNTs, une solution aqueuse est évaporée sur

¹ Kohan MI. Nylon Plastic Handbook. Hanser, 1995.

une lamelle de verre puis celle-ci est recouverte d'une couche d'or/palladium d'épaisseur de 1 nm.

Microscopie électronique à transmission

Cette technique a été employée pour étudier l'état de dispersion et la morphologie des composites. Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) sont réalisées par Sylvie Tence-Girault sur un microscope Zeiss CEM 902 avec une tension d'accélération de 80 kV. Des coupes d'une épaisseur de 60 nm sont réalisées par ultracryomicrotomie à -100 °C sur un appareil Leica Ultracut avec un couteau de diamant. Les coupes sont déposées sur des grilles de cuivre ou d'or. Elles sont ensuite marquées par différentes techniques pour accentuer le contraste entre les différents constituants.

Le marquage au tétr oxyde d'osmium (OsO_4), sensible aux doubles liaisons carbone-carbone, marque préférentiellement dans notre cas le polybutadiène du SBM. Il a été utilisé pour étudier la morphologie des SBM seuls et dans les mélanges PA-6/SBM. Les grilles sont marquées en présence de vapeur d'une solution d' OsO_4 pendant 30 min dans une fiole fermée.

Le marquage à l'acide phosphotungstique (H_3PO_4 , 12 WO_3), sensible aux groupements amides est utilisé pour marquer les polyamides. Les grilles sont déposées à la surface d'une solution aqueuse à 2 wt% d'acide phosphotungstique et 2 wt% d'alcool benzylique pendant environ 1 min à température ambiante. L'alcool benzylique qui est un solvant du polyamide facilite la diffusion du marqueur dans les zones amorphes du polyamide, un contraste apparaît alors entre les lamelles cristallines et amorphes du polyamide.²

Diffraction des rayons X

Les mesures de diffractions ont été réalisées au CERDATO par Sylvie Tence-Girault et Sylvie Lebreton (Arkema).

Les expériences de diffractions des rayons X aux grands angles (WAXS) et aux petits angles (SAXS) ont permis d'étudier la cristallisation du polyamide. Les expériences de diffractions des rayons X ont été réalisées à température ambiante en transmission avec pour faisceau la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) produite par un générateur de rayons X Inel XRG3D fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Le signal aux grands angles est recueilli sur un détecteur

² Martinez-Salazar J, Cannom CG. Journal of Material Science Letter 1984; 3: 693-694.

courbe d'ouverture 120 °, Inel CPS120 puis traité avec un logiciel Inel Peakoc pour les mesures de cristallinité. Le signal aux petits angles est recueilli sur un détecteur linéaire Inel LPS50 situé à une distance variant entre 70 cm et 190cm de l'échantillon, nous permettant une acquisition du signal $q \sim 0.006 \text{ \AA}^{-1}$ et 0.09 \AA^{-1} . Les corrections standards sont effectuées sur les mesures SAXS et WAXS : le spectre est normalisé par la transmission et l'épaisseur de l'échantillon, l'intensité du faisceau incident, la durée d'acquisition puis corrigé du signal à vide.

Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) permet de suivre les transformations endotherme ou exotherme dans un matériau (fusion, cristallisation) ainsi que les transitions vitreuses. Les analyses ont été réalisées sur un appareil TA instrument Q1000. Les prises d'essai sont comprises entre 10 et 15 mg. Les analyses ont été effectuées de 20 °C à 260 °C, puis de 260 °C à -100 °C et enfin de -100 °C à 260 °C à 10 °C/min avec un palier isotherme de 5 min à chaque changement de cycle. Les mesures sont réalisées sous atmosphère d'hélium. Le taux de cristallinité du PA-6 est évalué en comparant l'enthalpie de fusion à celle d'un PA-6 entièrement cristallisés dans la phase α . ($\Delta H_0 = 240 \text{ J/g}$)³

Analyse dynamique mécanique

L'analyse dynamique mécanique (DMA) est réalisée sur un appareil TA instrument DMA 2980. Les mesures sont réalisées avec la géométrie de tension film ou flexion simple, avec une déformation de 20 µm. Elles sont effectuées à une fréquence de 1 Hz sur une plage de température maximum de -100 °C à 250 °C avec une rampe de 2 °C/min. Les échantillons utilisés sont des films minces parallélépipédiques de dimension $30 \times 5 \times 0.3 \text{ mm}^3$ pour les mesures en tension film et des barreaux de dimensions $30 \times 5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ pour les mesures en flexion simple.

Rhéologie

Les propriétés rhéologiques des matrices PA ou PMMA et des copolymères SBM ont été étudiées par des mesures de cisaillement oscillant à faibles déformations. Les expériences ont été réalisées sur un appareil ARES dans une géométrie de type plan-plan avec un diamètre de

³ Fornes TD, Paul DR. Polymer 2003; 44: 3945-3961.

25 mm. Les mesures ont été effectuées à la température de mise en forme dans le domaine linéaire, qui a été préalablement déterminé par des mesures de balayage en déformation à 1 Hz. Les mesures sont ensuite réalisées avec un balayage en fréquence de 15 à 0.015 Hz. Les échantillons sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et 1.5 mm d'épaisseur ont été préparés par pressage.

Choc Charpy

La rupture des composites a été caractérisée par des essais Charpy sur des échantillons injectés. Les barreaux ont été entaillés avec une profondeur d'entaille de 2 mm, un angle d'ouverture de 45 ° et un rayon d'entaille de 0.25 mm en leur milieu selon la norme ISO 179. Le choc a été réalisé à température ambiante avec un angle de 150 °, donc une force à l'impact de 5 J. La force lors de l'impact est mesurée avec un appareil instrumenté CEAST.

Traction

Les analyses mécaniques de traction ont été réalisées à l'aide d'un appareil Instron 75115 sur des éprouvettes pressées de 400 µm d'épaisseur de longueur utile de 10 mm. Les mesures ont été faites à température ambiante à 5 mm/min.

Spectrophotomètre UV-visible

Les mesures UV-visible ont été utilisées pour quantifier l'état de dispersion des solutions de CNTs. Les mesures ont été réalisées sur un spectrophotomètre UV-visible Shimadzu UV-2401PC de 700 à 400 nm avec un pas de 0.5 nm. Les solutions sont préparées de manière à ce que la concentration en CNTs soit de 0.06 mg/ml. Les mesures ont été réalisées dans une cuve d'épaisseur 0.5 mm sur trois solutions différentes.

Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été utilisée pour caractériser la distribution en masse des chaînes de PA, SBM et PMMA et leur stabilité après différentes mises en forme. Les mesures ont été réalisées à l'ESPCI par Michelle Milléquant et James Lesec (CNRS).

La SEC dans l'alcool benzylique pour les PA a été réalisée à 130 °C avec un débit de 1 ml/min et 4 colonnes microstyragel (HT2, HT3, HT4 et HT5) pour des solutions à 3 mg/ml. Les détecteurs utilisés sont un réfractomètre et un viscosimètre.

La SEC dans le THF pour le PMMA et le SBM a été réalisé à 40 °C avec un débit de 1 ml/min et 4 colonnes microstryagel (HT3, HT4, HT5 et HT6) pour des solutions de 5 mg/ml. Les détecteurs utilisés sont un réfractomètre et un viscosimètre.

Mesure de conductivité

Les mesures de conductivité ont été réalisées sur des films pressés de $30 \times 5 \times 0.3$ mm³. Les extrémités du film sont recouvertes de laque d'argent pour assurer le contact entre l'échantillon et les connections. La mesure se fait sur l'échantillon volumique, les extrémités du film sont pressées entre deux plaques de cuivre. La tension appliquée est de 9 V, l'intensité est mesurée avec un ampèremètre allant de 10^{-13} à 10^{-2} A. Les mesures sont répétées deux fois. La précision sur la mesure est d'une demi-décade. La conductivité est calculée à partir de l'intensité :

$$\sigma = \frac{I * L}{U * S} \text{ (S/m)}$$

Où U est la tension, I l'intensité, L la longueur utile et S la surface traversée par le courant. Le seuil de détection est de 10^{-9} S/m.

Les mesures de conductivité en température sont réalisées sur des échantillons de $15 \times 5 \times 1.5$ mm³. Les mesures sont faites en surface, le contact avec l'échantillon est assuré avec des fils de platine espacés de 8 mm. L'échantillon est placé dans une platine chauffante Mettler FP 80. L'échantillon est chauffé à 10 °C/min jusqu'à une température Tc puis l'intensité est mesurée au cours du palier isotherme. La conductivité dans ce cas vaut :

$$\sigma = \frac{I * L}{U * l} \text{ (S)}$$

Où U est la tension, I l'intensité, L la longueur utile, l la largeur utile. Le seuil de détection est de 2.10^{-14} S.

Mesure diélectrique

Les mesures diélectriques ont été réalisées au Cerdato avec Stéphane Bizet et David Depesperrois (Arkema) sur un spectromètre diélectrique NOVOCONTROL dont la température est contrôlée de -150 à 450 °C par flux d'azote. Les mesures ont été réalisées à la fréquence de 1Hz avec une tension d'amplitude de 3V. La conductivité est mesurée au cours d'une rampe en température, l'échantillon est chauffé à 10 °C/min à une température To suivie d'une isotherme, puis il est refroidi à 10 °C/min jusqu'à température ambiante. Les

échantillons sont des pastilles injectées de 20 mm de diamètre. Pour éviter que la pastille ne coule au cours du chauffage, elle est placée dans un moule en téflon avec les électrodes

Annexe 2 : Mesure du coefficient d'extinction des CNTs

Pour connaître le coefficient d'extinction des CNTs, l'absorbance UV-vis a été mesurée pour différentes concentrations en nanotubes dans les meilleures conditions de dispersion possibles qui sont décrites au Chapitre 5. Les mesures sont faites immédiatement après la dispersion sans laisser au système le temps de sédimentérer. L'absorbance représentée Figure A2-1 est alors proportionnelle à la concentration en nanotubes :

$$A = \varepsilon lC$$

Le coefficient d'extinction des CNTs ε vaut 55.1 mg/mL.mm. En utilisant cette courbe d'étalonnage, la quantité de CNTs stabilisée après un jour de sédimentation peut être calculée à partir de l'absorbance mesurée. Dans ce cas, dans les meilleures conditions de dispersion, 90 % des CNTs introduits sont encore stabilisés. La difficulté de cette mesure est qu'on ne peut pas connaître la quantité de CNTs stabilisés initialement avec certitude. Nous avons donc choisi de comparer les valeurs UV-vis pour des concentrations identiques plutôt que le pourcentage de CNTs stabilisés.

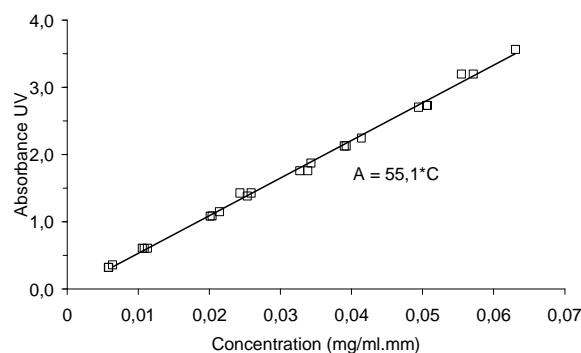


Figure A2-1 : Absorbance UV-vis en fonction de la concentration en CNTs.

Annexe 3 : Purification des SBM

Les SBM ont principalement été utilisé bruts mais pour rendre compte de l'effet des diblocs, une purification pour les éliminer ainsi l'homopolymère PS a été effectuée selon le protocole établie par C. Fleury au cours de sa thèse.¹

La purification repose sur une technique d'extraction solide/liquide. Le produit de départ est sous forme de poudre broyée la plus fine possible, pour augmenter les échanges solvant/solide. Le solvant d'extraction est choisi de façon qu'il soit sélectif des diblocs. La poudre de SBM est obtenue par cryobroyage dans l'azote liquide avec une grille de 0.75 µm. Le solvant utilisé est un mélange massique de solvant cyclohexane/n-heptane à 60/40. Ce mélange de solvant est un bon solvant du polystyrène et du polybutadiène et un mauvais solvant du poly méthacrylate de méthyle. Le SB sera donc solubilisé dans le mélange tandis que le SBM y sera insoluble.

Un mélange de 20 g de poudre de SBM et de 200 g de mélange de solvant est agité pendant 2 heures à 90°C. Entre chaque étape d'extraction, le mélange est centrifugé pour séparer la poudre du surnageant. Une nouvelle extraction est ensuite effectué avec du solvant neuf. Après trois étapes de purification, la poudre est rincée avec le mélange de solvant.

Le contrôle de la purification a été effectué par RMN ¹H et par spectrométrie Infra-rouge (IR). La spectrométrie IR a permis de vérifier l'absence de PMMA dans l'extrait. La RMN du proton permet d'accéder à la composition en polystyrène, polybutadiène, poly méthacrylate de méthyle de chaque fraction de séparation. La fraction de triblocs SBM dans le mélange purifié vaut :

$$X_{SBM}^P = \frac{x_M^P}{x_M^{SBM}}$$

Ou x_M^{SBM} représente la composition massique du tribloc en PMMA, x_M^P la fraction massique de PMMA pour le mélange purifié mesurée en RMN.

¹ Fleury C, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2001.

Annexe 3 : Purification des SBM

Annexe 4 : Composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ /CNTs préparés par voie fondu

Pour la voie fondu, les pré-composites SBM/CNTs donnant une dispersion inférieure au seuil de 0.1 % d'agrégats dans le PA6¹⁵ sont ceux ayant une viscosité inférieure à la viscosité de la matrice. Le SBM principalement utilisé pour étudier la voie fondu, dans le chapitre 6, est le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$. Les composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ /CNTs sont brièvement étudiés dans cette annexe, notamment leurs morphologies et leurs propriétés électriques et mécaniques.

Morphologie du composite $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NT

Après extrusion, le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ se structure comme le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ décrit dans le chapitre 5. Le PMMA forme des micelles tandis que la matrice est formée par les blocs PS et PB. Le PMMA forme des micelles de 30 nm de diamètre en moyenne. (Figure A4-1-a) En présence des CNTs, la morphologie et la taille des nodules de PMMA ne changent pas. Comme dans le cas du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, les CNTs ne sont pas localisés spécifiquement dans une phase ou une autre, ils traversent toutes les phases du copolymère à blocs.

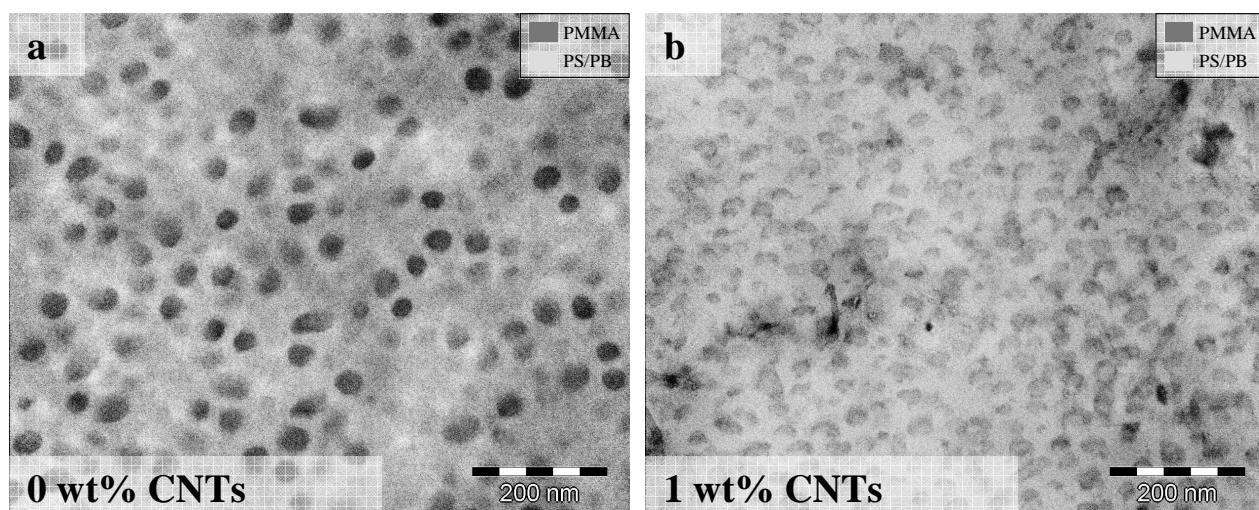


Figure A4-1 : Image TEM des composites a) $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -0NTp-200 b) $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -1NTp-200. (Marquage : acide phosphotungstique)

Analyse dynamique mécanique du composite $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NT

Les mesures dynamiques mécaniques sont réalisées sur les composites avec différents pourcentages de CNTs. Les mesures, contrairement au composite avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, sont réalisées en flexion à cause de la fragilité du SBM qui ne contient que 15 wt% de polybutadiène. Les courbes mécaniques de deux SBM sont comparées en flexion sur la Figure A4-2-a. Avec le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, la chute du module à la Tg du PB est beaucoup faible à cause de la faible teneur en PB dans ce SBM : elle est située à -74 °C mesurée sur le module E''. De plus, la température associée à la Tg du PMMA est plus faible pour le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ et le matériau s'écoule à cette température. En effet, la masse du PMMA dans le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ est de 21 000 g/mol ce qui est juste supérieur à la masse entre enchevêtrement d'environ 12 500 g/mol^{1,2} dans le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ elle était de 55 000 g/mol.

Dans les composites avec les CNTs, la Tg du PB, mesurée sur le module E'', est reportée dans le Tableau A4-1 avec la Tg du PS. La position de la Tg du PB ne semble pas évoluée avec le pourcentage de CNTs. En revanche, la Tg du PS semble augmenter de quelques degrés avec le pourcentage de CNTs.

L'augmentation de module est plus faible avant la Tg du PS, le module augmente de 19 % avec 10 wt% de CNTs à 25 °C. Après la Tg du PS et du PMMA à 125 °C, le module augmente de 500 % avec 10 wt% de CNTs. À partir de 3 wt% de CNTs, à 150 °C le composite ne s'écoule plus, probablement grâce à un réseau formé par les CNTs. Dans le cas du $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, cette transition se situait vers des teneurs équivalentes entre 1 et 5 wt%.

CNTs (wt%)	0	1	3	5	10
Tg (°C) du PB (E'')	-74	-74	-76	-74	-73
Tg (°C) du PS (E'')	80	82	82	82	84

Tableau A4-1 : Transition vitreuse du PB et du PS pour les composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NTp-200 avec différents pourcentages de CNTs.

¹ Fetters LJ, Lhose DJ, Ritcher D, Witten TA, Zirkel A. Macromolecules 1994; 27: 4369-4647.

² Mark JM. Physical Properties of Polymer Handbook. Springer, 2007.

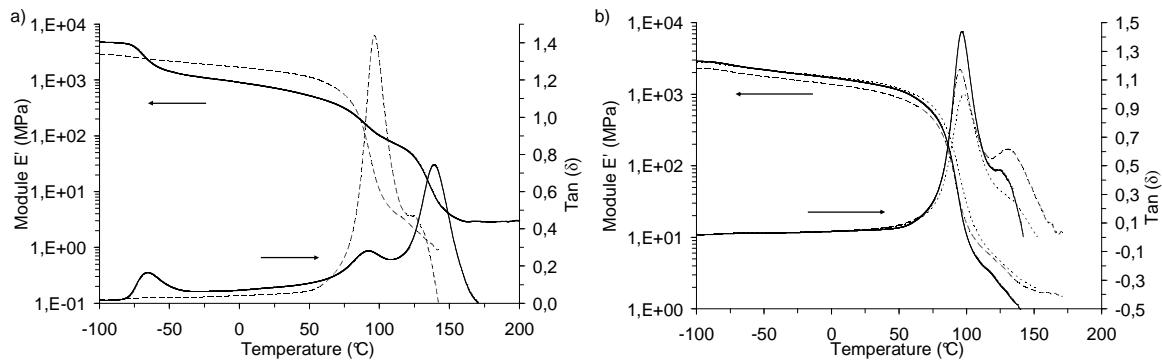


Figure A4-2 : Analyse dynamique mécanique (module E' et $\tan (\delta)$)

a) des SBM, $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ (—) et $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ (---) extrudés

b) des composite $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NTp-200 avec 0 wt% (—), 1 wt% (---), 5 wt% (---).

Conductivité du composite $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NT

Pour le composite $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NTp-200, après un traitement thermique à 190 °C, le seuil de conductivité se situe entre 1 et 3 wt%, soit une valeur inférieure à celle obtenue pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, les conditions de préparation étant un peu différentes et surtout la différence de viscosité entre les deux SBM doit être à l'origine de cette différence. Par contre, après un traitement thermique à 250 °C, les valeurs ne sont plus très différentes, inférieure à 1wt% pour le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ et comprise entre 1wt% et 2wt% pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$.

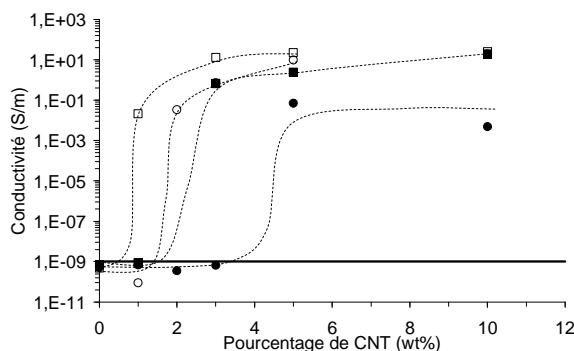


Figure A4-3 : Conductivité des composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -NTp-200 (\circ) et $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ -NT-100 (\square) après un traitement thermique à 190 °C (les symboles pleins) et 250 °C (les symboles vides).

Annexe 5 : Localisation des CNTs dans le PA-6 avec les pré-composites $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ /CNTs

Pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$, les pré-composites de SBM réalisés par voie fondu entraînent une localisation des CNTs à l'interface PA-6/SBM sûrement, due à un greffage des SBM principalement par le bloc polybutadiène sur les CNTs. Mais cette localisation dépend sûrement du taux de greffage et donc du pourcentage et de la masse du bloc polybutadiène dans le SBM. Le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ contient 15 wt% de PB, soit moins que le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ qui en contient 27 wt%. Les pré-composites réalisés à partir du $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ permettent d'obtenir un composite final avec un pourcentage d'agrégats inférieure à 0.1 %. Ce SBM étant celui principalement utilisé pour l'étude de la voie fondu, la localisation des CNTs est décrite.

Localisation des CNTs

Des pré-composites de $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ à 10 wt% sont dispersés dans le PA-6 pour avoir un pourcentage final de 1 wt%. Les observations TEM de ce composite sont représentées Figure A5-1-a, les CNTs sont visibles dans la matrice PA-6 et à l'interface PA-6/SBM. Le rapport H_2/H_1 mesuré en DSC confirme ce résultat, le rapport pour ce composite est de 0.4 contre un rapport de 0.5 pour une dispersion inférieure à 0.1 % d'agrégats. Les CNTs sont localisés dans le PA-6 et à l'interface PA-6/SBM comme pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ mais la concentration de CNTs dans la phase PA-6 est plus importante, 0.64 wt% pour le $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ contre 0.3 wt% avec le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$. (Tableau A5-1) Le pourcentage plus important de CNTs dans la phase PA-6 est sûrement dû au pourcentage plus faible de PB dans le SBM. Une localisation dans le PA-6 plus importante aurait pu être attendue. En effet avec ce composite aucun CNTs n'est stabilisé. (6.3.2) Il est possible que la quantité plus faible de SBM greffée soit suffisante pour favoriser la localisation à l'interface des CNTs sans les stabiliser dans le chloroforme.

Pour le composite à 3 wt% réalisé à partir du pré-composite à 25 wt%, les CNTs sont principalement localisés à l'interface PA-6/SBM. (Figure A5-1-b) Le rapport H_2/H_1 dans ce cas donne une concentration de 1 wt% dans le PA-6.

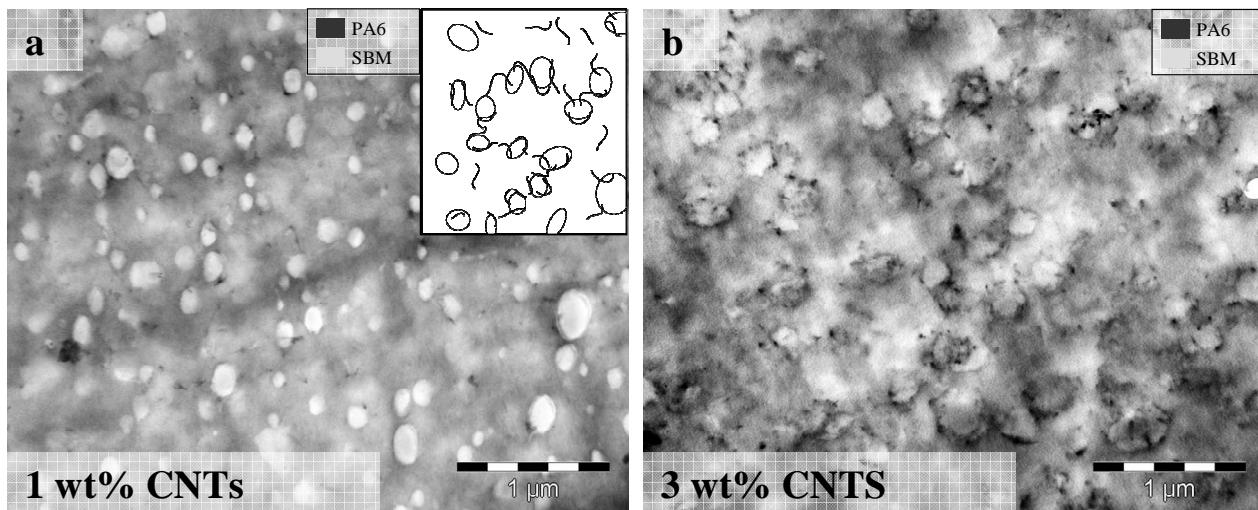


Figure A5-1 : Image TEM des composite a) PA6¹⁵-1NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 b) PA6¹⁵-3NT-9S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100. (Marquage : acide phosphotungstique)

Cristallisation du PA-6

La présence même partielle des CNTs dans la phase PA-6 entraîne les mêmes modifications morphologiques que pour les CNTs mélangés par dispersion directe dans le PA-6. Le PA-6 cristallise uniquement en phase α . La présence des CNTs entraîne une augmentation de la température de cristallisation avec un dédoublement et un élargissement du pic. (Figure A5-2) Le taux de cristallinité au 2^{ème} chauffage montre une légère augmentation de la cristallinité qui se stabilise dès 1 wt%, comme pour la dispersion directe des CNTs dans le PA6. (Tableau A5-1)

CNT (wt%)	Composites avec SBM		Composites sans SBM	
	χ_{C-DSC} (%) (2iéme fusion)	H_2/H_1	χ_{C-DSC} (%) (2iéme fusion)	H_2/H_1
0	31	0.00	29	0.00
1	33	0.40	32	0.50
3	33	0.49	30	0.90
5	34	0.68	32	1.19

Tableau A5-1 : Taux de cristallinité et rapport H_2/H_1 pour différents composites PA6¹⁵-NT-S₃₆¹⁵B₁₁M₅₃-100 et PA6¹⁵-NT-200.

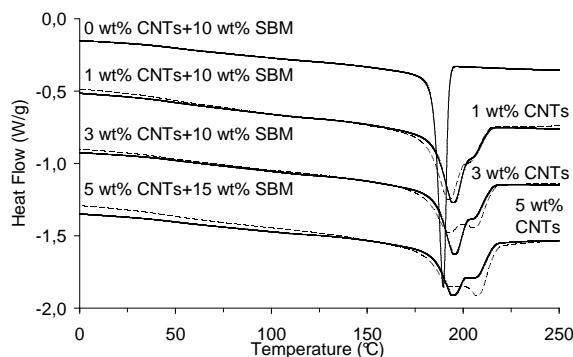


Figure A5-2: Thermogrammes au refroidissement pour différents composites PA6¹⁵-NT- $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$ -100 (—) et PA6¹⁵-NT-200 (—). Les pourcentages massiques de CNTs et de SBM sont marqués sur la figure. ($v = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

Avec les pré-composites réalisés à partir du $S_{36}^{15}B_{11}M_{53}$, les CNTs sont localisés à l'interface PA-6/SBM et dans le matrice PA-6. Leur localisation dans le SBM est moins importante que pour le $S_{14}^{11}B_{19}M_{67}$ sûrement à cause de la différence de quantité de PB entre les deux SBM.

Annexe 6 : Synthèses des P(MMA-co-MAA)

Deux des copolymères de P(MMA-co-MAA) utilisés, ceux avec 2 et 12 % de fonctions anhydride, ont été synthétisés au laboratoire. Nous décrivons ici succinctement leurs synthèses. Ils ont été synthétisés par polymérisation radicalaire.

Pour le copolymère P(MMA-co-MAA₂), les monomères de méthacrylate de méthyle (MMA) et d'acide méthacrylique (MAA) sont respectivement filtrés sur une colonne d'alumine et de silice avant la réaction. Le mélange est dégazé 30 min sous azote, puis chauffé à 60 °C pendant 2 h. A la fin de la réaction, la solution est précipitée dans un mélange massique eau/méthanol à (50/50), puis filtrée et enfin séchée sous vide pendant 12 h. Les fonctions anhydride sont formées après un recuit de 24 h à 250 °C sous vide.



Figure A6-1 : Synthèse du P(MMA-co-MAA) avec 2 % d'acide méthacrylate.

Pour le copolymère P(MMA-co-MAA₁₂), la différence de réactivité entre les deux monomères entraîne principalement la formation du polyacide pour ce pourcentage d'acide méthacrylique, le MAA est donc remplacé par son ester : le méthacrylate de 1-éthoxyéthyle (EEMA) dont la réactivité est plus proche de celle du MMA. L'EEMA et le MMA sont filtrés sur alumine. La solution est ensuite dégazée 30 min à l'azote, puis chauffée à 60 °C pendant 2 h. A la fin de la réaction, le mélange est précipité dans le méthanol puis filtré et enfin séché sous vide pendant 12 h.

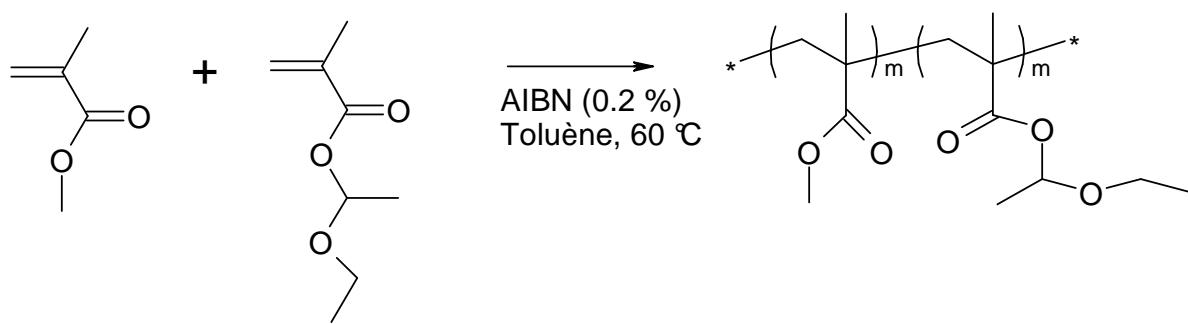


Figure A6-2 : Synthèse du P(MMA-co-MAA) avec 12 % d'acide méthacrylate.

Le solide récupéré est dissout dans le THF (10 wt%) puis l'EEMA est déprotégé avec un excès d'acide chlorhydrique pendant 30 min à température ambiante. La solution est ensuite précipitée dans le méthanol, filtrée et séchée 12 h sous vide à 60 °C.

La masse des polymères est déterminée par SEC dans le THF. Le taux d'anhydride final est déterminé par IR en solution dans le chloroforme, l'étalonnage a été réalisé par M. Freluche au cours de ces travaux de thèse.¹

¹ Freluche M, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.

Annexe 7 : Dispersion des CNTs dans un alliage nanostructuré

A7.1 Introduction

La « double percolation » est une méthode largement utilisée pour diminuer le seuil de percolation. Le terme « double percolation » peut faire référence à différents systèmes. Le principal est celui où les CNTs sont localisés préférentiellement dans une des phases ou à l'interface d'un mélange co-continu de polymères incompatibles. Un autre système dit de « double percolation » est le cas d'une matrice semi-cristalline où lors de la cristallisation les charges sont repoussées dans la phase amorphe. La localisation préférentielle des CNTs permet dans les deux cas de diminuer le seuil de conductivité. Nous allons nous intéresser dans cette annexe à la « double percolation » dans un système incompatible de polymères.

Dans un alliage de polymères immiscibles, la grande tension interfaciale entre les deux phases rend difficile la dispersion d'une phase dans l'autre et conduit généralement à une dispersion de taille micrométrique due à la dispersion et à la coalescence pendant le mélange. L'alliage n'est alors pas stable thermiquement et les propriétés mécaniques sont souvent mauvaises. L'ajout d'un « compatibilisant » permet de réduire la tension interfaciale entre les deux polymères, de stabiliser la morphologie du point de vue thermodynamique, de diminuer la taille des domaines et d'améliorer l'adhésion entre les deux phases. Un premier type de « compatibilisant » est un copolymère greffés ou à blocs, non réactif, miscible avec les deux polymères. Le copolymère se place à l'interface entre les deux polymères permettant ainsi une diminution de l'énergie interfaciale. Il n'est pas toujours aisément de trouver le bon copolymère, et en plus sa diffusion vers l'interface limite son efficacité. Un deuxième type de « compatibilisant » est un copolymère synthétisé in-situ dans le mélange fondu des deux polymères incompatibles et réactifs. Cette technique est « l'extrusion réactive ». Selon la position des groupes réactifs sur la chaîne, il est possible de synthétiser des copolymères à blocs ou greffés.

Des travaux réalisés au laboratoire sur des systèmes (Polyéthylène/Polyamide-6)^{1,2} et (PMMA /Polyamide-6)^{3,4,5,6} ont permis le contrôle de la réaction à l'interface permettant de générer

suffisamment de copolymères greffés pour atteindre des dispersions ou des morphologies co-continues à l'échelle nanométrique.

La localisation des charges dans une des phases d'un tel système nanostructuré devrait permettre d'obtenir un seuil de percolation faible combiné aux propriétés d'un alliage de polymères nanostructuré. Nous avons tenté d'introduire les nanotubes de carbone dans ces mélanges co-continus.

Dans cette annexe, nous allons donc nous intéresser à la localisation des nanotubes et à leurs impacts sur la morphologie d'un système nanostructuré. Dans un premier temps, les systèmes nanostructurés sont brièvement présentés, avant de s'intéresser à la dispersion et la localisation des CNTs dans ces alliages. Nous considérerons deux types d'alliages, l'un réalisé avec un PA-6 de faible masse molaire et l'autre avec un PA-6 de masse plus importante

A7.2 Système nanostructuré

Des alliages nanostructurés à base de polyamide-6 de petite masse et de polyéthylène fonctionnalisé statistiquement par des groupements anhydride maléique ont été préparés par extrusion réactive.^{1,2} La grande quantité de copolymères formés à l'interface (environ 50 % en masse) permet de stabiliser des domaines nanométriques avec une courbure d'interface faible. L'incorporation de chaînes de PE libre est facilitée par le greffage sélectif des chaînes les plus longues, soit celles qui possèdent le plus de groupements réactifs. Les copolymères sont donc gonflés par les chaînes libres de PE et PA.

En jouant sur la structure du polyéthylène fonctionnalisé et sur la masse des greffons en polyamide, différents types de morphologies peuvent être obtenues : des micelles de PA nanométriques connectées dans une matrice de PE, une structuration co-continue, des domaines de PA discontinus et contenant des inclusions de PE dans une matrice de PE.

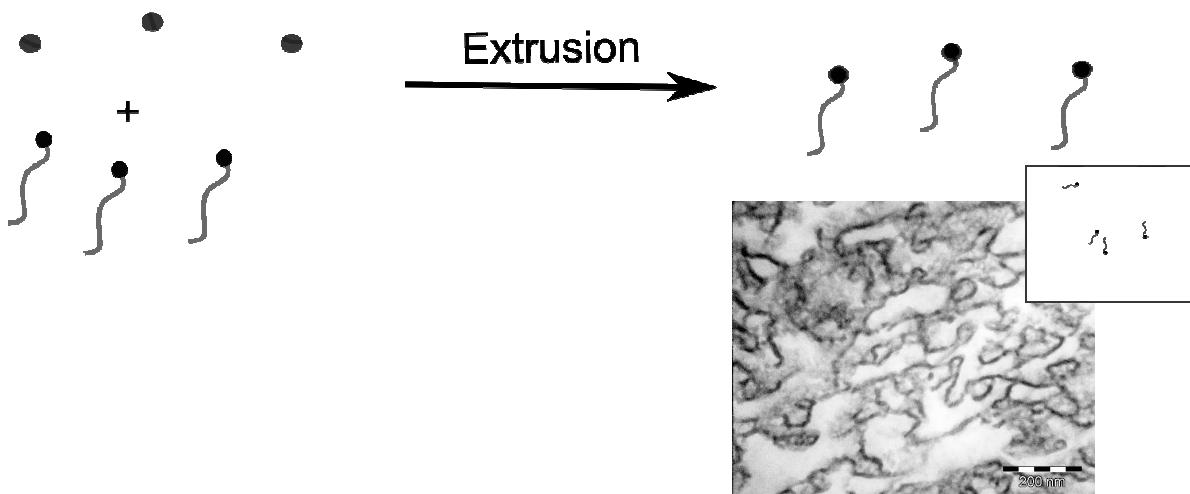


Figure A7-1 : Alliage nanostructuré PE/PA-6 obtenus par extrusion réactive. Image TEM (PE blanc, PA6 noir) et représentation schématique de la phase co-continu.

A7.2.1- Polyéthylènes maléisés

Les polyéthylènes fonctionnalisés utilisés sont des produits commerciaux d'Arkema, de la gamme des Lotader. Ces polyéthylènes sont des terpolymères statistiques d'éthylène, d'acrylate d'éthyle (AE) et d'anhydride maléique (MAH). (Figure A7-2) Ils sont synthétisés industriellement par un processus de polymérisation radicalaire haute température et haute pression similaire à celui utilisé pour la synthèse de polyéthylène basse densité (LDPE). Les caractéristiques des terpolymères utilisés sont présentées dans le Tableau A7-1. Les terpolymères seront notés PE_x, où x désigne le pourcentage massique d'anhydride maléique.

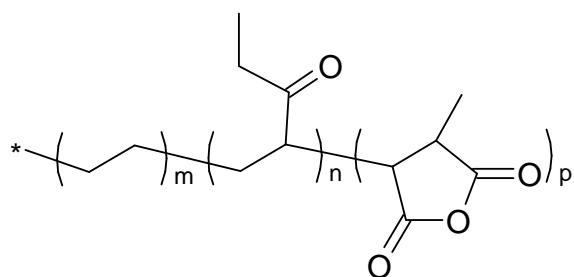


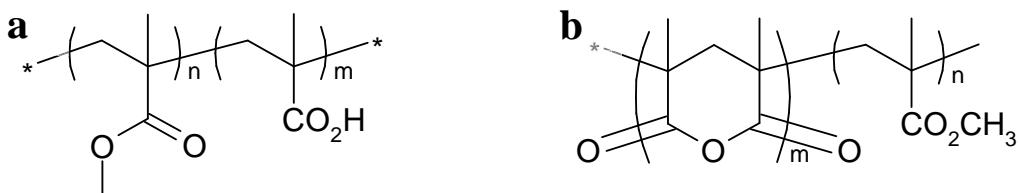
Figure A7-2 : Formule développée du terpolymères.

Produit	Notation	% wt AE	% wt MAH	IF	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Ip	Nombre moyen de MAH/chaîne
P(E-co-MAH ₂)	PE ₂	17	2.8	70	10 000	50 000	5	3
P(E-co-MAH ₁)	PE ₁	30	1.1	7	16 000	95 000	6	1.5

Tableau A7-1 : Caractéristiques des copolymères à base de PE.

A7.2.2 PMMA fonctionnalisés

Les PMMA utilisés ont été synthétisés par Arkema ou au laboratoire. Dans ce dernier cas les synthèses sont détaillées en annexe 6. Les PMMA sont des copolymères de méthacrylate de méthyle et d'acide méthacrylique notés P(MMA-co-MAA). (Figure A7-3-a) Un traitement thermique permet de former des groupes anhydrides dont la réactivité sur les fonctions amines du PA-6 est élevée. (Figure A7-3-b) Les caractéristiques des PMMA utilisés sont présentées dans le Tableau A7-2. Les copolymères seront notés PMMA_x où x désigne le pourcentage molaire d'anhydride. Les copolymères ont uniquement été utilisés après un recuit de 24 heures à 250 °C.


 Figure A7-3 : Formules développées des copolymères à base a) d'acide méthacrylique b)
anhydride diméthyl-glutarique

Produit	P(MMA-co-MAA ₂)	P(MMA-co-MAA ₅)	P(MMA-co-MAA ₇)	P(MMA-co-MAA ₁₂)
Notations	PMMA ₂	PMMA ₅	PMMA ₇	PMMA ₁₂
%mol anhydride ^a	2	4.5	7	12
Mn (g/mol) ^b	31 000	48 000	39 000	47 000
Mw (g/mol) ^b	60 000	100 000	85 000	82 000
Ip ^b	1.9	2.1	2.2	1.7
Nombre d'anhydride/chaîne ^c	6.2	21.6	28	56.4

Tableau A7-2 : Caractéristiques des copolymères à base de PMMA.

^a Déterminés par IRTF en solution dans le chloroforme.

^b Déterminés par SEC dans le THF (étalonnage universel)

^c Calculé à partir du nombre moyen d'unité monomères (N), n = N*(%mol anhydride)

A7.2.3 Conditions de mélange des composites

Les mélanges sont réalisés en micro-extrudeuse DACA. Pour les composites contenant le PA6^{2.5}, les extrusions sont réalisées à 230 °C pendant 5 min à 100 rpm pour les alliages à base de PE, et pendant 10 min à 60 rpm pour ceux à base de PMMA. Pour les mélanges avec le PA6¹⁵, les extrusions ont été faites à 250 °C, 200 rpm pendant 5 min pour les deux alliages. Ils seront noté PE_m-xNT-yPA6ⁿ, où x et y représentent respectivement le pourcentage massique de CNTs et de PA-6, n la masse molaire du PA6 comme défini au chapitre 2.

A7.3 Composites nanostructurés avec le PA6^{2.5}

A7.3.1 Ordre d'introduction

Lors d'un mélange pour la formation d'un composé doublement percolé, plusieurs options de mélangages différentes sont possibles. Les charges peuvent être d'abord mélangées dans une des deux phases, avant la réalisation de l'alliage, ou bien l'alliage est d'abord réalisé et les charges sont introduites dans un deuxième temps ou bien les charges et les deux polymères sont mélangés simultanément. Nous avons essayé les différentes solutions dans le cas des mélanges PE₂/PA6^{2.5} principalement.

Un mélange direct de tous les produits ou l'ajout des CNTs après la formation de la nanostructuration conduit à un pourcentage d'agrégats élevé. Le pourcentage d'agrégats est plus

important si la nano-structuration est déjà formée avant l'introduction des CNTs. En effet, ils ne peuvent alors pas s'insérer dans la structure déjà formée, ce qui empêchent leur dispersion. Si on réalise l'alliage à partir d'une pré-dispersion de CNTs dans le PMMA₅, le PE₂ ou le PA6^{2.5}, le pourcentage d'agrégats est 4 à 6 fois plus faible. Comme pour les mélanges PA6/CNTs/SBM, une pré-dispersion des CNTs permet de diminuer le pourcentage d'agrégats. La pré-dispersion dans le PA6^{2.5} conduit au pourcentage d'agrégats le plus faible à l'échelle micrométrique.

Type de mélange ^a	1	2	3	4
PE ₂ -1NT-20PA6 ^{2.5}	6.8	9.5	1.5	2
PMMA ₅ -1NT-30PA6 ^{2.5}	3.1		0.3	

Tableau A7-3 : Pourcentage d'agrégats pour les composites PE₂/PA6^{2.5}, PMMA₅/PA6^{2.5} avec 1 wt% de CNTs.

^a Les types de mélange sont : 1-Mélange de A/B/CNTs ensemble ; 2-Pré-mélange de A/B, puis ajout des CNTs ; 3-Pré-mélange de A (Phase polyamide)/CNTs puis ajout de B ; 4-Pré-mélange de B/CNTs puis ajout de A.

Une étape de pré-dispersion permet de diminuer sensiblement le pourcentage d'agrégats. Nous choisirons de pré-disperser les CNTs dans le PA-6, pour plusieurs raisons. Tout d'abord, parce que la dispersion y est plus efficace que dans le PMMA ou le PE. Ensuite parce que nous visons une localisation des CNTs dans la phase minoritaire en PA-6 afin de réduire la teneur en nanotubes.

A7.3.2 Etat de dispersion

Les composites avec des CNTs sont préparés à partir d'une pré-dispersion dans le PA6^{2.5} obtenue par voie fondu, la deuxième extrusion est réactive avec le PE₂ ou le PMMA₅. Les pourcentages d'agrégats de ces deux composites avec 1 wt% de CNTs sont dans le Tableau A7-3. (Type de mélangeage 3) Le composite à base de PE₂ présente un pourcentage d'agrégats de 1.5 %, tandis que celui du composite à base de PMMA₅ est de 0.3 %.

A7.3.3 Localisation des CNTs

Les composites PE₂/PA6^{2.5} et PMMA₅/PA6^{2.5} sont observés au TEM après un marquage à l'acide phosphotungstique qui marque préférentiellement le PA6^{2.5} dans les deux cas. La

structuration obtenue en absence de CNTs est co-continue avec des épaisseurs de PA6^{2,5} d'environ 20 nm pour les deux composites. (Figure A7-4-a et c)

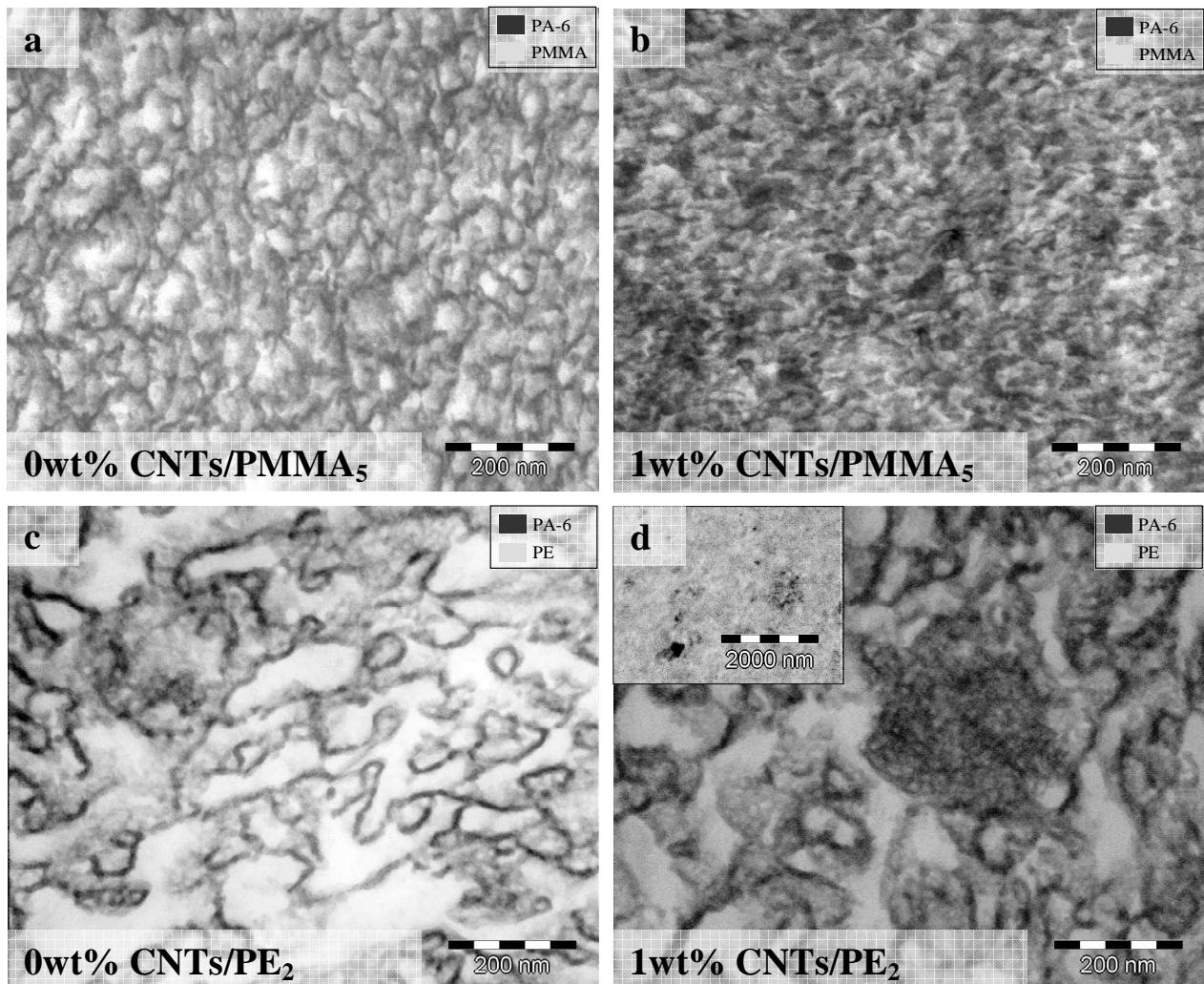


Figure A7-4 : Images TEM des composites a) PMMA₅-30PA6^{2,5} b) PMMA₅-1NT-30PA6^{2,5} c) PE₂-20PA6^{2,5} d) PE₂-1NT-20PA6^{2,5}. (Marquage : acide phosphotungstique)

Dans le composite à base de PMMA₅, la structuration est modifiée en présence de CNTs, les interfaces entre le PA-6 et le PMMA semblent moins franches. Les CNTs traversent aussi bien la phase PA6^{2,5} que la phase PMMA₅ sans être intégrés à la structuration. (Figure A7-4-b)

La structuration du composite PE₂-1NT-20PA6^{2,5} est comparable à la morphologie sans nanotubes. Les CNTs forment des amas de tailles variables entre la centaine de nanomètres et plusieurs micromètres, ces amas semblent entourés de PA6^{2,5}. Les CNTs ne s'intègrent donc pas dans la structure co-continue. (Figure A7-4-d) Dans l'insert de la Figure A7-4-d, nous

présentons une photo TEM réalisée en absence de marquage ou des amas de CNTs sont visibles ainsi que quelques CNTs isolés.

Les thermogrammes au refroidissement à 10 °C/min sont présentés Figure A7-5 pour les différents composites. Pour le composite à base de PMMA₅, la température de cristallisation du PA6^{2.5} est à 164 °C. En présence de CNTs, la température du pic de cristallisation augmente et le pic se dédouble comme pour le PA6^{2.5} pur en présence de CNTs. On en déduit qu'il y a des nanotubes dans la phase PA-6, la valeur du rapport H₂/H₁ indique clairement que tous les CNTs ne sont pas dans le PA6^{2.5} et qu'il y a aussi des CNTs dans le PMMA₅, ceci confirme les observations TEM.

Dans les composites à base de PE, la température de cristallisation du PA6^{2.5} est à 160 °C et la cristallisation du PE₂ vers 70 °C. Le pic de cristallisation du PE₂ est très large à cause de la présence des comonomères : 17 % d'acrylate d'éthyle et 2.8 % d'anhydride maléique. La présence des CNTs ne modifie pas la cristallisation du PE₂ contrairement au pic de cristallisation du PA6^{2.5}. Comme pour le PA6^{2.5} pur ou l'alliage à base de PMMA₅, la température de cristallisation augmente, le pic s'élargit mais ne se dédouble pas. L'augmentation de la température de cristallisation indique que la cristallisation du PA-6 est perturbée par la présence des CNTs. De plus, l'absence de dédoublement de cet exotherme tend à montrer qu'il y moins de 0.5 wt% de CNTs en contact avec le PA6^{2.5} et donc que les nanotubes sont majoritairement dans le PE₂.

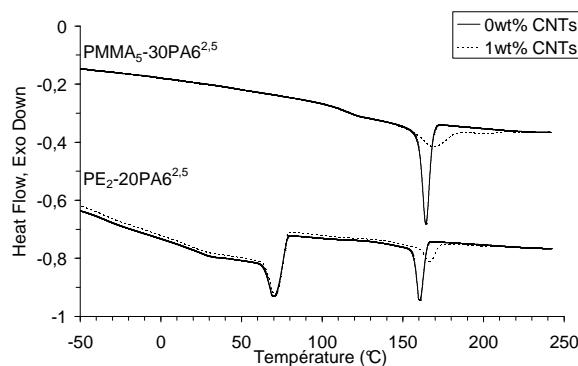


Figure A7-5 : Thermogrammes au refroidissement des composites PMMA₅-30PA6^{2.5} et PE₂-20PA6^{2.5} avec 0 et 1 wt% de CNTs. (v = 10 °C/min)

Les observations TEM et DSC montrent que les CNTs ne sont pas localisés préférentiellement dans une des phases mais sont présents dans les deux phases sans distinction.

A7.3.4 Propriétés mécaniques et électriques

Aucune conductivité n'est détectée dans ces composites. En effet, les CNTs n'étant pas localisés préférentiellement dans une des phases et les seuils des homopolymères purs étant vers 3 wt%, l'absence de conductivité dans les composites à 1 wt% est un résultat attendu. De plus, le pourcentage d'agrégats est toujours supérieure à 0.1 % dans ces composites. Une dispersion avec moins de 0.1 % agrégats n'a pas pu être obtenue dans le PA6^{2,5}, probablement à cause de sa faible viscosité qui diminue l'énergie de mélangeage.

Le module de conservation du composite à base de PMMA₅ en fonction de la température est présenté Figure A7-6. En absence de CNTs, le matériau s'écoule après la fusion du PA-6. La présence de domaines de PA-6 interconnectés par des ponts moléculaires combinés à une morphologie co-continue permet d'améliorer la tenue thermomécanique par rapport à un mélange non réactif.

En présence de CNTs, à toutes les températures et spécialement après la Tg du PMMA, le module est plus faible que celui du composite sans CNTs. La présence des nanotubes et des agrégats a donc probablement légèrement perturbé la continuité des domaines de PA-6, diminuant ainsi le module au plateau.

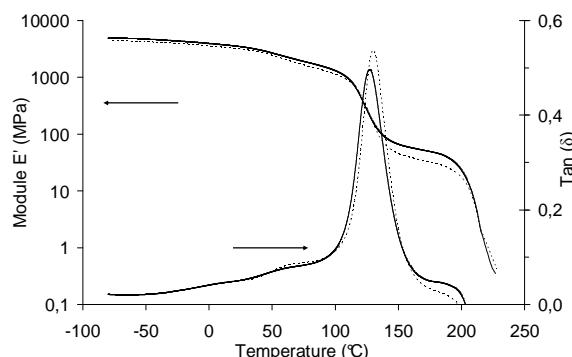


Figure A7-6 : Analyse dynamique mécanique (module E' et tan (δ)) des composites PMMA₅-30PA6^{2,5} (—) et PMMA₅-1NT-30PA6^{2,5} (---).

La présence des CNTs ne semble pas empêcher la réaction de greffage, puisque par TEM ; la structure co-continue est observée sur de larges zones, et par DMA ; on enregistre la présence du plateau après la Tg du PMMA. En revanche, les CNTs ne sont pas localisés préférentiellement dans une phase du composite, la non localisation des CNTs conduit à un matériau non conducteur. La taille des domaines de PA-6 semble trop faible pour intégrer les CNTs.

A7.4 Composite nanostructure avec le PA6¹⁵

A7.4.1 Etat de dispersion

Avec le PA6¹⁵, les composites sont tous préparés selon le type de mélange 3. Les CNTs sont pré-dispersés dans le PA6¹⁵ avant d'être dispersé dans le PE ou le PMMA. Dans le pré-composite ou dans les composites finaux pour le PE₁ ou le PMMA₅, le pourcentage d'agrégats est inférieure à 0.1 % donc bien inférieur aux composites avec le PA6^{2.5}.

Type d'alliage	S _{CNTs} (%)
PE ₁ -1NT-30PA6 ¹⁵	<0.1
PMMA ₅ -1NT-30PA6 ¹⁵	<0.1

Tableau A7-4 : Pourcentage d'agrégats pour les composites PE₁/PA6¹⁵, PMMA₅/PA6¹⁵ avec 1 wt% de CNTs.

L'utilisation d'un polyamide de masse molaire plus grande, comme le PA6¹⁵, permet d'améliorer l'état de la dispersion par rapport au PA6^{2.5}.

A7.4.2 Localisation des CNTs

Avec le PA6¹⁵, la structuration est différente de celle observée pour le PA6^{2.5}. Pour les deux alliages, sans CNTs, la structuration observée par TEM n'est pas continue, le PA-6 forme des inclusions dans la matrice PE ou PMMA. Dans le cas du PE₁, les inclusions mesurent 500 nm de diamètre environ. (Figure A7-7-c) Avec le PMMA₅, la taille des nodules de PA6¹⁵ est beaucoup plus faible environ 150 nm. (Figure A7-7-a)

En présence de CNTs, la distribution de taille des inclusions est bi-modale, les plus gros nodules contiennent des CNTs et les plus petits sont équivalent à ceux présents dans l'alliage sans CNTs. (Figure A7-7-b-d) La présence des CNTs entraîne une augmentation de viscosité donc la structuration est perturbée par rapport à l'alliage sans CNTs. Les CNTs sont localisés dans le PA6¹⁵.

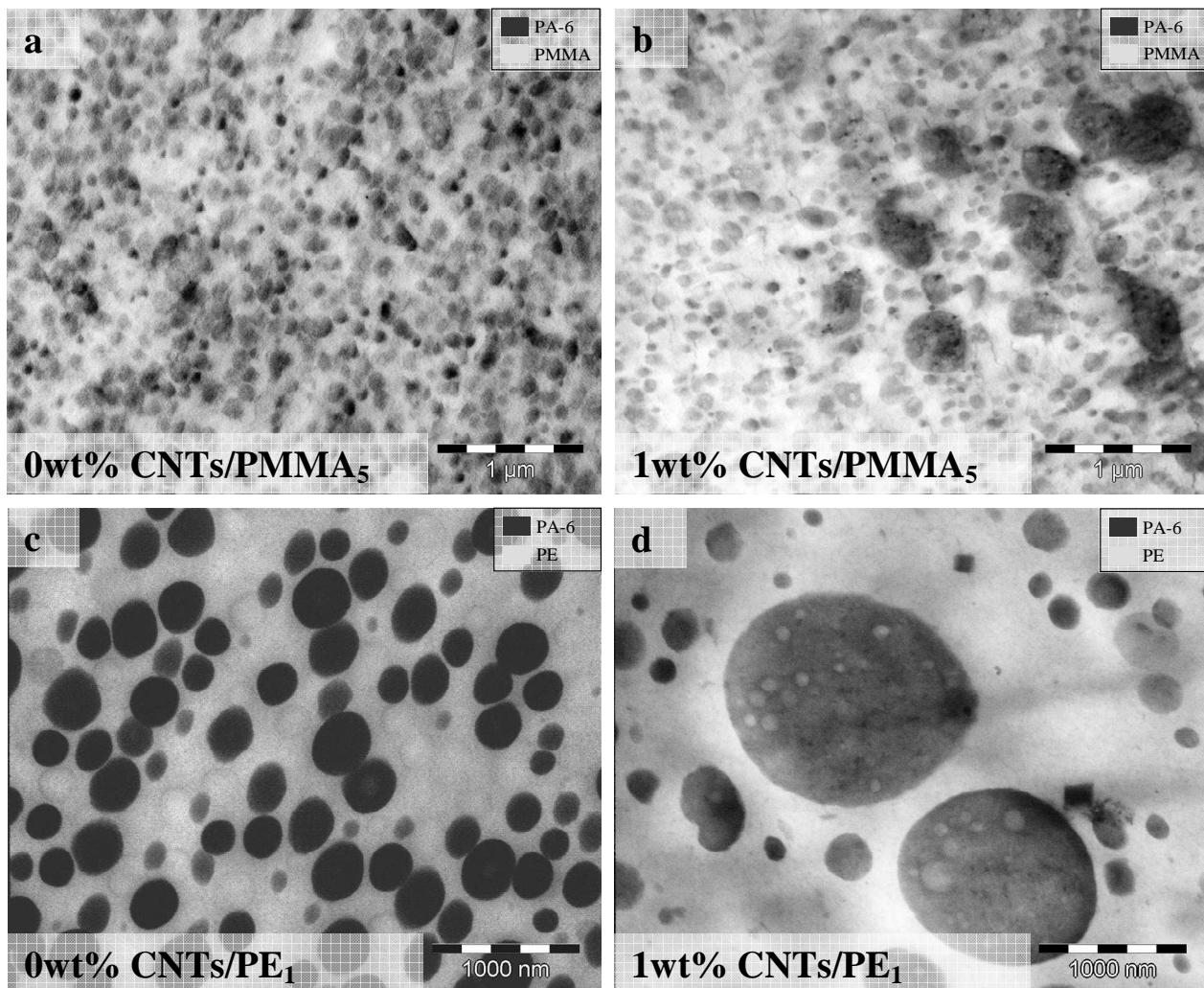
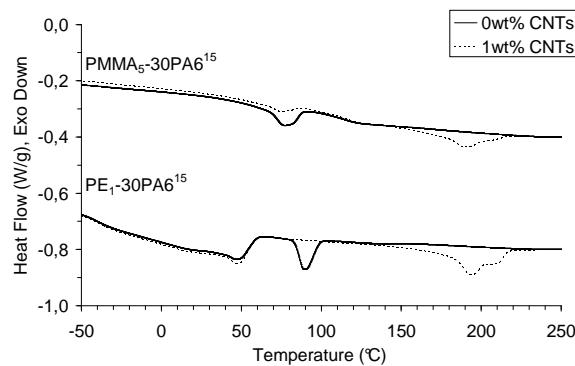


Figure A7-7 : Images TEM des composites a) PMMA₅-30PA6¹⁵ b) PMMA₅-1NT-30PA6¹⁵ c) PE₁-30PA6¹⁵ d) PE₁-1NT-30PA6¹⁵. (Marquage : acide phosphotungstique)

Les thermogrammes au refroidissement à 10 °C/min de ces différents composites sont présentés Figure A7-8. Comme pour le PA6^{2,5}, la cristallisation du PA6¹⁵ est modifiée par la présence des CNTs. Dans les alliages sans CNTs, la cristallisation du PA-6 est retardée par rapport à celle de l'homopolymère. Dans le PMMA₅-30PA6¹⁵, le PA-6 cristallise à 78 °C au lieu de 189 °C dans l'homopolymère PA6¹⁵. Cette diminution de la température de cristallisation est associée au confinement et à la diminution du nombre de centres nucléants dans les nodules.

En présence de CNTs, il y a deux pics de cristallisation : un à 78 °C dû aux inclusions de PA6¹⁵ sans CNTs et un à 190 °C dédoublé. Ce second pic est relié à la cristallisation des nodules de PA6¹⁵, de taille plus importante et contenant les CNTs. Le pic est dédoublé, indiquant la présence d'interfaces PA6¹⁵/CNTs, le rapport H₂/H₁ est de 0.41 ce qui correspond à un pourcentage de 0.65 wt% de nanotubes dans le PA-6, soit légèrement inférieur au 1 wt% attendu.

Dans le cas du composite PE₁-30PA6¹⁵, l'observation est identique. La cristallisation du PA6¹⁵ est retardé dans le composite sans CNTs. En présence de CNTs, il n'y a plus de cristallisation retardée, tout le PA6¹⁵ cristallise vers 190°C. Le rapport H₂/H₁ est de 0.58 ce qui correspond à une concentration de 1.3 wt%, donc un peu supérieure au 1 wt% attendu.



Les observations en microscopie électronique et en DSC des composites indiquent que les CNTs sont localisés en grande majorité dans le PA6¹⁵. Leur présence modifie la structuration du composite, en provoquant des inclusions macroscopiques de PA-6 contenant majoritairement les nanotubes. La taille des nodules de PA-6 est très importante dans les composites à base de PE₁. Pour cette raison, le composite à base de PMMA₅ paraît plus intéressant. Nous avons poursuivi l'étude du composite à base de PMMA₅ notamment en fonction du taux de CNTs, du taux de PA-6 et de la teneur en anhydride du P(MMA-co-MAH).

A7.4.3 Influence du taux de CNTs

Nous avons étudié l'influence de la teneur en CNTs dans l'alliage à concentration constante en PMMA et PA-6, c'est donc la teneur en CNTs du pré-composite qui évolue de 3.2 à 9.1 wt%. Pour un composite à 3 wt%, la taille des inclusions de PA6¹⁵ contenant les CNTs est supérieure au micromètre, alors qu'avec 1 wt% de CNTs elle était de l'ordre de 500 nm. (Figure A7-9-a et b) La taille des inclusions semble augmenter avec la teneur en CNTs, probablement à cause de la viscosité du pré-composite qui augmente.

A7.4.4 Influence du taux de PA6¹⁵

Pour une teneur en CNTs de 1 wt% dans le composite, nous avons fait varier la concentration en PA6¹⁵ dans l'alliage, la concentration en CNTs, dans le pré-composite évolue donc légèrement de 3.2 à 2.4 wt%. En augmentant, la teneur en PA6¹⁵ de 30 à 40 wt%, la taille des inclusions ne semblent pas varier, dans les deux cas les inclusions contenant les CNTs mesurent environ 500 nm. (Figure A7-9-a-c) La taille des inclusions de PA-6/CNTs semble dépendre de la concentration en nanotubes du pré-composite et donc de sa viscosité. L'augmentation de la quantité de PA-6 entraîne une déformation des domaines chargés en nanotubes, un début de connection entre ces domaines est observé, mais pas de co-continuité.

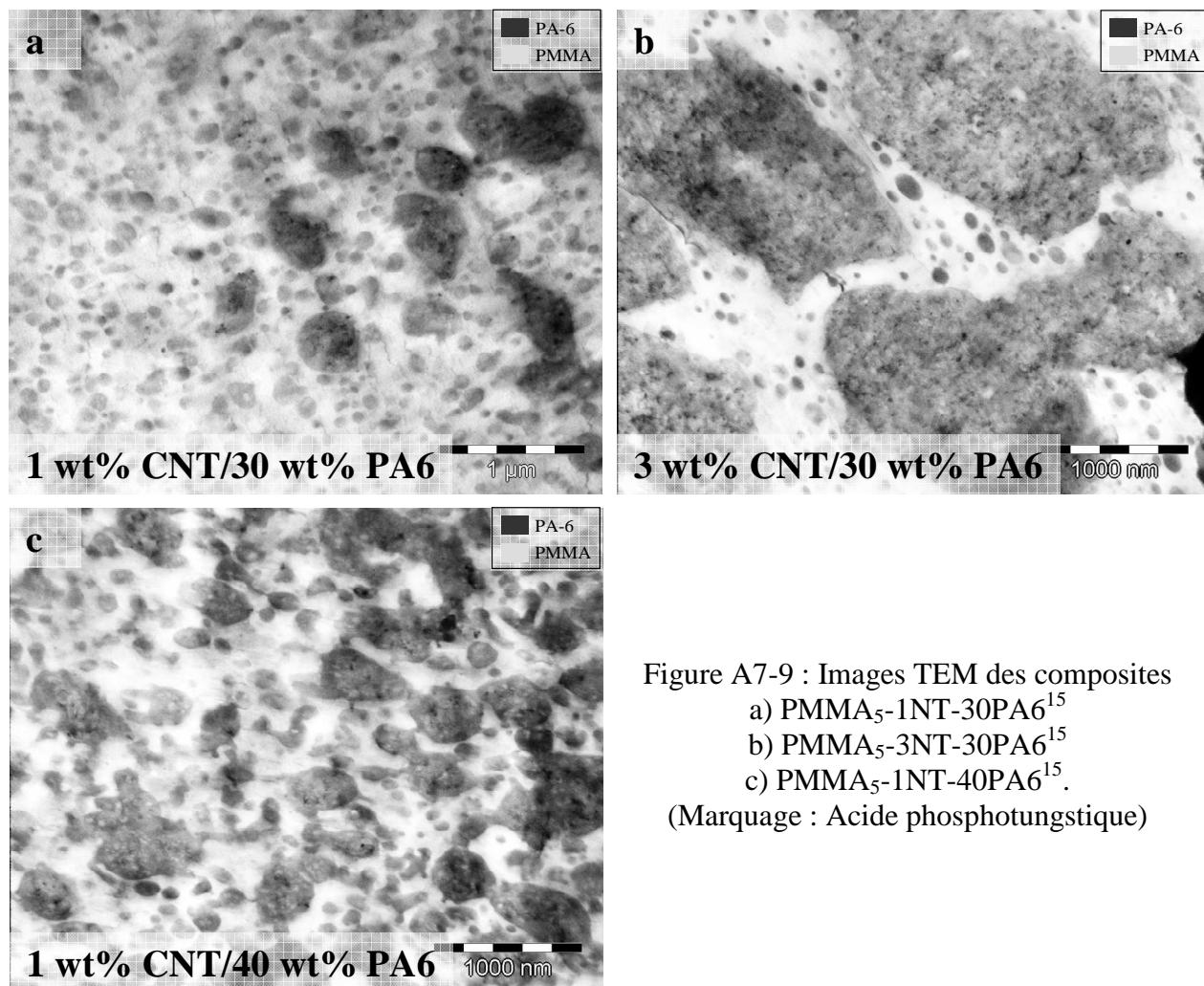


Figure A7-9 : Images TEM des composites
 a) PMMA₅-1NT-30PA6¹⁵
 b) PMMA₅-3NT-30PA6¹⁵
 c) PMMA₅-1NT-40PA6¹⁵.
 (Marquage : Acide phosphotungstique)

La concentration en CNTs du pré-composite, d'où sa viscosité, semble avoir un effet sur la taille des inclusions de PA-6. En diminuant la concentration du pré-composite, la taille des inclusions diminue.

A7.4.5 Influence du taux d'anhydride

Des P(MMA-co-MAH) de teneurs différentes en anhydride sont utilisés dans le but de modifier la morphologie obtenue en présence de CNTs. En augmentant la teneur en anhydride, et la viscosité du mélange, une modification vers une morphologie moins sphérique peut être attendue.

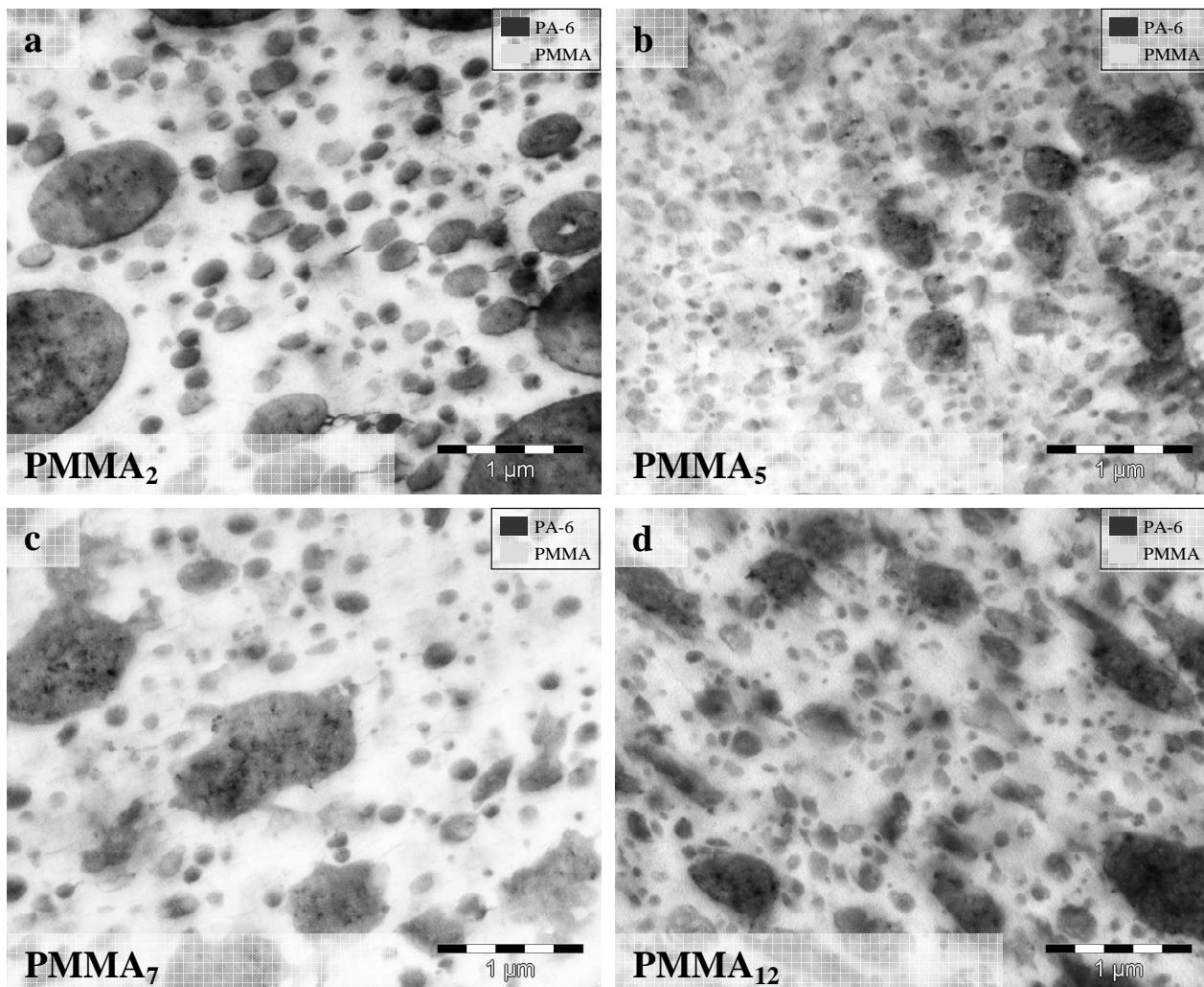


Figure A7-10 : Images TEM des composites a) PMMA₂-1NT-30PA6¹⁵ b) PMMA₅-1NT-30PA6¹⁵ c) PMMA₇-1NT-30PA6¹⁵ d) PMMA₁₂-1NT-30PA6¹⁵.(Marque : Acide phosphotungstique)

Des composites à partir de P(MMA-co-MAH), avec différentes teneurs en anhydride sont préparés, avec 30 wt% de PA6¹⁵ et 1 wt% de CNTs. Les observations en microscopie électronique de ces différents composites sont reportées Figure A7-10. Quel que soient les taux d'anhydride, la structuration est la même que celle décrite pour le composite à base de PMMA₅: des petits nodules de PA6¹⁵ sans CNTs et des inclusions de PA6¹⁵ de taille plus grande contenant les CNTs. Pour tous les alliages, les CNTs semblent entièrement localisés

dans le PA6¹⁵. La taille des domaines de PA6¹⁵ évolue, elle diminue lorsque la teneur en anhydride augmente exception faite du PMMA₅ où la taille des inclusions est la même que pour le PMMA₁₂. Aucune des morphologies obtenues n'est co-continue.

Au refroidissement à 10 °C/min, les thermogrammes des différents alliages sans nanotubes ou avec 1 wt% de CNTs sont présentés Figure A7-11. Sans CNTs, pour les composites à base de PMMA₂ et PMMA₅, une seul endotherme vers 80 °C, correspondant à la cristallisation du PA6¹⁵, est visible. Ce pic correspond à la cristallisation retardée du PA-6, dans les petits nodules de PA6¹⁵, de l'ordre de 300 nm pour le PMMA₂ et de l'ordre de 150 nm pour le PMMA₅. L'absence d'endotherme à plus haute température indique que les domaines ne sont pas connectés ce qui est corroboré par les observations TEM, non présentées ici.

Pour l'alliage avec le PMMA₇, la cristallisation du PA6¹⁵ est fractionnée en plusieurs endothermes le premier à 87 °C et le second à 180 °C. Le premier correspond à la cristallisation dans les petits domaines, non connectés, de PA6¹⁵ de l'ordre de 150 nm et le deuxième pic à 180 °C à la cristallisation des domaines connectés de PA6¹⁵ où le nombre de centres de cristallisation est plus important. Ces observations sont confirmées par les clichés TEM, présentés en Figure A7-12-a, qui montrent les deux types de domaines non connectés et connectés.

En présence de CNTs, pour tous les composites, la cristallisation est fractionnée en deux pics de cristallisation, vers 80 °C et vers 190 °C. Le pic à basse température correspond à la cristallisation des nodules sans CNTs, qui sont légèrement plus petits que ceux des alliages sans CNTs. La différence de taille peut expliquer la légère diminution de température de cristallisation. Le pic de cristallisation à 190 °C est dédoublé, il correspond à la cristallisation des domaines contenant les CNTs. Le rapport H₂/H₁ diminue de 0.63 à 0.34, quand le pourcentage d'anhydride augmente de 2 à 12 %. Simultanément, on observe une diminution de la taille des domaines de PA-6 contenant les CNTs. Cette évolution de la taille des domaines et du rapport H₂/H₁ peut s'interpréter comme une augmentation de la fraction de nanotubes situés à l'interface PA6¹⁵/P(MMA-co-MAH).

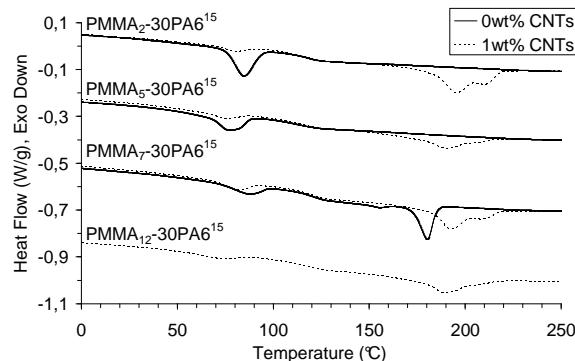


Figure A7-11 : Thermogrammes au refroidissement des composites $\text{PMMA}_x\text{-}30\text{PA6}^{15}$ avec 0 et 1 wt% de CNT et différents taux d'anhydride. ($v = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$)

Les échantillons précédents sont recuits 24 heures à 250 °C et observés au TEM après un marquage à l'acide phosphotungstique. Les observations pour le composite PMMA_7 sont présentées Figure A7-12 pour 0 et 1 wt% de CNTs. Avec ou sans CNTs, les domaines de PA6^{15} coalescent après le recuit. Pour le composite à 0 wt% (Figure A7-12-a-b), la structuration co-continue n'est plus présente après le recuit. La taille des nodules de PA-6 augmente et ils contiennent des inclusions de PMMA. De même en présence de CNTs, les domaines coalescent et leurs tailles augmentent. On repère sur la photographie du composite recuit des lignes noires qui correspondent à des fissures.

La structuration obtenue après extrusion n'est donc pas stable après un recuit avec ou sans CNTs.

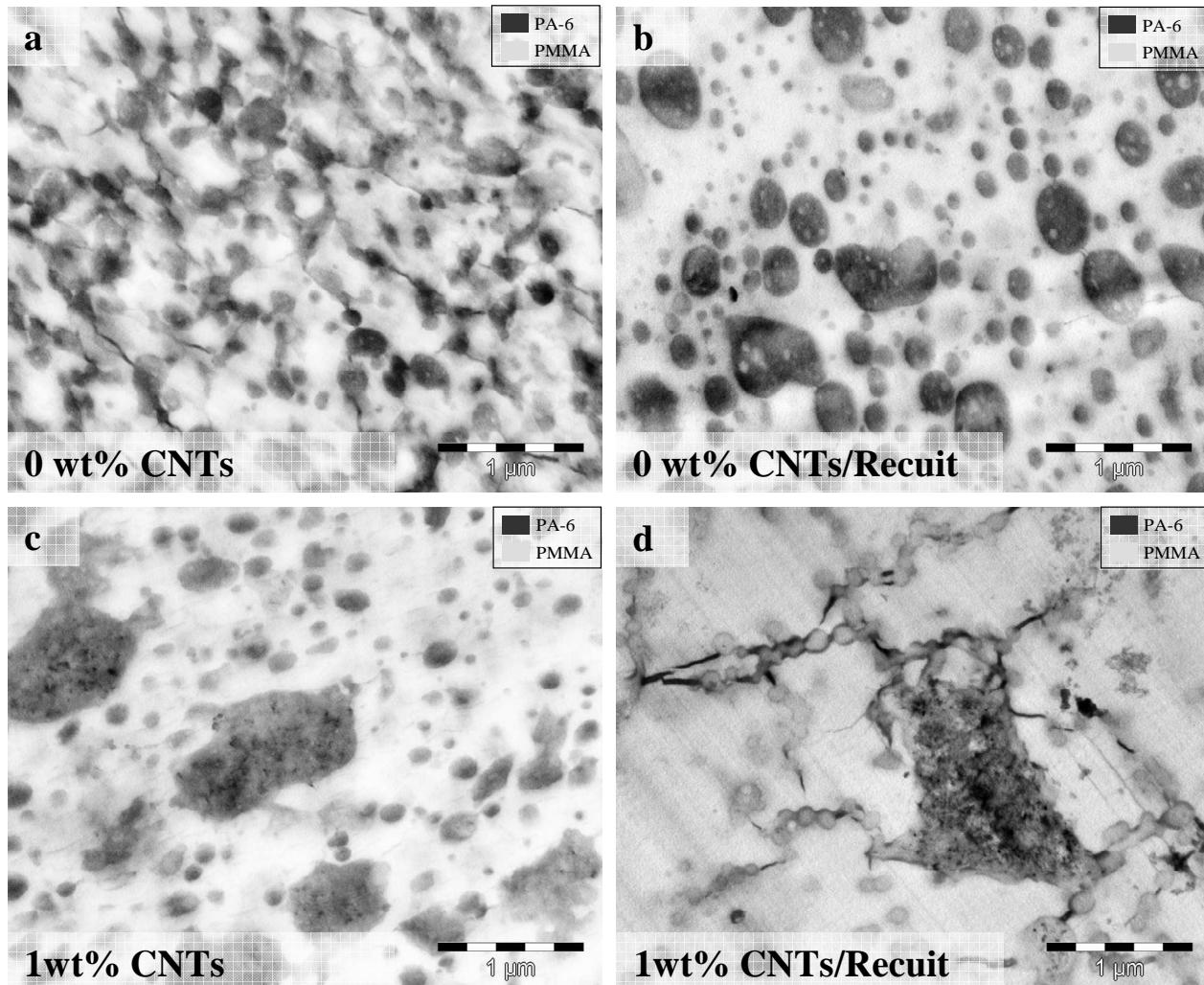


Figure A7-12 : Images TEM des composites a) PMMA₇-30PA6¹⁵ b) PMMA₇-30PA6¹⁵-recuit
c) PMMA₇-1NT-30PA6¹⁵ d) PMMA₇-1NT-30PA6¹⁵-recuit. (Marquage : Acide phosphotungstique)

A7.4.6 Propriétés mécaniques et électriques

Les mesures électriques sur les différents composites avec le PA6¹⁵ montrent que tous les composites ont une conductivité inférieure au seuil de détection. En effet, les CNTs sont localisés préférentiellement dans une des phases, le PA-6, et cette phase n'est pas continue mais forme des inclusions non-connectées. Même les échantillons initialement continus voient leur structuration continue détruite et sont isolants, après incorporation des CNTs.

Les propriétés mécaniques sont mesurées en DMA en flexion. Pour les alliages sans nanotubes, il existe un plateau avec un module voisin de 50MPa entre la Tg du PMMA et la fusion du PA-6. Pour l'alliage contenant le PMMA₇ et présentant une certaine continuité des domaines de PA-6, ce plateau est plus haut et le module diminue moins rapidement que pour l'alliage à base de PMMA₂ pour lequel le PA-6 forme des inclusions.

En présence de CNTs, le module est plus faible pour les deux composites que pour les alliages sans CNTs, ce qui est peut-être dû à l'évolution de la taille des inclusions de PA-6. Les Tg ne semblent pas beaucoup varier avec le taux d'anhydride ou la présence de CNTs.

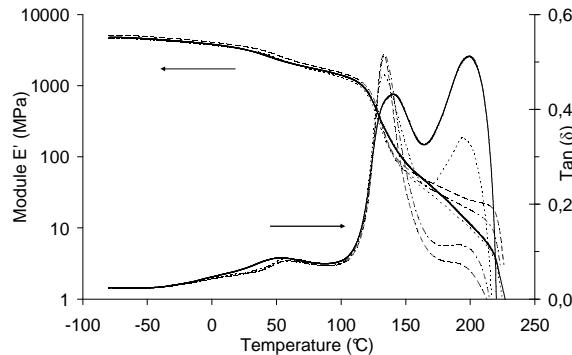


Figure A7-13 : Analyse dynamique mécanique (module E' et $\tan(\delta)$) des composites PMMA₂-30PA6¹⁵ (—), PMMA₂-1NT-30PA6¹⁵ (---), PMMA₇-30PA6¹⁵ (- - -), PMMA₇-1NT-30PA6¹⁵ (- · -).

A7.5 Principales conclusions de l'annexe 7

Des composites nanostructurés ont été préparés à base de PMMA/PA-6 et de PE/PA-6. Avec un PA-6 de faible masse molaire, le pourcentage d'agrégats est toujours supérieur à 0,1 % quelque soit le mode de dispersion. Les CNTs se dispersent mal, ne s'intègrent pas dans la structure co-continue et n'ont pas de localisation préférentielle.

Par contre si l'alliage, à base de PMMA, est réalisé avec un polyamide de plus grande masse, les CNTs sont correctement dispersés. Les CNTs sont préférentiellement localisés dans le PA6¹⁵ mais la structuration co-continue initiale de l'alliage est partiellement détruite par leur présence. Une augmentation de la teneur en anhydride du PMMA ou une diminution de la concentration du pré-composite semble permettre de conserver partiellement cette structure co-continue. En revanche, aucun des alliages réalisés n'est conducteur.

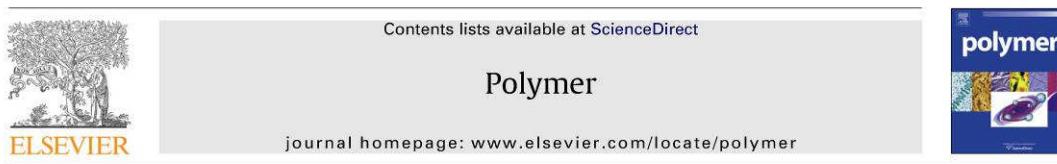
Références

- ¹ Pernot H, Baumert M, Court F, Leibler L. Nature Materials 2002; 1: 54-58.
- ² Pernot H, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2003.
- ³ Freluche M, Iliopoulos I, Flat JJ, Ruvette AV, Leibler L. Polymer 2005; 46: 6554-6562.
- ⁴ Freluche M, Iliopoulos I, Milléquant M, Flat JJ, Leibler L. Macromolecules 2006 ; 39 : 6905-6912.
- ⁵ Iliopoulos I, Leibler L, Freluche M, Flat JJ, Gerard P. Macromolecular symposia 2006; 245: 371-374.
- ⁶ Freluche M, Thèse de l'Université de Pierre et Marie Curie, Paris, 2005.

Annexe 8 : Article « Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6 »

Annexe 8 : Article « Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6 »

Polymer 49 (2008) 4680–4686



Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6

Anne-Carine Brosse^a, Sylvie Tencé-Girault^{a,*}, Patrick M. Piccione^b, Ludwik Leibler^a

^a Matière Molle et Chimie (ESPCI-CNRS, UMR 7167), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France
^b ARKEMA, Groupe de Recherches de Lacq, B.P. 34, RN 117, 64170 Lacq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 April 2008

Received in revised form 31 July 2008

Accepted 4 August 2008

Available online 9 August 2008

Keywords:

Polyamide-6

Carbon nanotubes

Trans-crystalline lamellae

ABSTRACT

We show that crystal organization on both micro and nanoscales can be profoundly modified by dispersing carbon nanotubes (CNTs) in polyamide-6 by melt compounding. X-ray diffraction and transmission and scanning electron microscopies all indicate that when CNTs are well dispersed, crystalline spherulites are not present and remarkably crystalline lamellae grow aligning perpendicularly to the surface of the nanotubes. Such an epitaxial growth induced by CNTs during melt processing is particular to polyamide-6 because of crystallographic matching of CNTs and polyamide-6 crystal lattices. Macroscopically thin epitaxial nucleation and growth can be detected and quantified by examining the splitting of the exothermic peak in calorimetric (DSC) experiments. Using optical microscopy and image analysis we show that the amount of *trans*-crystalline epitaxial crystallites increases when CNTs' dispersion quality is improved.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Nanocomposites have been greatly developed during the last two decades to improve the electrical, mechanical and thermal properties of polymer materials. Carbon nanotubes (CNTs) are highly attractive fillers because of their high aspect ratio, their nanometer scale diameter, their mechanical strength and their electrical properties. When dispersed in various polymer matrices CNTs enable conductivity with a low percolation level. This improvement of electrical conductivity is sometimes even combined with a substantial improvement in mechanical properties [1–3]. To achieve these combinations of properties, the main challenge seems to have a proper dispersion of the CNTs in the matrix and a proper adhesion to the polymer matrix. Different methods have been reported for the preparation of CNT/polymer composites: solution processing [4,5], melt compounding [6–9] or *in situ* polymerization [10,11].

Polyamide-6 (PA-6) is a typical semi-crystalline thermoplastic polymer with a wide range of engineering applications, and not surprisingly literature on the dispersion of CNTs in this matrix is extensive [6,7,10,12–14]. Considerable effort has been devoted in particular to understand the modifications of the polyamide-6 crystallization by CNTs [12–14]. The key finding from these studies is the role of nanotubes as strong nucleation sites. Li et al.

[12,14] showed that the MWNTs in the composite prepared by melt compounding accelerate the crystallization of PA-6. Moreover, the crystalline evolution is not the same in the composites and in the neat polyamide-6 depending on the cooling procedure. For neat polyamide-6, the crystallinity decreases when the cooling rate increases, while conversely, the crystallinity increases with cooling rate for the composite with 1 wt% [14]. After a quench, the composites end up with a higher degree of crystallinity than the neat polyamide-6. For pristine MWNT composites prepared by melt compounding, Li et al. [14] and Phang et al. [13] showed by WAXS that the only crystalline form present is the α form without change in the cell parameters or in the melting temperature and this is independent of the cooling rates. Moreover, Phang et al. [13] observed that the temperature of crystallization is split into two peaks, T_c1 and T_c2 . However, not all the studies on the crystallization of CNT/PA-6 composites [12,14] show such a splitting and its significance is not well understood.

The question of the exact influence and of the control of CNTs on the crystallization is still open. Here, we combine careful quantitative studies of the quality of CNTs' dispersions and crystallization of PA-6 matrix and show, for the first time, that when CNTs are well dispersed, the spherulite structure is absent and PA-6 crystalline lamellae grow from the CNTs surfaces and align perpendicular to them. This epitaxial growth is possible thanks to the lattice matching between the CNTs and the PA-6 crystals.

The crystallization morphology of the matrix is important for the mechanical properties; it may affect properties such as

* Corresponding author. Tel.: +33 (0)1 40 79 51 24; fax: +33 (0)1 40 79 51 17.
E-mail address: sylvie.girault@espci.fr (S. Tencé-Girault).

strength, hardness and toughness [15–17]. The crystallization is affected by the processing conditions which include, among other things, shear flow, addition of fillers, temperature of the melt and kinetics of cooling. All types of fillers or nanofillers, rigid or soft can strongly influence the crystallization of the matrix. Corte et al. [18] showed that differences in the crystalline organization of the polyamide-12 matrix can induce dramatic changes in the toughening efficiency of polyamide-12/rubber composites. *Trans*-crystalline regions have been observed in the vicinity of soft [19] and rigid [20] nanofillers in PA-6; these *trans*-crystalline layers are made up of periodic crystalline lamellae perpendicular to the nanofiller/polymer interfaces. Dasari et al. [20] showed that these *trans*-crystalline layers exist only in the core region of injected-molded PA-6 and not in the surface region where the flow-induced crystallization mechanism dominates. For clays, the influence of *trans*-crystalline layers on the mechanical properties was modeled by Sheng et al. [21]. For nylon-6/clay nanocomposites, using finite elements simulation techniques, they assumed that each particle has a *trans*-crystalline matrix layer on either side and they found that this effect is minor in comparison with the “composite level” effect.

To understand better this important issue of the influence of CNTs on crystallization, we study the modifications of the crystalline organization induced by carbon nanotubes in polyamide-6 composites for controlled and quantified state of dispersion. With the help of transmission electron microscopy observations of composites, we show the existence of periodic *trans*-crystalline lamellae of PA-6 on the nanotube surface. *Trans*-crystalline lamellae have been observed in many semi-crystalline polymer composites with various fillers and various matrices [22]. Shi et al. [23] observed the *trans*-crystalline lamellae in polyamide-6 induced by the dispersion of Kevlar fibres in films cooled from the melt. WAXS studies enabled Kojima et al. [24] to show that the molecular chains are parallel to the montmorillonite platelets. Similar conclusion has been reached from transmission electron microscopy (TEM) in polyamide-12 by Kim et al. [25]. For CNTs, *trans*-crystalline lamellae growing perpendicular to nanotube surfaces have been observed, by scanning electron microscopy (SEM) for PP [26] and deduced from WAXS analysis for PE [27]. More recently, Li et al. [28,29] reported the formation of another interesting structure in the presence of carbon nanotubes, which they called nanohybrid shish-kebab, where the CNTs formed the shish and the nylon-66 [28] or the PE [29] formed the “kebab”. However, structures were obtained at 185 °C by solution crystallization and that they cannot be compared to *trans*-crystalline lamellae observed here by melt process.

In this work, we present the crystalline modifications induced by carbon nanotubes in polyamide-6. All our observations were made at a controlled state of dispersion of nanotubes. Microscopic observations show the disappearance of PA-6 spherulites whereas nanoscopic observations prove the existence of the *trans*-crystalline layer. We also observe the splitting of the crystallization peak and associate the high endothermic peak to the crystallization of the *trans*-crystalline layer. We believe this *trans*-crystalline layer to be an epitaxial growth of PA-6 crystal on nanotube surfaces at high temperatures.

2. Experimental section

2.1. Materials

Polyamide-6 (BASF, Ultramid® B3) was dried before use at 80 °C for 12 h and used as pellet or powder. multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) produced by catalytic chemical vapor deposition (CCVD) were provided by Arkema (Graphistrength™ C100) [30]. The MWNTs were purified by refluxing in sulfuric acid. Their mean

diameter was 10 nm and their length ranged between 0.1 and 10 µm.

2.2. Sample preparation

PA-6 composites containing various amounts of MWNTs (0–10 wt%) were prepared by melt compounding using a DACA micro-extruder. This compounder is a 5 cm³ capacity co-rotating twin-screw extruder with a feedback channel allowing cyclic extrusion, and adjustable mixing times. Polyamide and nanotubes were blended at 250 °C, under a N₂ atmosphere, at various rotation speeds, for 10 min. Samples were then air cooled. The samples were designated by PAxNT-y where “x” represents the load of the compound and “y” the speed rate of mixing in rpm.

2.3. Microscopy characterization

Optical transmission microscopy observations were performed on extruded rods. Sections between 5 and 3 µm in thickness (depending on the nanotube loading) were cut from the composites at ambient temperature on a Leica RM 2265 microtome. Three different cuts were obtained for each sample to check the dispersion homogeneity; the area explored is about 9 mm².

Scanning electron microscopy (SEM) measurements were performed using a FEG XL30 Philips microscope. The extruded samples were cryo-fractured using liquid nitrogen and sputtered with gold and palladium.

Transmission electron microscopy (TEM) observations of composites were performed with a CEM 902 Zeiss microscope operated under an acceleration voltage of 80 kV. Thin sections (60 nm) were cut from the composite after melt compounding under cryogenic conditions using a Leica Ultracut microtome with a diamond knife. The sections were stained by an aqueous solution of phosphotungstic acid (H₃PO₄·12WO₃) and benzyl alcohol [31]. Benzyl alcohol helps diffusion of WO₃ in amorphous polyamide layers, so the crystalline lamellae of polyamide matrix are revealed. For the spherulite observations, the sections were stained by OsO₄.

2.4. Differential scanning calorimetry

A TA Instrument DSC Q1000 differential scanning calorimeter (DSC) was used to study the crystallization and the melting of the composites. The first heating from 20 to 260 °C at 10 °C/min was recorded then the samples were maintained at 260 °C for 5 min to delete any previous thermal history. The composites were then cooled at 10 °C/min from 260 °C to –100 °C under nitrogen atmosphere to analyze the crystallization.

2.5. X-ray diffraction experiments

The crystallization was characterized by Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS) and Small-Angle X-ray Scattering (SAXS). X-ray scattering experiments were performed at room temperature in transmission mode using the Cu K α radiation ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) from an X-ray generator (XRG3D Inel) operating at 40 kV and 25 mA. WAXS patterns were collected with a curve position sensitive detector (CPS120 Inel) and were fitted using the Peakfit Inel Software for crystallinity calculations. SAXS curves were acquired with a linear detector (LPS50 Inel) 170 cm away from the sample. This allowed the observation of scattering intensities at q values from 0.006 to 0.09 \AA^{-1} . Standard data corrections were applied for both SAXS and WAXS measurements; the spectra were normalized by the transmission and the thickness of the sample, the intensity of the incident beam, the acquisition duration and finally corrected for background scattering.

3. Results and discussion

3.1. Control of the state of dispersion

The focus of this work is the study of nanotube content on the morphology and crystallization of the polyamide-6 matrix, irrespective of the dispersion state. Therefore it is essential for us, to control this dispersion state.

The carbon nanotube dispersion state in a polymer matrix can be characterized at various scales, from the macro to the nano. The first and essential step to quantify this state is the macroscopic level accessible by optical microscopy. At this scale it is possible to detect and quantify the amount of micrometer size aggregates. If no aggregate is found at this scale, smaller length scales can be explored with other techniques, such as the electronic microscopies.

We optimized our compounding parameters by quantifying the level of dispersion by optical microscopy associated with image analysis. We prepared samples with the same loading of nanotubes but at different extruder screw speed rates. The transmission pictures obtained by optical microscopy were treated with the ImagJ software [32] to determine the proportion of surface covered by dark spots. The difference in dispersion state can be clearly seen from Fig. 1 for three different compounding conditions. The composite melt mixed at 50 rpm (Fig. 1a) shows large dark spots corresponding to nanotube aggregates, while the composite melt mixed at 200 rpm shows no aggregates at this scale (Fig. 1c). On each micrograph, we have also reported the quantification obtained with the image analysis (the proportion of dark surface), the differences are significant and in line with our subjective assessment of the level of dispersion.

We used this method to define our final compounding conditions: 250 °C, 200 rpm and 10 min; the results about temperature and time are not discussed here. At these conditions, we were able to prepare samples by melt mixing with different loads of CNTs from 0.1 to 10% showing no nanotube aggregates detected by optical microscopy.

3.2. Crystallization study

Well dispersed composites were then prepared with the amount of nanotubes ranging from 0.1 to 10%.

During the first heating, we observe only small change of the endothermic signal after the introduction of carbon nanotubes. Only one melting peak at 222 °C is present for the composite with CNTs or without CNTs. This endothermic peak corresponds to the α phase of the PA-6. The melting temperature of α phase does not change with the concentration of CNTs. The peak becomes broader because the size of the crystallites becomes more heterogeneous. No significant evolution with the concentration of nanotubes is present.

Non-isothermal crystallization from the melt was then studied with a cooling rate of 10 °C/min. Exotherms are presented in Fig. 2. We observe a significant evolution of the crystallization exotherm with the concentration of nanotubes. For the neat polyamide-6, the

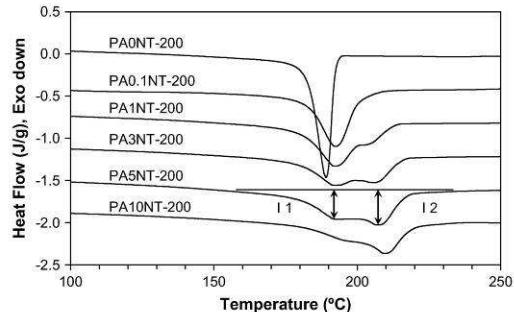


Fig. 2. DSC cooling curves of PA-6/MWNT composites at different MWNT loadings.

Table 1

Crystallization temperatures (T_{C1} and T_{C2}) and intensity ratio (I_2/I_1), enthalpy (ΔH_C) and crystallinity (χ_{C-XRD}) of PA-6/MWNT composites at different MWNT loadings

Sample	T_{C1} (°C)	T_{C2} (°C)	I_2/I_1	ΔH_C (J/g)	χ_{C-XRD} (%)
PA0NT	189.0			63	22
PA1NT-200	191.5	201	0.50	67	21
PA3NT-200	192.0	206	0.90	66	22
PA5NT-200	194.0	207	1.19	74	24
PA10NT-200	197.5	209	1.65	79	26

crystallization peak is sharp and its maximum is at 189 °C. For all the well dispersed CNT composites, this peak is broader, but also shifts to higher temperatures and splits into two components. By integration of the crystallization peak, we can estimate the crystallization enthalpy. After correction of the composition, a slight evolution of the enthalpy is observed as reported in Table 1, up to a 25% increase at 10 wt% of CNTs. If we index the peak at higher temperature as peak 2, at a temperature T_{C2} and with intensity from the base line I_2 , and with index 1 the lower temperature peak, the evolution of I_2/I_1 can be determined and is reported in Table 1. The two peaks shift to higher temperatures at higher CNT contents. This effect is more pronounced for peak 2, and in addition, the relative proportion of peak 2 increases. Above 3–5%, peak 2 becomes the main peak and peak 1 becomes an additional peak (Fig. 2).

Fig. 3 presents the evolution of the crystallization peak for composites prepared with 1 wt% of nanotubes, but with various qualities of dispersion. Unlike the case when the CNTs' content changes, the temperatures of the two peaks T_{C1} and T_{C2} remain constant; only the relative intensity of the two peaks changes with the dispersion state. The intensity of peak 2 increases with the quality of the dispersion. We conclude that peak 2 is associated with the interface between polymer and CNTs and can be an indication of the dispersion state. We further assume that this crystallization peak is related to the crystalline lamellae which are

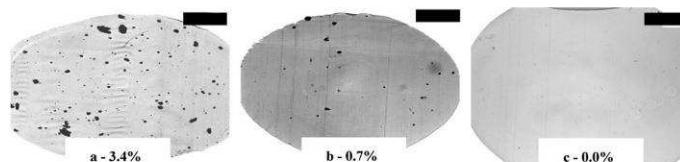


Fig. 1. Optical microscopy images of PA-6/MWNT composites with 1 wt% loading after melt mixing with the indication of the proportion of surface covered by dark spots – scale bar 400 μ m – (a) PA1NT-50, (b) PA1NT-100, (c) PA1NT-200.

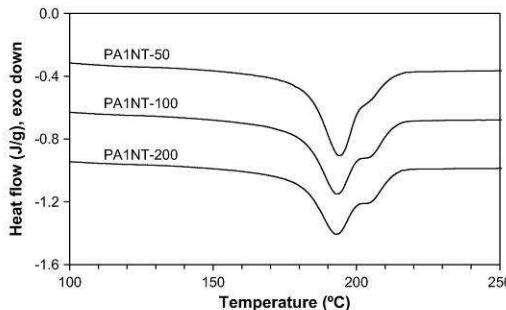


Fig. 3. DSC cooling curves of PA-6/MWNT composites with 1 wt%, and with various qualities of dispersion.

nucleated by the CNTs whereas peak 1 is related to the crystalline lamellae which are not directly connected to CNTs' surfaces.

Phang et al. [13] observed this splitting of the crystallization peak in his composites, made with a Brabender at 100 rpm during 10 min, and concluded that the peak at higher temperature originates from chains tethered to the nucleation sites of MWNTs. This additional peak surprisingly has not always been observed in PA-6/CNT composites [12,14]. Li et al. [12,14] studied composites prepared by melt blending, with a Brabender twin-screw extruder at 30 rpm, with functionalized or non-functionalized MWNTs. They observed, with a cooling rate of 10 °C/min and a load of 1 wt%, an increase of the crystallization temperature of 3 °C, a broadening of the peak by a factor of 2 or 1.5, respectively, for the functionalized or non-functionalized MWNTs, but no splitting of the peak. We can wonder why only Phang et al. [13] noticed this phenomenon. Probably, as mentioned above the quality of dispersion can be put forward and perhaps the functionalization of nanotubes decreases this effect by disrupting the crystallization.

A possible mechanism for the existence of these two crystallization peaks observed for our samples could be the successive crystallization of two crystalline phases. To confirm this, we performed X-ray experiments on neat polyamide and its composites. The X-ray diffraction profiles of neat polyamide and of the well dispersed composite with 1 wt% of nanotubes are reported in Fig. 4; these profiles are representative for all the well dispersed composites at different loadings from 0 to 10 wt%.

They contain peaks at $2\theta = 20.2^\circ$ and 23.8° , associated with the (200) and (002) reflections of the α crystalline phase of PA-6 [33]. The WAXS spectra were all fitted using a Peakoc Inel Software which uses Pseudo-Voigt profiles. The curve fits allow the

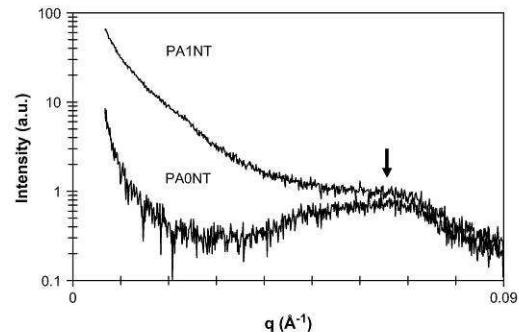


Fig. 5. SAXS patterns of neat PA-6 and PA-6/MWNT composites with 1 wt%.

decomposition of the scattering spectra into amorphous broad peaks and crystalline narrow peaks. From this decomposition, the crystallinity ratios for each composite can be calculated as the ratio between the total intensities of the crystalline peaks and the summed intensities of all peaks. This crystallinity ratio is corrected for the concentration of nanotubes to estimate the PA-6 crystallinity. These values (χ_{C-XRD}), reported in Table 1, show only a slight increase, 18% for 10 wt% of nanotubes, comparable to the evolution of the crystallization enthalpy (ΔH_c). These X-ray observations are in agreement with those of Li and al. [14] for slowly cooled samples, but do not explain the evolution of the crystallization exotherm peak observed with DSC experiments.

We also performed SAXS experiments to explore a wide range of characteristic distances of the organization. Scattering intensity profiles from $q = 0.006$ to 0.09 Å^{-1} are plotted in Fig. 5. Around $q = 0.065 \text{ Å}^{-1}$, the signal observed is associated with the crystalline and amorphous periodic lamellae organization of the polyamide. There is no modification of this periodic distance, estimated at $L_p = 92 \pm 5 \text{ Å}$, whatever the concentration of MWNTs between 0 and 10 wt%. When nanotubes are incorporated in the polyamide, an important increase of the intensity is observed in the small angle area due to the diffusion of the carbon nanotube.

So, regardless of the MWNTs concentration (0 to 10 wt%), the crystalline structure and the periodic organization of crystalline and amorphous lamellae are not modified. To summarize no structural evolution can explain the evolution of the crystallization peak.

3.3. Morphological study

At the crystallographic scale explored by SAXS and WAXS measurements, there are no differences that can explain the presence of the second crystallization peak, so we investigated the lamellar organization. TEM pictures stained by OsO₄ and SEM pictures, in the inset, of the cryo-fractured surface of polyamide-6 and its composite with 0.1 wt% MWNTs are presented in Fig. 6. The dispersion seems correct since at this scale no aggregates are visible. For neat PA-6 (Fig. 6a), spherulites of 5 μm in diameter are visible. For the composites with 0.1 wt% of MWNTs (Fig. 6b), by contrast no spherulites or any "organization of the lamellae" can be seen. These observations are similar for the composites with higher loading (1, 3, 5 and 10 wt%) by SEM and optical microscopy. So no organization of the lamellae can be seen; the presence of these lamellae is detected by SAXS. We therefore explored the lamellae organization by TEM.

TEM images (Fig. 7) of the sections of polyamide-6 and composites after staining with phosphotungstic acid show the contrast between crystalline and amorphous lamellae of polyamide-6 crystalline

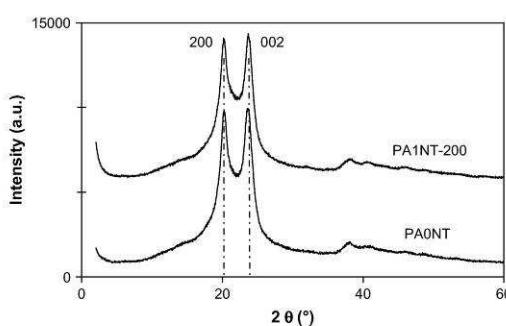


Fig. 4. WAXS patterns of neat PA-6 and PA-6/MWNT composites with 1 wt%.

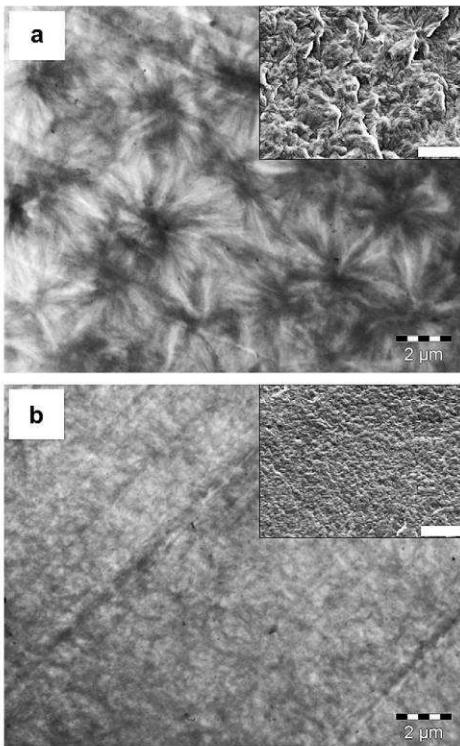


Fig. 6. TEM images of PA-6/MWNT composites with (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt% and inset shows the SEM images of the same composites – scale bar 2 μ m for TEM and 5 μ m for SEM.

organization. The phosphotungstic acid diffuses more quickly in the amorphous phase so this phase appears darker. For pure PA-6, lamellae of hundred of nanometres length are measured (Fig. 7a). The lamellae organization is correlated on scale of hundreds of nanometres. So important stacks of long lamellae can be seen, outlined by the line in black. For the composites with 0.1 wt% (Fig. 7b), there are two types of lamellae. *Trans*-crystalline lamellae are observed, with length of about 200 nm, forming a layer perpendicular to CNTs whatever the orientation of CNTs. The zone A on Fig. 7b circles one nanotube and its *trans*-crystalline layer, and the inset shows a schematic representation of lamellae on nanotube. A second type of lamellae is organised in short stacks of about 10 lamellae (defined by B in Fig. 7b) without any organization at long distance; these lamellae do not seem to grow from the CNTs. In this organization, no lamellae longer than 400 nm can be seen. When the load of CNTs increases, the lamellae morphology remains similar, but the length of the lamellae decreases, probably because the distance between CNTs decreases. At 1 wt% (Fig. 7c), the length of *trans*-crystalline layer is about 60 nm.

Trans-crystalline lamellae have already been mentioned in carbon nanotube composites based on other semi-crystalline polymers. Haggenmueller et al. [27] prepared composites of PE/SWNT by the hot coagulation method. By WAXS measurements, they observed that SWNT template PE crystallization in isotropic and oriented composites. The same orientation for the PE chain and the SWNT was attributed to the growth of crystalline lamellae

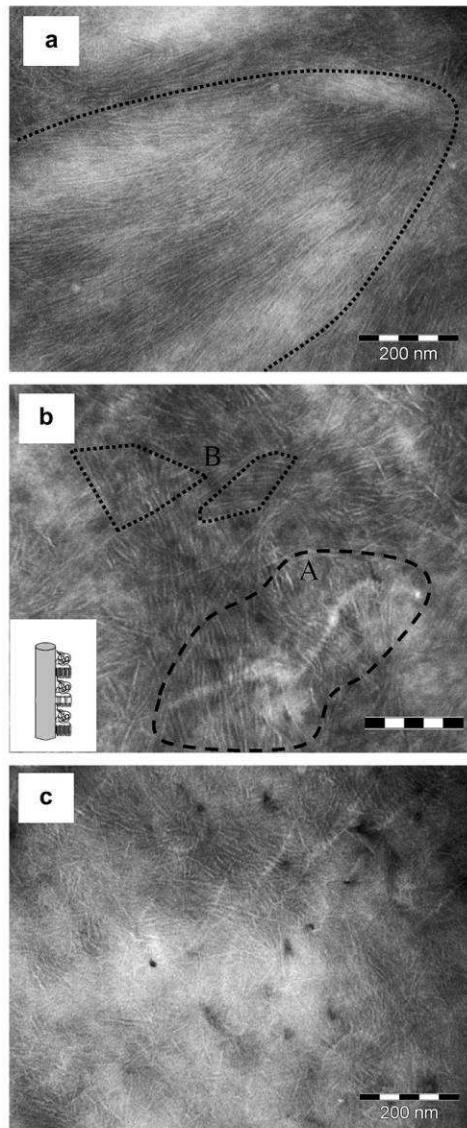


Fig. 7. TEM images of PA-6/MWNT composites with (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 1 wt% – scale bar 200 nm.

perpendicular to the SWNT with chains parallel to the nanotubes. Sandler et al. [26] observed the presence of *trans*-crystalline lamellae by SEM in PP/MWNT composites prepared by solution casting, but no optical observation was realized. In PP [34] for films cooled from the melt state and PE [27] for films crystallized from solution, spherulites on micrometer scale were detected by optical microscopy, but for both these composites no TEM observations were carried out. So, the only direct observation (by SEM) of *trans*-crystalline lamellae was made after solution preparation.

For our PA-6/MWNT composites, no spherulites can be observed, after a slow cooling from the melt. We think that this lack of spherulites and the organization of the lamellae in stacks, in the matrix, without long range order, can be explained by a confined crystallization between the MWNTs. Indeed, even at only 0.1 wt% of well dispersed MWNTs, the distance between MWNTs is already less than 1 μm . The same estimation can be made with every polymer. But, if we attribute the higher crystallization peak, at T_{C2} , to the crystallization of the *trans*-crystalline lamellae from the surface of CNTs, when the crystallization of the free lamellae in the matrix begins, at T_{C1} , the growth of *trans*-crystalline lamellae is complete and the free volume is limited. The crystallization takes place in a confined space of about 0.5 μm . This situation persists as long as the surface of nanotubes creates a lot of high temperature nucleation centers. We want to point out that some authors [13] observed spherulites in their PA-6/MWNT composites by optical microscopy, although this can come from the preparation method. In fact in thin film melts, the CNTs can agglomerate so the crystallization mechanism may be different.

We have seen that PA-6 in composites crystallizes in the α phase (WAXS) with a periodic amorphous and crystalline lamellar organization. By SAXS experiments, we measure a period of 92 \AA , and we measure the same distance between two successive lamellae perpendicular to nanotubes on TEM images. In this polyamide structure, chains are aligned along the \vec{b} direction which is perpendicular to the folding surface of the lamellae. The orientation of lamellae perpendicular to the nanotubes means that the polymer chains themselves are in fact aligned along the axis of nanotubes. If we suppose epitaxial growth of polyamide crystals, there are two possible orientations for this growth with, the (\vec{a}, \vec{b}) or the (\vec{b}, \vec{c}) plane parallel to the surface of the nanotubes, corresponding, respectively, to the two orientations of Model a and Model b proposed in Fig. 8.

Shi et al. [23] investigated the *trans*-crystalline morphology of nylon 6 induced by Kevlar fibres. To discriminate between different models of relative orientations, they compared the matching between the crystallographic lattice of the Kevlar fibres and the nylon 6 crystal. The mismatching can be defined as follows:

$$\Delta = 100 \times \frac{d - d_0}{d_0} \%$$

where d is a cell parameter of the polymer and d_0 is a cell parameter of the fibers' structure. Carbon nanotubes are graphene cylinders coaxially arranged so the structure of the surface of the nanotubes is a graphitic hexagonal lattice. Sano et al. [35] studied a model of epitaxial growth of the nylon 6 chain on a graphitic surface by STM. In their model, the polymer chains are parallel to the surface in an all-*trans* conformation, with adjacent chains being anti-parallel. Each amide group was placed on a relevant repeating unit of the graphite hexagonal lattice separated by 8.52 \AA along the chain and by 4.92 \AA between chains. In this case, the orientation of the epitaxial growth corresponds to the Model a where the (\vec{a}, \vec{b}) plane of PA-6 is parallel to the CNTs' surface. The mismatching is 1.2% for parameter b and 2.8% for parameter a , this value of Δ is small compared to the upper boundary of mismatch (15%). For the Model b with the (\vec{b}, \vec{c}) plane parallel to the surface of the nanotubes, the mismatching for the parameter c is 8.5%. It is larger than the mismatch for the parameter a . Moreover for the Model a, all the hydrogen bonds can be optimized which is not in the case of Model b when (\vec{b}, \vec{c}) planes are parallel to the CNTs' surface. The Model a seems more likely. So the growth of the nylon 6 *trans*-crystalline lamellae from the MWNTs can be attributed to a matching between the nylon 6 and the MWNT crystallographic lattice.

4. Conclusion

Our optical microscopy studies show that CNTs can be well dispersed in PA-6 by melt blending without using any particular dispersing aids. The MWNTs influence the crystalline morphology, leading to important modifications. The carbon nanotubes increase the crystallization temperature and if they are well dispersed, lead to a splitting of the crystallization peak with two characteristic temperatures. The crystallization peak, at higher temperature, is not due to a different crystalline phase, because only the alpha phase is present. The overall crystallinity is slightly increased and no changes in cell parameters or lamellae period are observed. The splitting was therefore assigned to morphological modifications. We did not observe spherulite organization but rather, two types of lamellae stacks, one for each peak of crystallization: lamellae independent of CNTs in the matrix and *trans*-crystalline lamellae that grow perpendicularly to the CNTs surfaces, with the polyamide chains parallel to the axis of the nanotubes.

For the first time, in PA-6 composites prepared by melt mixing, we show by TEM the presence of periodic *trans*-crystalline lamellae on the nanotube surfaces. This fact seems to be a particularity of PA-6, which has crystallographic lattice matching that of carbon nanotubes. This morphology should have important consequences on the mechanical or electrical properties of composites. The existence of this crystalline polymer layer around nanotubes should have an effect on the conductivity by creating an insulating layer around the CNTs, and can explain the difference of percolation level observed in various polymers.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Arkema for financial support, the LEM laboratory (Arkema Serquigny) for facilitating

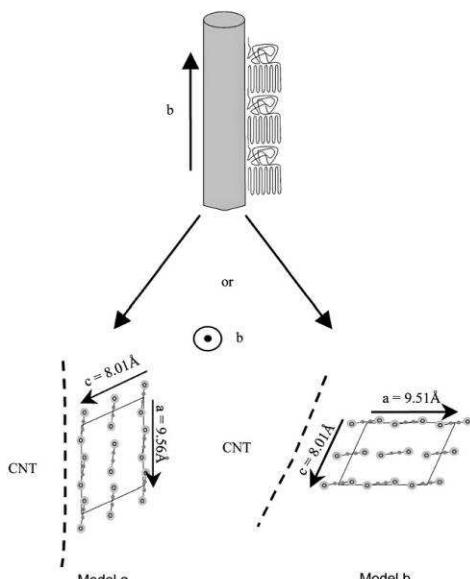


Fig. 8. Two orientations for the epitaxial growth of PA-6 lamellae with – Model a – the (\vec{a}, \vec{b}) plane on the nanotube surface and – Model b – the (\vec{b}, \vec{c}) plane on the nanotube surface.

Annexe 8 : Article « Effect of multi-walled carbon nanotubes on the lamellae morphology of polyamide-6 »

4686

A.-C. Brosse et al. / Polymer 49 (2008) 4680–4686

X-ray scattering experiments and SEM observations and the Carbon Nanotube and Nanomaterials Development Program at Groupe de Recherches de Lacq for the GraphistrengthTM CNT samples.

References

- [1] Thostenson ET, Ren Z, Chou TW. Composites Science and Technology 2001;6: 1899–912.
- [2] Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko YK. Carbon 2006;44:1624–52.
- [3] Andrews R, Weisenberger MC. Current Opinion in Solid State and Materials Science 2004;8:31–7.
- [4] Du F, Fischer JE, Winey KI. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2003;41:3333–8.
- [5] Jin Z, Pramoda KP, Goh SH, Xu G. Materials Research Bulletin 2002;37:271–8.
- [6] Chen GX, Kim HS, Park BH, Yoon JS. Polymer 2006;47:4760–7.
- [7] Liu T, Phang IY, Shen L, Chow SY, Zhang WD. Macromolecules 2004;37:7214–22.
- [8] Pötschke P, Bhattacharyya AR, Janke A. European Polymer Journal 2004;40: 137–48.
- [9] Qian D, Dickey EC, Andrews R, Rantell T. Applied Physics Letters 2000;76: 2868–70.
- [10] Gao J, Zhao B, Itkis ME, Belyarova E, Hu H, Kranak V, et al. Journal of the American Chemical Society 2006;128:7492–6.
- [11] Xia H, Qiu G, Wang Q. Journal of Applied Polymer Science 2006;100:3123–30.
- [12] Li J, Fang Z, Tong L, Gu A, Liu F. European Polymer Journal 2006;42:3230–5.
- [13] Phang IY, Ma J, Shen L, Liu T, Zhang WD. Polymer International 2006;55:71–9.
- [14] Li J, Fang Z, Tong L, Gu A, Liu F. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 2006;44:1499–512.
- [15] Schrauwen BAG, Govaert LE, Peters GWM, Meijer HEH. Macromolecular Symposia 2002;185:89–102.
- [16] Schrauwen BAG, Breemen LCA, Spoelstra AB, Govaert LE, Peters GWM, Meijer HEH. Macromolecules 2004;37:8618–33.
- [17] Corté L, Leibler L. Macromolecules 2007;40:5606–11.
- [18] Corté L, Beaume F, Leibler L. Polymer 2005;46:2748–57.
- [19] Muratoglu OK, Argon AS, Cohen RE. Polymer 1995;36:921–30.
- [20] Dasari A, Yu ZZ, Mai YY. Macromolecules 2007;40:123–30.
- [21] Sheng N, Boyce MC, Parks DM, Rutledge GC, Abes JI, Cohen RE. Polymer 2004; 45:487–506.
- [22] Quan H, Li ZM, Yang MB, Huang R. Composites Sciences and Technology 2005; 65:999–1021.
- [23] Shi HF, Zhao Y, Dong X, He CC, Wang DJ, Xu DF. Polymer International 2004; 53:1672–6.
- [24] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics 1994;32:625–30.
- [25] Kim GM, Lee DH, Hoffmann B, Kressler J, Stöppelmann G. Polymer 2001;42:1095–100.
- [26] Sandler J, Broza G, Nolte M, Schulte K, Lam YM, Shaffer MSP. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics 2003;42:479–88.
- [27] Hagenmueller R, Fischer JE, Winey KI. Macromolecules 2006;39:2964–71.
- [28] Li L, Li CY, Ni C, Rong L, Hsiao B. Polymer 2007;48:3452–60.
- [29] Li L, Li CY, Ni C. Journal of the American Chemical Society 2005;128: 1692–9.
- [30] Available from: www.graphistrength.com.
- [31] Martinez-Salazar J, Cannon CG. Journal of Materials Science Letter 1984;3: 693–4.
- [32] ImageJ is a public domain, Java-based image processing program developed at the National Institutes of Health. <http://rsb.info.nih.gov/ij/download.html>.
- [33] Koham ML. Nylon plastics handbook. Hanser Publishers; 1995.
- [34] Bhattacharyya AR, Sreekumar TV, Liu T, Kumar S, Ericson LM, Hauge RH, et al. Polymer 2003;44:2373–7.
- [35] Sano M, Sasaki DY, Kunitake T. Science 1992;258:441–3.

Résumé

Les nanotubes de carbone sont une charge optimale due à leur facteur de forme pour obtenir des matériaux polymères conducteur avec une faible teneur en charge. Nous nous sommes intéressés à l'optimisation de la dispersion des CNTs dans une matrice polyamide-6 par des observations optiques, la vitesse de cisaillement étant un paramètre déterminant. La croissance de lamelles trans-cristallines de PA-6 à la surface des CNTs a été mise en évidence. L'étude de la conductivité a montré son augmentation après un post-traitement thermique dû à un phénomène de réagrégation des CNTs. La conductivité augmente lorsque la température d'extrusion augmente ou que la masse du polymère diminue. Des pré-composites de SBM/CNTs préparés par voie solvant et fondu ont été redispersés dans le PA-6. L'utilisation du copolymère triblocs SBM a permis d'améliorer l'état de dispersion et le seuil de conductivité dû à une localisation spécifique des CNTs dans le composite, soit dans les nodules de SBM pour les pré-composites par voie fondu et soit dans la matrice PA-6 pour les pré-composites par voie solvant. La localisation spécifique des CNTs dans une phase permet d'abaisser le seuil de conductivité.

Mots-clés: Composite, Nanotube de carbone, Polyamide, Copolymère à bloc, Conductivité, Cristallinité.

Abstract

Carbon nanotubes are an optimal load because of their high aspect ratio to enable conductivity with a low percolation level in polymer matrix. We were concerned to optimize the CNTs dispersion in polyamide-6 matrix by optical observations, the shear mixing being important parameters. The growth of PA-6 trans-crystalline lamellae from the surface of the CNTs is observed. The conductivity study shows its increase with a post thermal treatment because of the CNTs aggregation. The conductivity increases when the treatment temperature increase or when the mass of the matrix decrease. Masterbatch of SBM/CNTs were prepared by melting and solution method and diluted in PA-6. The state of dispersion and the conductivity were improved with the triblock copolymers SBM because of the specific localisation of the CNTs in the composite. They are located in the SBM particles for the melting procedure and in the PA-6 for the solution procedure. The specific localisation of the CNTs in the composite is important to improve the percolation level.

Key Words: Composite, Carbon nanotube, Polyamide, Block copolymers, Conductivity, Cristallinity.

