

Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation

Christian Penu

▶ **To cite this version:**

Christian Penu. Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL087N . tel-01753005

HAL Id: tel-01753005
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01753005

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale
Ressources **P**rocédés **P**roduits **E**nvironnement
(RP2E)

Ecole **N**ationale **S**upérieure des
Industries **C**himiques
(ENSIC)

Laboratoire des **S**ciences
du **G**énie **C**himique
(LSGC-CNRS UPR 6811)

Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : Du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation

THESE

présentée en vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

par

CHRISTIAN PENU
Ingénieur EEIGM

Thèse soutenue publiquement le 19 novembre 2008

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. C. Bailly	Professeur (Université catholique de Louvain Belgique)
	P. Lutz	Directeur de recherche (Institut Charles Sadron Strasbourg)
Examinateurs :	M. G. H. Hu	Professeur (Nancy-Université, INPL; et membre de l'IUF)
	M. L. Choplin	Professeur (Nancy-Université, INPL)
	M. C. Fonteix	Professeur (Nancy-Université, INPL)
	J. J. Flat	Chef de service (ARKEMA)

A Sophia, mes parents & mon frère

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) au sein de l'équipe Génie des Procédés de Polymérisation en partenariat avec le Laboratoire des Milieux Rhéologiquement Complexes (Gemico).

Je voudrais remercier tout d'abord M. Guo Hua Hu, mon directeur de thèse qui m'a permis d'effectuer ce travail de recherche. Ses apports scientifiques et ses conseils avisés m'ont permis de mener à bien ce projet. Je tiens également à remercier M. Lionel Choplin pour avoir co-dirigé ma thèse et m'avoir bien accueilli au sein du Gemico.

Je remercie aussi messieurs Philippe Marchal et Christian Fonteix avec qui j'ai pris beaucoup de plaisir à discuter tout au long de ce travail de thèse. Merci à Philippe de m'avoir fait aimer la rhéologie et de m'avoir bien conseillé durant ces trois années de thèse. Un grand merci à Christian pour toute la partie modélisation et son soutien.

Je tiens également à remercier toutes les personnes du LCSM avec qui j'ai collaboré : tout d'abord Mme Brigitte Vigolo pour toutes les discussions sur les nanocomposites et nanotubes ainsi que pour son aide, M. Jean François Marché pour ses conseils précieux et pour tous les essais de conductivité électrique, M. Edward Mcrae pour ses conseils et sa bonne humeur et M. Alain Celzard pour la discussion sur la percolation ainsi que les documents fournis.

Mes remerciements vont aussi à M. Christian Bailly professeur à l'Université Catholique de Louvain (Belqigue) et M. Pierre Lutz directeur de recherches à l'Institut Charles Sadron (Strasbourg) pour avoir examiné mon mémoire de thèse. Je les remercie également, ainsi que M. Jean Jacques Flat (Arkema), de s'être déplacés pour assister à ma soutenance de thèse.

J'adresse un grand merci à tous les gens de l'atelier : Christian, Patrick, Yann, Alain et Pascal pour leur excellent travail et pour leur bonne humeur permanente.

Je remercie également Frank, Hakim, Richard et Mathieu du service Semi pour m'avoir toujours aidé et accueilli avec le sourire.

Merci à Steve pour toutes les bouteilles d'azote qu'il a du transporter et à Kevin pour les pompes réparées.

Je tiens aussi à remercier Véronique, Claudine, Josiane, Annie, Nelly et Corinne pour la super ambiance qu'elles mettent au premier étage ainsi que pour leur disponibilité et leur aide.

Je tiens enfin à remercier la super bande qui a fait que ces années de thèse se sont passées dans la joie et la bonne humeur. Tout d'abord je voudrais remercier Sandrine, toujours de bonne humeur, toujours prête à aider, toujours disponible, bref Sandrine… συνεχίζει έτσι. Je remercie aussi Thierry et pas seulement parce qu'il est mon déménageur de table attitré. Merci aussi à Georges pour m'avoir fait partager toutes ses histoires et ses conseils financiers ;)

Merci également, à Barbara et Rabih pour leurs conseils et leur soutien en première année de thèse.

Muito obrigado a Anne e Suel por me permitir gastar o meu primeiro ano de PhD.

Muchas gracias a José, alias Paola por todos sus "coucou", a Marina o seu bom humor y a Lety por el sombrero mexicano. Y a todas las tres por la ambiancia latina que han creado en el grupo.

Merci à Clémence pour m'avoir parlé de Hunter X Hunter, à Sara pour avoir toujours le sourire et à Jean Marie pour m'avoir épargné l'écoute d'Alizée ;) et pour leur bonne humeur.

Je remercie aussi Amaia et Clément pour m'avoir épaulé pour ce travail.

Multumesc lui Pistocea cel Voinic pentru sfaturile lui, pina la urma nu a fost o idee proasta sa fac o teza.

Enfin je dois cette thèse à Sophia et à mes parents qui ont su me soutenir dans les moments les plus difficiles et m'ont donné le courage de continuer.

Résumé

L'incorporation de nanotubes de carbone dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux nanocomposites avec des propriétés exceptionnelles. Toutefois, ces dernières dépendent de l'état de dispersion et distribution des nanotubes dans la matrice. Afin de conférer de meilleures propriétés, il est essentiel que le procédé de synthèse des nanocomposites permette une répartition contrôlée des nanotubes dans la matrice.

Un procédé de polymérisation *in situ*, en présence de nanotubes de carbone, a été choisi. Ce dernier permet de contrôler la répartition des nanotubes dans la matrice grâce à l'utilisation des ultrasons. Afin d'optimiser ce procédé, et notamment lors de la polymérisation anionique activée de l'ε-caprolactame, l'influence de la présence des nanotubes sur la vitesse de polymérisation et les propriétés rhéologiques du milieu polymérisant a été déterminée. Grâce à une étude calorimétrique suivie d'une étude rhéocinétique, il a été démontré que la présence de nanotubes ralentit la polymérisation et augmente fortement la viscosité du milieu. Cette inhibition provient probablement d'une réaction entre les nanotubes et le catalyseur utilisé pour la polymérisation et dépend donc de l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice, lequel peut ainsi être estimé par les études cinétiques.

L'étude des propriétés rhéologiques et électriques des nanocomposites à matrice polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone a également été entreprise. Suivant l'état de dispersion ainsi que les différents paramètres opératoires, les seuils de percolation électrique et rhéologique ont ainsi pu être déterminés.

Abstract

The introduction of carbon nanotubes into polymers leads to nanocomposite materials with exceptional properties. These later depend, however, on the dispersion and distribution of carbon nanotubes inside the matrix.

A key objective, in nanocomposite preparation, is the set up of incorporation processes allowing a good state of dispersion of the nanotubes into the matrix. An *in situ* polymerization process, coupled with an ultrasound processor, was chosen to best fulfill this objective. The optimization of this process implies the knowledge of the evolution of reaction kinetics and rheological properties during the polymerization. The influence of carbon nanotubes on the anionic activated polymerization of ε-caprolactam was investigated by calorimetric and rheokinetic studies.

Carbon nanotubes were found to slow down polymerization kinetics and highly increase the viscosity after a certain conversion degree. This inhibition phenomenon could be produced by a reaction between carbon nanotubes and the catalyst employed for the polymerization reaction. The inhibition effect depended also on the state of dispersion of the nanotubes, consequently, kinetic and rheokinetic measurements are an indirect method to estimate the state of dispersion.

The electrical and rheological properties of the nanocomposites were also investigated. The influence of the state of dispersion and other parameters, such as temperature, on the electrical and rheological percolation thresholds was identified.

SOMMAIRE

SOMMAIRE **3**

NOMENCLATURE **8**

INTRODUCTION GENERALE **13**

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

1. Introduction 21
2. Nanocomposites 21
3. Renforts des nanocomposites à matrice polymère 25
4. Nanotubes de carbone 28
5. Procédés de fabrication de nanocomposites à matrice polymère et à renforts de nanotubes de carbone 34
6. Seuils de percolation des nanotubes de carbone dans une matrice polymère 41
7. Conclusion 45

CHAPITRE 2

Méthodologies et techniques expérimentales

1 Introduction 51

2 Produits utilisés lors de la synthèse et l'étude des propriétés des nanocomposites 51

3 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame par calorimètrie différentielle 53

4 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame et détermination des seuils de percolation par rhéologie 62

5 Préparation des nanocomposites à matrice polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone 67

6 Techniques de caractérisation 69

CHAPITRE 3

Etude de l'influence des nanotubes de carbone sur la cinétique de polymérisation du lactame 6 par calorimétrie différentielle

1 Introduction 79

2 Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame..... 79

3 Etude cinétique par voie calorimétrique..... 82

4 Modélisation de la conversion et résultats expérimentaux..... 83

5 Conclusion..... 104

CHAPITRE 4

Etude rhéocinétique de l'influence des nanotubes de carbone sur la polymérisation du lactame 6

1 Introduction 109

2 Influence de la présence des nanotubes sur la rhéocinétique 111

3 Influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur le comportement rhéocinétique. 116

4 Origine de l'effet inhibitif des nanotubes de carbone sur la vitesse de polymérisation 118

5 Conclusion..... 122

CHAPITRE 5

Etude des seuils de percolation sur les nanocomposites à matrice polyamide 6 et polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone

1 Introduction 127

2 Percolation rhéologique 127

3 Percolation électrique 131

4 Double percolation lors de la polymérisation anionique en présence de nanotubes de carbone 135

5 Nanocomposites à matrice polystyrène et renforts de nanotubes de carbone : seuils de percolation 139

6 Seuils de percolation électrique et rhéologique : pourquoi une telle différence ? 145

7 Conclusion 153

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 155

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 161

ANNEXES 177

NOMENCLATURE

SYMBOLES	DESIGNATION	UNITE
A	Aire d'un échantillon lors de la mesure de la conductivité électrique	cm^2
[A]	Concentration d'activateur	$mol.L^{-1}$
B	Facteur autocatalytique	-
c_{mon}	Capacité calorifique du monomère	$J.g^{-1}.°C^{-1}$
c_{pol}	Capacité calorifique du polymère	$J.g^{-1}.°C^{-1}$
C	Capacité thermique de la cellule et des réactifs d'un calorimètre	$J.K^{-1}$
E_a	Energie d'activation de la PAACL	$J.mol^{-1}$
G'	Module élastique	Pa
G''	Module de perte	Pa
G*	Module complexe	Pa
I	Intensité électrique	A
I_p	Indice de polydispersité	-
$J(\theta)$	Critère de maximum de vraisemblance	-
ΔH_{pol}	Enthalpie totale de polymérisation	$J.g^{-1}$
k_0	Constante cinétique de la PAACL	s^{-1}
k_e	Indice de consistance	-
K_d	Constante cinétique de dissociation ionique du caprolactamate de sodium	$mol.kg^{-1}$
$K_{\dot{\gamma}}$	Facteur de calibration dépendant du taux de cisaillement	rad^{-1}
K_τ	Facteur de calibration dépendant de la contrainte	$Pa.N^{-1}.m^{-1}$
L_e	Longueur transversale d'un échantillon lors de la mesure de la conductivité électrique	cm

L	Longueur utile du cylindre intérieur du dispositif Couette	mm
M	Constante utilisée pour du modèle rhéologique	-
$M_{résiduel}$	Masse de monomère résiduel après la réaction de polymérisation	G
M_{pol} , $\hat{M}_{pol}$	Masse de polymère à la fin de la réaction, expérimentale et simulée	G
M_0 , $\hat{M}_0$	Masse de monomère au début de la réaction, expérimentale et simulée	G
$[M_0]$	Concentration de monomère initial	$mol.L^{-1}$
M_n	Masse molaire moyenne en nombre	$g.mol^{-1}$
M_w	Masse molaire moyenne en masse	$g.mol^{-1}$
n_e	Indice d'écoulement	-
n	Constante cinétique	-
n_t	Nombre total de valeurs d'une population	-
P(p)	Probabilité d'occupation de site	-
p_c	Seuil de percolation	-
$P_{c_électrique}$	Seuil de percolation électrique	-
$P_{c_rhéologique}$	Seuil de percolation rhéologique	-
$P_{rigidité}$	Seuil de rigidité	-
P , $\hat{P}$	Puissance relâchée au cours de la polymérisation, expérimentale et simulée	W ou mW
P(p)	Probabilité pour qu'une certaine fraction de sites soit occupée	-
R	Constante des gaz parfaits : valeur 8.313	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_e	Résistance électrique	Ohm
T	Température	K
$T_{°C}$	Température	°C
T_C	Température de la cellule et des réactifs d'un calorimètre	K
T_A	Température de l'enceinte d'un calorimètre	K

R_{eq}	Résistance équivalente d'un calorimètre	Ohm
R_e	Rayon externe réel du dispositif Couette	mm
R_i	Rayon interne équivalent du dispositif Couette	mm
V	Tension électrique	Volt
W_A	Puissance apportée au calorimètre	W
X, $\hat{X}(i, j, \theta)$	Taux de conversion, taux de conversion simulé	-
$X_{c\text{-faible}}$	Taux de conversion critique des échantillons faiblement chargés en nanotubes	-
X_{c_fort}	Taux de conversion critique des échantillons fortement chargés en nanotubes	-
X_f	Taux de conversion à la fin de la réaction de polymérisation	-

SYMBOLES GRECS

β	Coefficient de la loi de percolation	-
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	s^{-1}
δ	Angle de déphasage	-
η	Viscosité complexe	Pa.s
η_0	Viscosité de l'ε-caprolactame	Pa.s
θ^T	Vecteur des paramètres	-
μ	Moyenne	-
σ	Conductivité électrique	$S.cm^{-1}$
σ_0	Paramètre ajustable de la loi de percolation électrique	-
σ_t	Ecart type	-
Γ	Couple	N.m
τ	Contrainte	Pa
Ω	Vitesse de cisaillement	$rad.s^{-1}$

ABREVIATIONS

ATD	Analyse thermique différentielle
CCVD	Combustion chemical vapour deposition
CL	ε-caprolactame
CVD	Chemical vapour deposition
DSC	Analyse calorimétrique différentielle
FIT	Fluctuation induced tunneling
GPC	Perméation de gel (gel permeation chromatography)
HDPE	Polyéthylène haute densité
HIPCO	High pressure CO conversion
MMT	Montmorillonite
MWNT	Nanotubes de carbone multiparois (multiwalled carbon nanotubes)
NC	Nanocomposite(s)
NTC	Nanotube(s) de carbone
PA	Polyamide
PAA	Acide polyacrylique
PAACL	Polymérisation anionique activée du ε-caprolactame
PA-TFAA	Polyamide trifluoroacétilé
PBM	poly-n-butylmetacrylate
PBT	poly butylène terphtalate
PC	Polycarbonate
PCE	Polyéthylène chloré
PCL	Polycaprolactone

PE	Polyéthylène
PEO	Polyoxyde d'éthylène
PET	Polyéthylène terephtalate
PI	Polyimide
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
POSS	Silsequioxane polyhedrale
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PSS	Polysodium styrènesulfonate
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PU	Polyurée
PUR	Polyuréthane
PVC	Polychlorure de vinyle
PVI	Polyvinylimidazole
MAALS	Multi angle laser light scattering
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscope électronique à transmission
SWNT	Nanotubes de carbone monoparois (singlewalled carbon nanotubes)
THF	Tetrahydrofurane
TFAA	Anhydride trifluoroacétique
UV	Rayonnement ultraviolet
US	Ultrasons
VGCF	Nanofibre de carbone (Vapour grown carbon nanofiber)

INTRODUCTION GENERALE

Contexte scientifique

Depuis quelques années, l'intérêt que suscitent les nanotechnologies et les nanosciences prend de plus en plus d'ampleur. Comme leurs noms l'indiquent, ces deux appellations regroupent l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et utiliser des objets et matériaux à l'échelle du nanomètre. En 2006, l'investissement dans ces domaines a été de 10.5 milliards de dollars au niveau mondial et la croissance des investissements est estimée à 40% par an.

Les nanosciences regroupent beaucoup de domaines scientifiques, bon nombre desquels sont consacrés à une nouvelle gamme de matériaux : les nanomatériaux. Contrairement aux matériaux dits « classiques », l'organisation de ces matériaux se fait à des échelles de l'ordre du nanomètre, raison pour laquelle ces matériaux sont dits nanostructurés. Lorsque la nanostructuration est produite grâce à l'ajout de nanocharges, dont au moins une dimension est de l'ordre du nanomètre, on parle alors de nanocomposites.

Les nanotubes de carbone, découverts il y a une quinzaine d'années, présentent des propriétés exceptionnelles. Néanmoins, leur utilisation en tant que nanocharges dans une matrice polymère est encore assez difficile aujourd'hui. Cela est, en grande partie, dû au fait que les nanotubes de carbone et les particules nanométriques en règle générale ont tendance à s'agglomérer, perdant de ce fait leur propriétés exceptionnelles.

La distribution homogène des nanotubes de carbone non agglomérés dans une matrice polymère est un enjeu majeur pour la fabrication de nanocomposites. Bien que de nombreux travaux aient été publiés sur le sujet, il existe aujourd'hui peu de procédés permettant la production de nanocomposites à renforts de nanotubes de carbone en quantité industrielle.

Les propriétés des nanocomposites dépendent de la concentration et de l'état de dispersion des nanocharges dans la matrice. La mesure de l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans la matrice polymère est un autre enjeu majeur pour l'avenir des nanocomposites. Il n'existe aujourd'hui aucune méthode directe permettant de déterminer l'état de dispersion des nanotubes dans la matrice. Certes, les microscopes électroniques actuels permettent d'avoir des vues très précises des nanocomposites, mais ces dernières montrent seulement une partie infime du matériau.

D'autres méthodes, indirectes, telles que les mesures électriques ou rhéologiques permettent, cependant, d'estimer l'état de dispersion dans l'ensemble de la matrice polymère. Bien souvent, ces méthodes de mesure font apparaître un phénomène de percolation.

Objectifs

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse et l'étude de nanocomposites à matrice polymère et renforts de nanotubes de carbone.

Le premier objectif est de mettre au point un procédé de synthèse de nanocomposites à renforts de nanotubes de carbone et à matrice polyamide 6. Afin de pouvoir contrôler l'état de dispersion des nanotubes de carbone dans le nanocomposite, le choix se portera sur un procédé de polymérisation *in situ* en présence de nanotubes de carbone, la dispersion de ces derniers s'effectuant à l'aide d'ultrasons.

L'effet des nanotubes de carbone sur la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame sera étudié. L'influence des nanotubes sur les cinétiques de polymérisation et les propriétés rhéologiques du système polymérisation seront déterminés afin d'optimiser le procédé.

Le deuxième objectif est centré sur l'étude des propriétés électriques et rhéologiques des nanocomposites obtenus, le but étant de déterminer les seuils de percolation respectifs. La comparaison des différents seuils devra permettre de comprendre un peu mieux l'organisation des nanotubes dans la matrice polymère.

CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique

1. Introduction 21

2. Nanocomposites 21

2.1. Définition, intérêts et différences avec les composites « classiques » 21
2.2. Nanocomposites existants et méthodes de fabrication 22
2.3. Autres nanocomposites 24

3. Renforts des nanocomposites à matrice polymère 25

3.1. Charges inorganiques 25
3.2. Nanocharges carbonées 26

4. Nanotubes de carbone 28

4.1. Découverte 28
4.2. Structure 29
4.3. Méthodes de fabrication 31
4.4. Propriétés 32
4.5. Inconvénients : Prix, synthèse et toxicité 33

5. Procédés de fabrication de nanocomposites à matrice polymère et à renforts de nanotubes de carbone 34

5.1. Intérêts et état de l'art 34
5.2. Méthodes de fabrication 36
5.3. Méthode de fabrication choisie : polymérisation *in situ* 37

6. Seuils de percolation des nanotubes de carbone dans une matrice polymère 41

6.1. Théorie de la percolation 41
6.2. Types de percolation 43
6.3. Influence des charges 43

7. Conclusion 45

1. Introduction

Les matières plastiques sont de nos jours tellement présentes dans notre environnement quotidien qu'on en oublie presque que la notion de macromolécule n'existe que depuis 1920. La production industrielle des matières plastiques à grande échelle a commencé seulement après la seconde guerre mondiale et n'a cessé d'augmenter depuis, produisant ainsi 1.5 millions de tonnes en 1950 contre 245 millions en 2005. Néanmoins, 81 % de cette production est dédiée à 6 polymères d'usage courant (PE, PP, PVC, PS, PET, PUR).

Le reste de la production est consacrée à d'autres matières plastiques dites à haute valeur ajoutée. Ces matières présentent des propriétés exceptionnelles permettant des emplois spécifiques à contraintes particulières. Dans cette famille de matières plastiques à haute valeur ajoutée on trouve des homopolymères comme le PTFE ou le poly-para-phénylène téréphtalamide plus connus respectivement sous les noms de Téflon® et Kevlar®.

On trouve également des mélanges de polymères permettant d'obtenir un compromis entre les propriétés de deux polymères ou plus (ex : polystyrène choc). Enfin, l'ajout de charges à une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux composites avec des propriétés particulières (ex : gomme pour pneumatique). Récemment, une nouvelle classe de matériaux présentant de nouvelles propriétés a vu le jour. Ces derniers sont appelés nanocomposites (NC).

Dans cette partie, on introduira les différents types de NC existants ainsi que les différents types de nanocharges, utilisées lors de la fabrication des NC. Plus particulièrement on s'intéressera aux nanotubes de carbone (NTC) et aux NC à matrice polymère et à renforts de NTC. Enfin, nous introduirons également la notion de percolation qui permettra de décrire quelques unes des propriétés des NC détaillées dans le chapitre 5.

2. Nanocomposites

2.1. Définition, intérêts et différences avec les composites « classiques »

Les matériaux composites sont formés d'une matrice contenant des inhomogénéités (de l'ordre du micron) qui sont beaucoup plus grandes que les atomes mais suffisamment petites pour que ces matériaux soient homogènes à l'échelle macroscopique [1]. Parmi les matériaux composites on peut citer des composites naturels tels que le bois (fibres de cellulose dans une matrice de lignine) mais aussi synthétique tels que la gomme d'un pneumatique qui outre la résine élastomère contient également du noir de carbone ou de la silice.

Les NC sont également composés d'une matrice contenant des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait que les charges possèdent au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Ces nanocharges peuvent être monodimensionnelles (e.g. NTC), bidimensionnelles (e.g. argiles en feuillets) ou encore tridimensionnelles (e.g. nanosphères).

Les NC présentent plusieurs intérêts par rapport aux composites classiques. Un premier intérêt réside dans la surface interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les NC ont donc de meilleures propriétés comparativement aux composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice.

Bien que l'ajout de charges microscopiques dans une matrice permette d'améliorer quelques propriétés, cela se fait au détriment d'autres propriétés. Les NC présentent souvent des propriétés similaires aux composites classiques mais pour des teneurs en charges jusque 20 fois inférieures, limitant ainsi par la même occasion la dégradation des propriétés provoquée par l'ajout de charges macroscopiques.

Tableau 1.1 *Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères [2].*

Propriétés améliorées	Inconvénients
• Propriétés mécaniques(ténacité, rigidité) • Barrière aux gaz • Retardateurs de flammes • Expansion thermique • Conductivité thermique • Résistance chimique • Renforcement	• Augmentation de la viscosité (processabilité) • Difficultés de dispersion • Sédimentation • Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.

2.2. Nanocomposites existants et méthodes de fabrication

On peut citer aujourd'hui deux grandes familles de NC. Les NC à matrice céramique, et les NC à matrice polymère.

2.2.1. Nanocomposites à matrice céramique

Les matériaux céramiques et les composites à matrice céramique sont généralement fragiles. La fabrication de ces matériaux se fait par frittage de différents oxydes et matériaux inorganiques ce qui consiste en un « compactage » de ces différents composants sous haute pression et quelques fois à hautes températures. Les propriétés de ces matériaux dépendant fortement de leur structure, il s'est avéré que les céramiques composées de nanograins sont ductiles, les joints entre ces derniers bloquant plus efficacement la propagation des fissures [3].

Depuis une vingtaine d'années, de nouvelles routes de synthèse ont permis l'obtention d'oxydes nanocristallins et de poudres non oxydées de très hautes puretés. Néanmoins, le passage de nanopoudres à celui d'un matériau céramique nanostructuré est très difficile, l'agglomération des poudres augmentant avec la diminution de la taille des particules. Le frittage, nécessitant des hautes pressions et dans certains cas des hautes températures, est généralement accompagné par une rapide croissance des grains rendant difficile le maintien d'une nanostructure tout en augmentant la densité. Comme dans le cas de certains matériaux métalliques, une solution consiste à ajouter des additifs ayant pour but de diminuer la croissance des grains.

Parmi les NC à matrice céramique, on peut citer les renforts de nanoparticules de SiC dans une matrice Al_2O_3. [4]

2.2.2. Nanocomposites à matrice polymère

La deuxième grande famille de NC regroupe les matériaux à matrice polymère. On peut classer les NC à matrice polymère en trois sous-familles selon leur découverte et intérêts scientifiques :

- les NC à renforts de nanofeuillets d'argile
- les NC à renforts de nanocharges carbonées
- les NC à d'autres types de renforts.

2.2.2.1. Nanocomposites à renforts de feuillets d'argile (polymer layered silicates)

Les argiles en feuillets sont composées, comme leur nom l'indique, d'une multitude de feuillets rigides superposés les uns sur les autres.

L'une des premières mentions de l'incorporation d'argiles en feuillets dans une matrice polymère date du milieu du XX^{ème} siècle. A l'époque, l'incorporation d'argiles minérales telles que la bentonite ou l'hectorite à des teneurs proches de 50% en masse par rapport au polymère ne produisait pas de très bons résultats. Ceci était du à la mauvaise dispersion des charges dans la matrice, les argiles formant des agglomérats compacts de feuillets empilés les uns sur les autres.

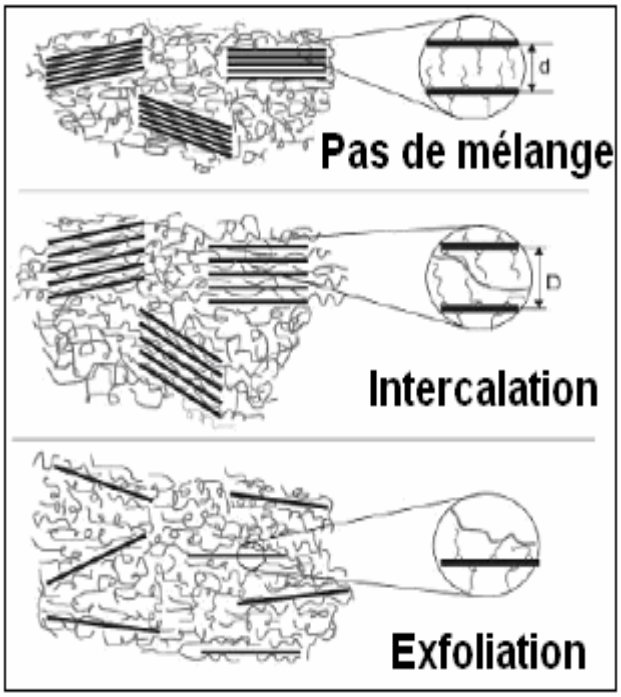
En 1976, une première tentative visant à exfolier (séparer les feuillets les uns des autres) eut lieu par un procédé de polymérisation *in situ* d'ε-caprolactame (CL) en présence de montmorillonite (MMT). Cette méthode ne permit cependant pas une dispersion des charges dans la matrice. [5]

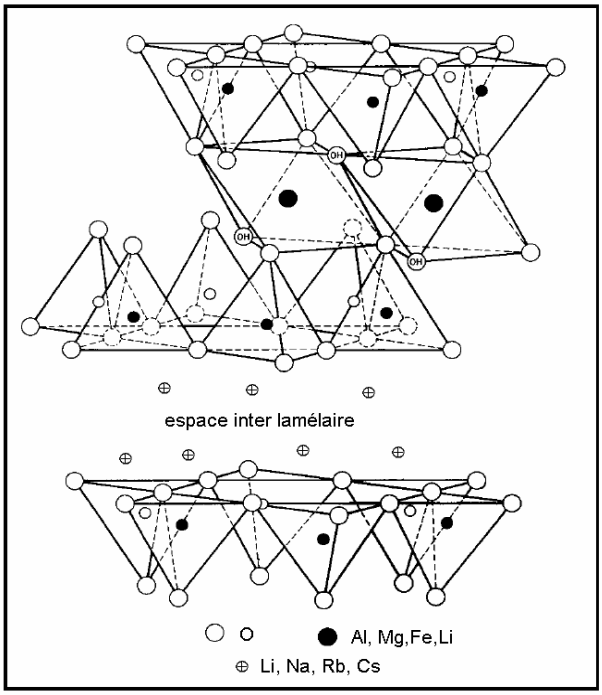
Il fallut attendre jusque 1987 pour qu'une équipe japonaise découvre un moyen efficace d'exfolier les feuillets d'argile en remplaçant les cations inorganiques par des cations organiques. Ces argiles ainsi modifiées sont appelées argiles lyophilisées ou encore organo argiles. [6]

En 1993, la même équipe prépara, pour la première, fois un NC PA6/MMT par polymérisation *in situ* du CL en présence de MMT. Depuis, plusieurs méthodes de fabrication comprenant entre autres l'extrusion réactive ont été mises au point pour obtenir des NC à matrice polymère et renforts d'argiles en feuillets.

De nos jours, plusieurs NC à matrice polymère et à renforts d'argiles en feuillets sont en phase de commercialisation dans le domaine de l'emballage grâce à la faible perméabilité aux gaz induite par l'argile, ou encore dans le domaine de la sécurité en tant que retardateurs de flammes. [7, 8]

a





b

Figure 1.1 *: a. Différentes classifications des NC à matrice polymère et renforts d'argiles en feuillets[2]. b. Structure de la montmorillonite*

2.2.2.2. Nanocomposites à renforts de nanocharges carbonées.

Les matériaux polymères contenant des nanocharges carbonées forment la deuxième grande famille de NC à matrice polymère. Les fibres de carbone sont bien connues pour leur pouvoir renforçant, déjà depuis quelques décennies. L'engouement naissant des nanotechnologies a permis la synthèse de nouvelles nanocharges carbonées avec un pouvoir renforçant similaire, voire meilleur, que celui des fibres de carbone avec en plus tous les avantages que leur confère leur aspect nanométrique (voir partie 2.1).

On peut ainsi citer les nanofibres de carbone, les fullerènes, les NTC et les derniers en date les feuillets de graphène exfoliées. Parmi cette classe de charges, les NTC présentent un grand intérêt notamment grâce à leur grand facteur de forme et leurs excellentes propriétés mécaniques. C'est donc sans grande surprise que la plupart des études sur les NC à matrice polymère et à renforts de matériaux carbonés portent sur l'incorporation de NTC.

2.3. Autres nanocomposites

Les matrices polymères à renforts d'argiles en feuillets et nanocharges carbonées représentent la plus grande partie des NC actuels. Les nanocomposites restants utilisent généralement des charges céramiques comme les oxydes d'aluminium, les oxydes de titane ou encore des nanosilices. On y retrouve également quelques matériaux métalliques nanostructurés à l'aide de nanocharges, ces dernières bloquant la croissance des grains.

3. Renforts des nanocomposites à matrice polymère

3.1. Charges inorganiques

3.1.1. Argiles en feuillets

Parmi les argiles en feuillets, on peut citer les phylosilicates, les smectites ou encore les MMT. Sur ces trois argiles, la MMT est de loin l'argile en feuillets la plus utilisée en tant que renfort pour les matériaux polymères. Son nom provient de la localité Montmorillon dans la Vienne.

La MMT est composée d'une superposition de feuillets. Chaque feuillet contient une couche octaédrique de $Al(OH^{-})_5O$ et de deux couches tétraédriques de SiO_4. Les feuillets sont séparés par des cations inorganiques tels que le lithium, le sodium, le césium ou encore le rubidium (voir figure 1.1). Afin de la rendre compatible avec les matrices polymères, les ions inorganiques se trouvant entre les feuillets sont remplacés par des ions organiques tels que des cations d'amine quaternaire [2]. Les argiles ainsi lyophilisées s'exfolient plus facilement dans la matrice polymérique.

3.1.2. Silsequioxane polyhedrale (POSS)

Les POSS sont des molécules hybrides entre les silicones (R_2SiO) et la silice (SiO_2), et ont des tailles de l'ordre du nanomètre. Elles ont l'avantage de présenter des groupes fonctionnels permettant leur liaison avec des macromolécules. Les POSS sont utilisées, entre autres, pour contrôler la morphologie des matériaux polymères.

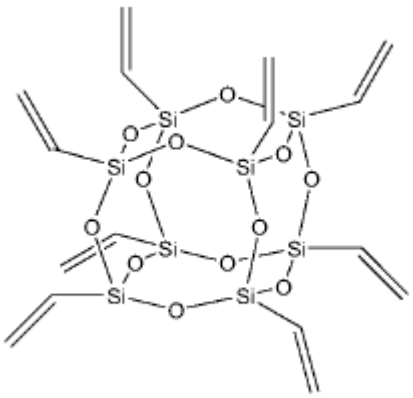


Figure 1.2 *: Exemple de POSS : $Vinyl_8T_8$ [2].*

3.1.3. Nanosilice (SiO_4)

Les nanosilices sont sûrement les premières nanocharges à avoir été produites industriellement. En effet, dès 1944, la société Degussa produit en quantité industrielle de la nanosilice sous la marque Aerosil®. Aujourd'hui, la marque Aerosil® comprend plusieurs gammes de silices avec des particules dont les plus petites ont un diamètre inférieur à la dizaine de nanomètres.

La surface de ces particules peut être modifiée afin de faciliter leurs interactions avec la matrice. Elles sont utilisées en tant que charges renforçantes dans de nombreux matériaux polymères comme par exemple le silicone ou encore le caoutchouc des pneus.

3.1.4. Nanocarbonate de calcium ($CaCO_3$)

Les nanocarbonates de calcium sont utilisés bien souvent en remplacement des macrocarbonates de calcium. Une teneur de 10% en masse de nanocarbonates par rapport au polymère permet d'obtenir les mêmes résultats en matière de ductilité et d'abrasion que 15 à 50% en masse de macrocarbonates. Actuellement, ils sont utilisés comme renforts du PVC/PCE pour la fabrication de fenêtres ou encore dans des peintures à base de PVC. [2]

3.1.5. Autres charges

Parmi les autres nanocharges on peut citer les nanopoudres d'alumine (Al_2O_3), le nano-oxyde de titane (TiO_2) ou encore le carbure de silicium (SiC).[2]

3.2. Nanocharges carbonées

Il existe aujourd'hui plusieurs formes allotropiques du carbone : les plus connues étant le graphite et le diamant, les carbynes très peu connus et enfin la dernière forme découverte les fullerènes. Ces formes différent les unes des autres notamment par l'hybridation des atomes de carbone. Ainsi, les carbynes contiennent des atomes de carbone d'hybridation sp1, le graphite et les fullèrenes d'hybridation sp2 et le diamant d'hybridation sp3 comme l'illustre la figure 1.3.

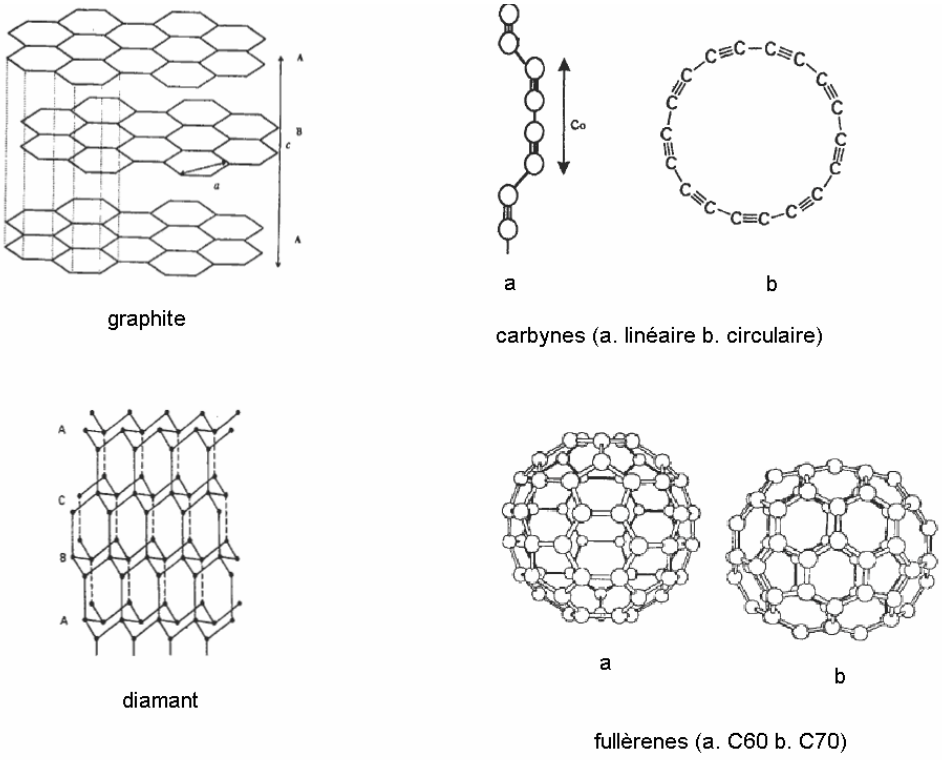


Figure 1.3 *: Formes allotropiques du carbone [9].*

Parmi ces 4 formes allotropiques deux sont utilisées aujourd'hui en tant que nano charges : les fullerènes et les graphites exfoliés. Les autres nanocharges carbonées fréquemment utilisées ont un grand facteur de forme (diamètre/longueur) et permettent d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux polymères. Parmi elles, on peut citer les nanofibres de carbone et les NTC.

Les nanocharges carbonées sont généralement obtenues en phase gazeuse contrairement aux charges classiques qui sont obtenues en phase solide ou liquide comme le montre le tableau 1.2.

Tableau 1.2 *: Différents facteurs contrôlant la fabrication des matériaux carbonés ainsi que leur principales caractéristiques [10].*

Etat durant la carbonisation		Matériaux carbonés	Facteur contrôlant la production	Structure et/ou texture
Précurseur carboné	Phase gazeuse	Noir de carbone	Haute concentration du précurseur	Particules nanométriques
		Carbones pyrolytiques	Déposition sur substrat	Orientation préférentielle
		VGCF	Présence d'un catalyseur	
		Fullerènes	Condensation de la vapeur de carbone	Molécules nanométriques
		NTC	Condensation de la vapeur de carbone (avec ou sans catalyseur)	SWNT, MWNT
		Carbones diamantés	Condensation des vapeurs organiques	Liaisons sp^3 et sp^2
	Phase liquide	Coke	Contrainte de cisaillement	Formation et croissance de la mésophase
		Graphite	Traitement de haute température	
		Fibres de carbone	Spinning	
	Phase solide	Charbons actifs	Carbonisation/activation rapide	Pores nanométriques
		Tamis moléculaires carbonés	Développement sélectif des pores	
		Fibres de carbone	Carbonisation lente	Cristallites nanométriques
		Carbones vitreux		
		Graphites hautement orientés	Haute orientation moléculaire	Cristallites hautement orientées

4. Nanotubes de carbone

4.1. Découverte

Les NTC ont probablement été synthétisés dès le milieu du XX^{ème} siècle. Néanmoins ils n'ont pas pu être clairement identifiés du fait de leur très petite taille et du manque de microscopes à haute résolution. De plus, l'industrie plastique étant à ses balbutiements et l'industrie de l'acier considérant les nano particules de carbone comme des impuretés, aucune étude sérieuse sur les nanoparticules carbonées n'a été entreprise avant la fin des années 80. [11]

En 1985 Smalley découvrit les fullèrenes et 6 ans plus tard Iijima identifia pour la première fois les nanotubes de carbone multiparois. Les nanotubes monoparois furent également produits pour la première fois par Iijima en 1993.

Depuis leur découverte, les recherches sur les NTC n'ont cessé de s'accélérer comme le montre la figure 1.4

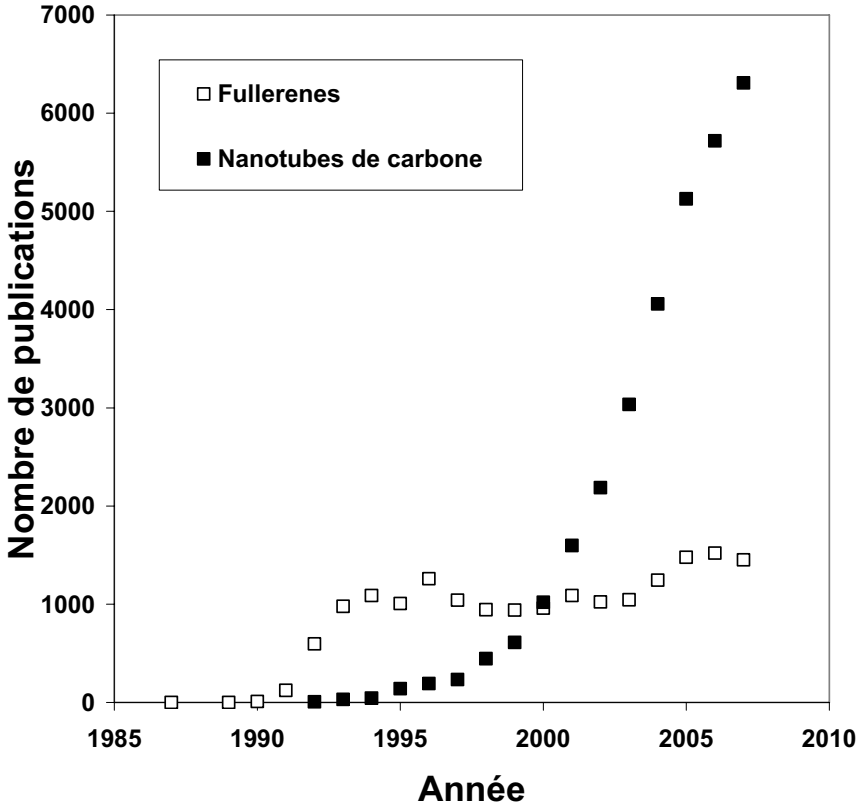


***Figure 1.4** : Nombre de publications référencées dans Science Finder Scholar® jusqu'en 2007 traitant sur les fullerènes ou les NTC.*

4.2. Structure

Le graphite est constitué d'une multitude de feuillets de carbone superposés les uns aux autres. Le graphène est le nom que l'on donne à un feuillet de graphite. Les feuillets de graphène sont composés d'atomes de carbone en hybridation sp2 et organisés sous forme hexagonale comme le montre la figure 1.5

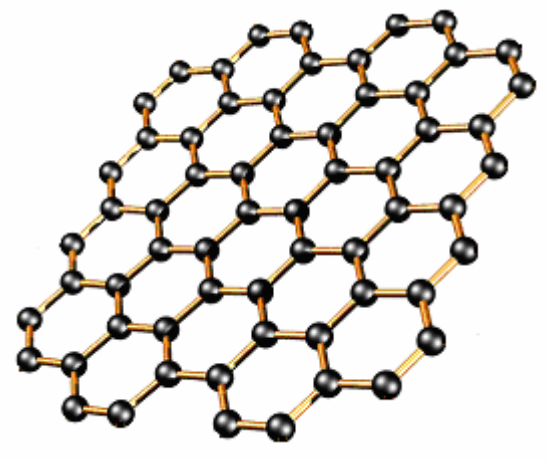


Figure 1.5 *: Un feuillet de graphène.*

En enroulant un ou plusieurs feuillets de graphène sur soi/eux même(s), on obtient un tube qui est plus communément appelé NTC. Les NTC peuvent être soit ouverts soit fermés à leur extrémités par des demi fullerènes. Bien qu'il existe des NTC à structure intermédiaire, comme par exemple les NTC bi-parois, on distingue généralement deux types de NTC : les nanotubes de carbone monoparois (SWNT) et les nanotubes de carbone multiparois (MWNT).

Les NTC ont des diamètres variant entre 1nm pour les SWNT et 50nm pour les MWNT [7]. Par comparaison, les nanofibres de carbone ont des diamètres de l'ordre de quelques centaines de nanomètres et les fibres de carbone de l'ordre de la dizaine de microns comme le montre la figure 1.6

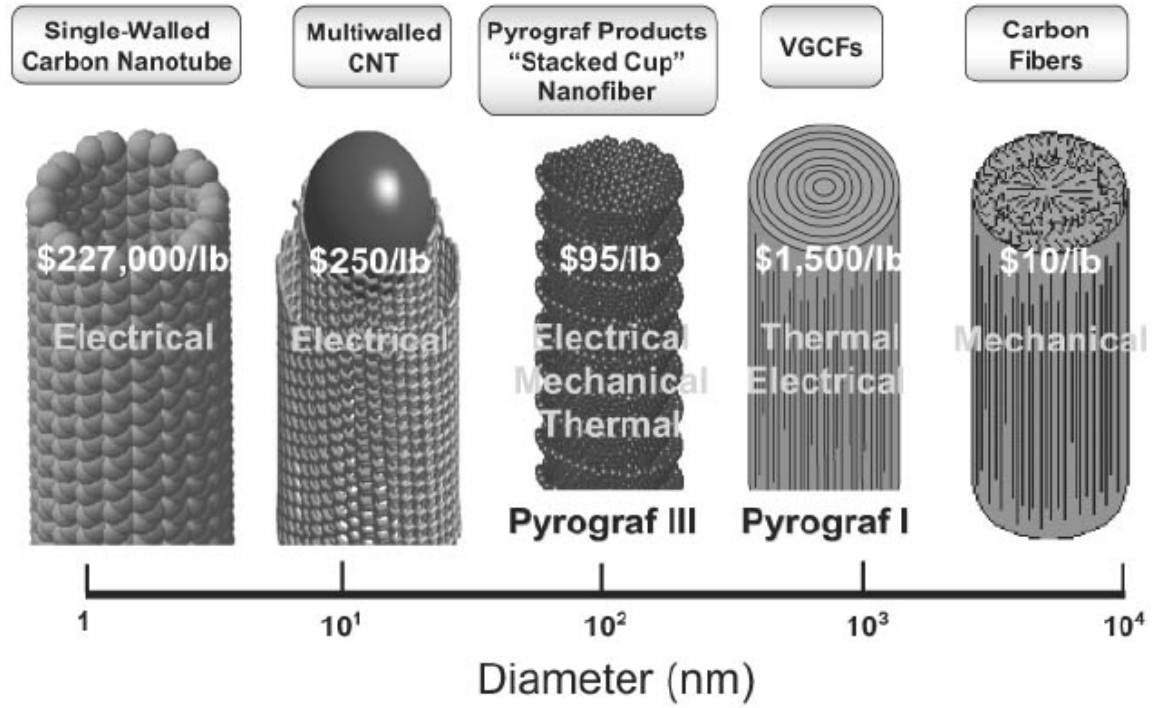


Figure 1.6 *: Comparaison des tailles et des coûts de fabrication (en 2000) des différents charges carbonées [2].*

La figure 1.7 montre la structure des SWNT (a) et MWNT (b). Les SWNT sont composés d'un seul feuillet de graphène enroulé sur lui-même. Les SWNT existent sous 3 formes selon l'orientation des atomes de carbone par rapport à l'axe central : armchair, zigzag et chiral. [12] Les MWNT sont composés de plusieurs feuillets de graphène concentriques. Comme dans le graphite, ces derniers présentent la particularité d'avoir des liaisons faibles perpendiculaires à leur axe.

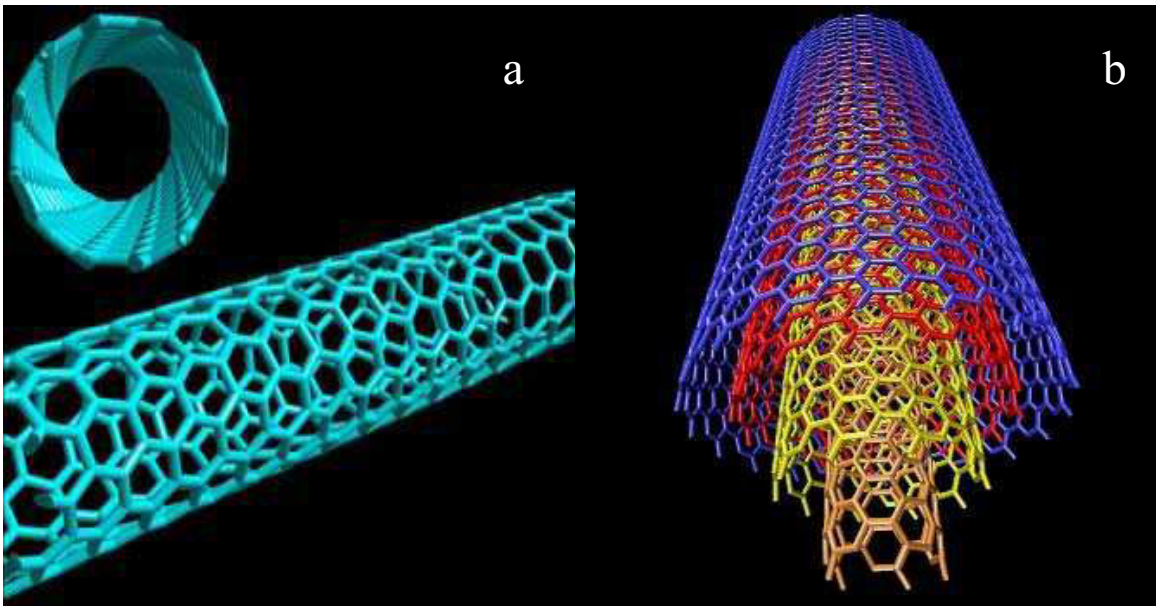


Figure 1.7 *: a. Nanotube monoparois ; b. Nanotube multiparois.*

4.3. Méthodes de fabrication

Bien qu'étant formés de feuillets de graphène concentriques, les NTC ne sont pas produits en enroulant les feuilles de graphène, comme on pourrait le croire. Cette structure est obtenue en plusieurs étapes :

1. Tout d'abord il faut générer des atomes de carbone à l'état gazeux à partir d'une source solide (graphite) ou gazeuse (CO, éthylène…)
2. Ces espèces carbonées pourront alors se dissoudre et diffuser à travers un composé catalytique, on parle alors de solution solide
3. Enfin lorsque la solution solide arrive à saturation le carbone précipite en surface et forme les parois des NTC.

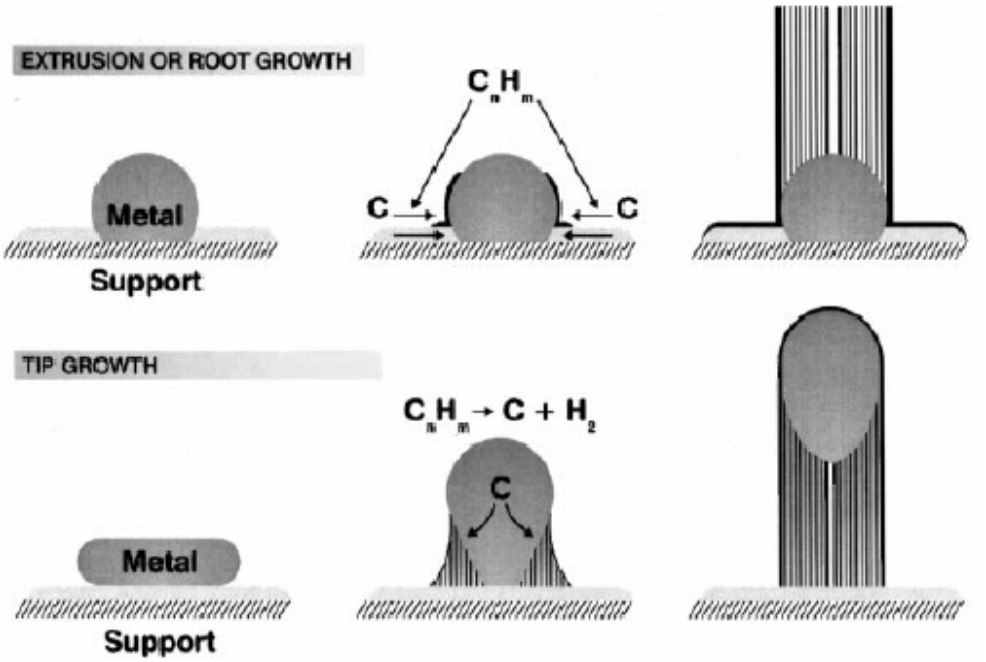


Figure 1.8 *: Mécanismes de synthèse des nanotubes de carbone [13].*

Il existe plusieurs méthodes de synthèse de NTC suivant la source de carbone et les moyens utilisés afin d'obtenir des atomes de carbone à l'état gazeux. Les méthodes les plus communes sont : au laser, à l'arc électrique, au four solaire et par CVD (chemical vapour deposition). Cette dernière est la méthode qui permet d'obtenir la meilleure pureté et dont le processus est le mieux contrôlé. [14]

Tableau 1.3 *: Différentes méthodes de fabrication des nanotubes de carbone.*

	Source de carbone	Méthode	Principe	Catalyseur	Nanotubes obtenus
Solide	Graphite	Ablation laser	Dégradation d'une source de carbone par un laser,	∅	MWNT L=300nm
				Ni, Co	SWNT L=10-100µm D=5-20nm
		Arc électrique	Formation d'un arc électrique entre 2 électrodes en carbone (anode dopée en catalyseur)	Ni, Y	SWNT 50-70% L=1-10µm D=1.4nm
				Ni, Co	MWNT avec 2 ou 3 parois
		Four solaire	Focalisation des rayons solaire	Ni, Co	MWNT et quelques SWNT
				Ni,Y & P	SWNT
Gaz	CO, éthylène, benzène, xylène…	CCVD	Décomposition catalytique de sources de carbone sur de petites particules métalliques ou des particules métalliques nanométriques	Fe, Co, Ni	MWNT
	$Fe(CO)_5$	HIPCO	Procédé CVD particulier		SWNT pur

L,D=longueur,diamètre des NTC

4.4. Propriétés

Les NTC ont une faible masse volumique et une bonne élasticité caractérisée par des modules élastiques qui peuvent atteindre des valeurs de près de 1TPa dans certains cas, comme le montre le tableau 1.4.

Ils ont aussi de bonnes propriétés thermiques : stabilité jusque 2800°C dans le vide et 750°C dans l'air.[15] Leur conductivité thermique comprise entre 1800 et 2000 W/(m.K) est proche de celle du diamant et 4 fois plus grande que celle du cuivre ou de l'argent. Les différentes propriétés des NTC sont résumées dans le tableau 1.4 [7].

Tableau 1.4 *: Propriétés des nanotubes de carbone.*

Propriété	NTC	Commentaires	Réf.
Module de Young	270-950GPa MWNT 1-1.2TPa SWNT	10-100 fois plus grand que celui des aciers ultra-résistants	16
Conductivité thermique	1800-2000 W/m/K		17
Densité de courant maximale	10^{13} A/m²	1000 fois plus grande que celle des fils de cuivre	18
Résistance maximale à la traction	30Gpa		19
Rapport L/D	1000		12, 16
Masse volumique	1.75-2.1 g/cm^3 MWNT		20, 21

4.5. Inconvénients : Prix, synthèse et toxicité

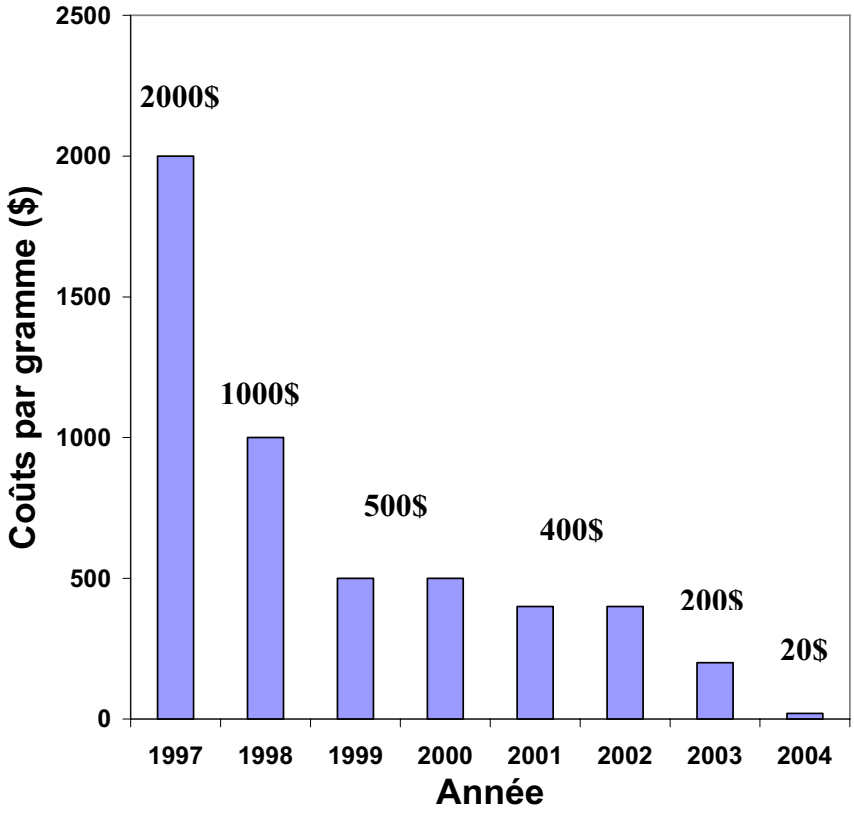


Figure 1.9 *: Evolution des prix des SWNT depuis 1997 [22].*

La production industrielle de NTC est encore à ses balbutiements. Néanmoins, depuis quelques années, plusieurs entreprises se sont lancées dans la production en grande quantité. Ainsi, comme on peut le remarquer dans la figure 1.9, les prix ont été divisés par 100 en moins de 7 ans. Aujourd'hui on trouve sur le marché des MWNT (95% de pureté) à moins de 1000 $/kg. Pour des quantités supérieures à quelques centaines de kilogrammes, le prix descend même jusque 250$/kg (source société Cheap Tubes Inc.).

La toxicité, un autre inconvénient majeur des NTC, est directement liée à leur taille nanométrique et surtout à leur grand facteur de forme. En effet, tout comme les fibres d'amiante, les NTC peuvent facilement infiltrer les cellules et provoquer à long terme des cancers. Il y a encore très peu d'études sur la toxicité des NTC néanmoins, l'Institut National de Recherche et de Sécurité recommande de prendre le plus de précautions possibles lors de leur manipulation. [23]

5. Procédés de fabrication de nanocomposites à matrice polymère et à renforts de nanotubes de carbone

5.1. Intérêts et état de l'art

Depuis leur découverte, les NTC ont suscité un intérêt croissant dans bien des domaines et notamment dans le domaine des NC. En effet, leur grand facteur de forme impliquant une grande surface en contact avec la matrice, ainsi que leurs excellentes propriétés mécaniques en font un renfort idéal pour les matrices polymères.

Les NTC présentent toutefois deux inconvénients majeurs. Comme mentionné plus haut, un des inconvénients reste encore leur prix relativement élevé. Néanmoins, la baisse des prix amorcée il y a quelques années continue et la production industrielle va s'amplifier.

Un autre inconvénient est cette fois plus intimement lié à la structure des NTC. En effet, comme la plupart des particules nanométriques, les NTC on tendance à former des agrégats stabilisés par des liaisons faibles du type Van der Waals. La surface d'échange des NTC étant très grande, les agrégats ainsi formés sont très stables et difficiles à casser. Les agrégats peuvent à leur tour se regrouper formant des agglomérats.

La figure 1.10 montre les agrégats formés par les MWNT et ceux formés par les SWNT. Comme on peut le remarquer, les agrégats formés sont différents selon les NTC : les SWNT étant alignés les uns aux autres pour former des paquets alors que les MWNT forment plutôt des enchevêtrements.

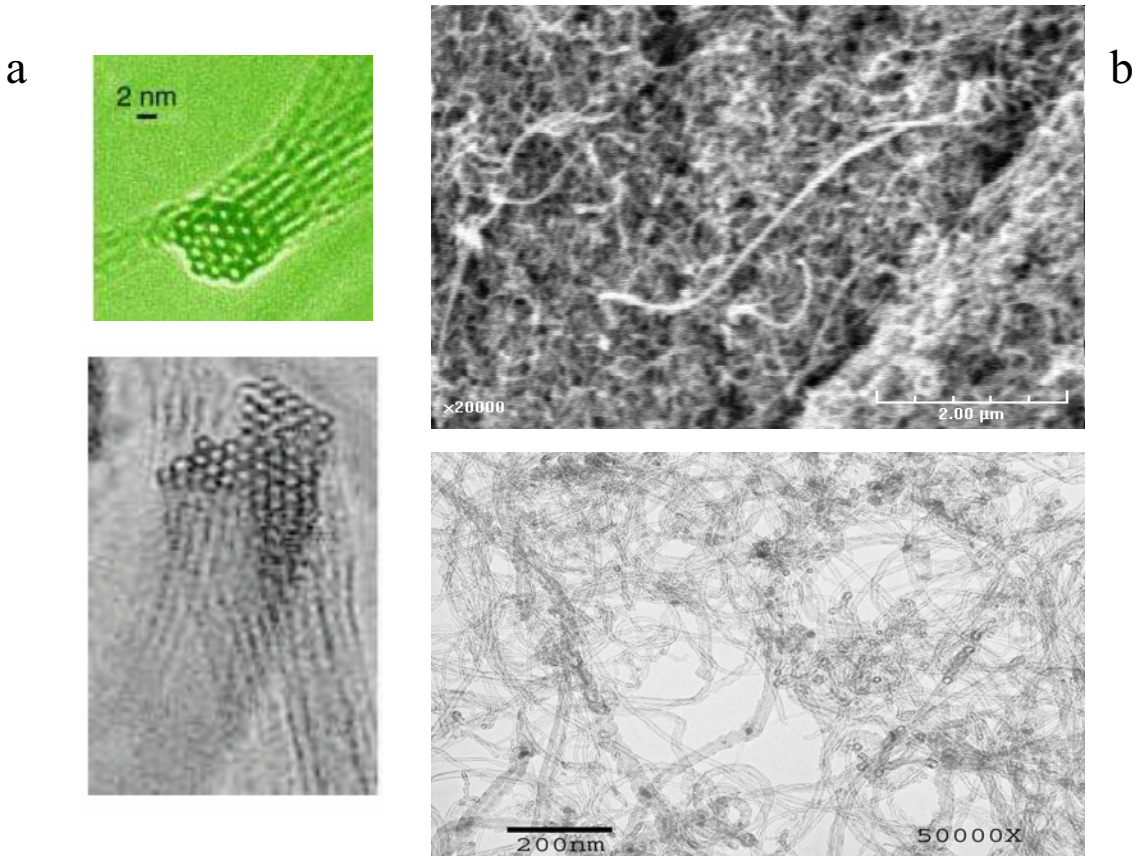


***Figure 1.10** : a. Paquets de nanotubes monoparois [24]; b. Enchevêtrements de nanotubes multiparois observés au MEB (haut) et au MET (bas).*

Dans les deux cas, il est essentiel de pouvoir disperser et séparer les NTC les uns des autres pour assurer un bon état de dispersion dans la matrice et ceci afin de profiter au maximum de leurs propriétés exceptionnelles. L'incorporation d'agrégats ou d'agglomérats de NTC, au lieu de NTC isolés, dans une matrice polymère fait perdre l'avantage majeur que représente la taille nanométrique des NTC. En effet, les agrégats peuvent être assimilés à des particules microscopiques avec une surface de contact beaucoup plus petite que celles de tous les NTC, pris séparément.

En outre, les agrégats n'ayant pas forcément les mêmes dimensions, on obtient donc un matériau aux propriétés hétérogènes sans compter sur le fait qu'ils ont des propriétés mécaniques, électriques et thermiques beaucoup moins bonnes que les NTC isolés.

Il n'existe, à l'heure actuelle, pas de méthode universelle permettant d'assurer la dispersion complète des NTC dans une matrice polymère.

5.2. Méthodes de fabrication [25]

On peut citer aujourd'hui trois principales méthodes de fabrication de NC à matrice polymère et à renforts de NTC :

- le mélange avec le polymère en solution (solution blending)
- le mélange avec le polymère à l'état fondu (melt blending)
- la polymérisation en présence NTC également appelée polymérisation *in situ*.

5.2.1. Mélange en solution

Etant particulièrement adaptée pour la synthèse de NC en faibles quantités, cette technique fut pendant longtemps privilégiée du fait de la faible disponibilité et du fort coût de fabrication des NTC.

Cette méthode consiste à mélanger les NTC et le polymère dissous dans une solution. La dispersion des NTC dans la solution se fait généralement à l'aide des ultrasons ou via l'ajout d'un surfactant.

Un des principaux inconvénients de cette méthode est l'utilisation et l'élimination du solvant. Un autre inconvénient provient de l'utilisation des ultrasons, qui bien que très efficaces pour disperser les NTC, peuvent également détruire les chaînes macromoléculaires. Une solution consiste à disperser les NTC en solution grâce aux ultrasons avant l'introduction du polymère.

5.2.2. Mélange à l'état fondu

Aujourd'hui, pour les raisons mentionnées ci-dessus, la plupart des procédés de mise en forme des matériaux thermoplastiques n'utilisent pas de solvants. Parmi ces procédés, on peut citer les deux plus connus qui sont l'extrusion et l'injection. Ces procédés permettent grâce à des températures et des cisaillements élevés de fondre/plastifier le polymère.

L'extrusion permet la fabrication de matériaux composites bien que les hautes viscosités du milieu rendent difficile la dispersion des charges dans la matrice. De ce fait, l'état de dispersion (structuration) que ce type de procédé permet d'obtenir est de l'ordre du micromètre. Hu et al [26] ont montré que l'énergie dispersive crée par le cisaillement dans une extrudeuse n'est pas assez importante pour casser les agrégats à des échelles nanoscopiques.

Une solution permettant d'obtenir des matériaux composites nanostructurés est la compatibilisation des nanocharges. En effet, en greffant à la surface de ces dernières une fonction ayant des affinités avec la matrice polymère, on peut améliorer leur état de dispersion dans le NC. En outre, si la fonction greffée à la surface des nanocharges réagit avec le polymère, on obtient alors un matériau présentant de meilleures propriétés mécaniques. Ce procédé est appelé « *grafting to* ».

5.2.3. Polymérisation *in situ*

La fabrication de NC par un procédé de polymérisation *in situ* permet de s'affranchir des inconvénients des méthodes précédentes tout en gardant les avantages. Ce procédé est divisé en plusieurs étapes. Dans un premier temps, les charges sont ajoutées au monomère liquide. Etant donné la faible viscosité de ce dernier, la dispersion des charges peut s'effectuer grâce à l'utilisation d'ultrasons ou encore via agitation mécanique en régimes turbulents.

Une fois les charges bien dispersées dans la matrice, on débute la polymérisation. Lorsque la polymérisation est achevée, il ne reste plus qu'à extraire le monomère résiduel (ex : par dégazage sous vide).

Le premier avantage de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas l'utilisation de solvants qui sont, rappelons le, coûteux et difficiles à éliminer. Le deuxième avantage est qu'elle permet d'obtenir un bon état de dispersion notamment grâce au fait que les charges sont introduites dans le monomère fondu qui a une faible viscosité.

5.3. Méthode de fabrication choisie : polymérisation *in situ*

5.3.1. Introduction

Mis à part les différentes méthodes de polymérisation (en masse, en solution, en émulsion…) et les différents types de polymérisation (en chaîne ou polycondensation), il convient de distinguer deux types de polymérisation *in situ* en présence de NTC.

Le premier type s'apparente à une polymérisation classique à laquelle on ajoute des NTC. On obtient dans ce cas des NC présentant une interface polymère/NTC diffuse. Il n'y a pas de liaison covalente entre le polymère et les NTC. Il peut y avoir par contre des liaisons faibles du type π-π, Van der Waals ou hydrogène dans certains cas.

Le deuxième type, aussi appelé « *grafting from* » consiste à faire en sorte que la chaîne macromoléculaire grandisse à partir de la surface des NTC. Cela peut se faire par la création de radicaux ou d'anions à la surface des NTC pour des réactions de polymérisation en chaîne. Un autre moyen consiste à greffer une fonction activant la polymérisation à la surface des NTC. On obtiendrait alors un nanotube « macroactivateur ».

La figure 1.11 présente les différents types de polymérisation *in-situ*. Les procédés sont classés en deux parties selon que l'interface entre NTC et matrice polymère soit localisée ou diffuse.

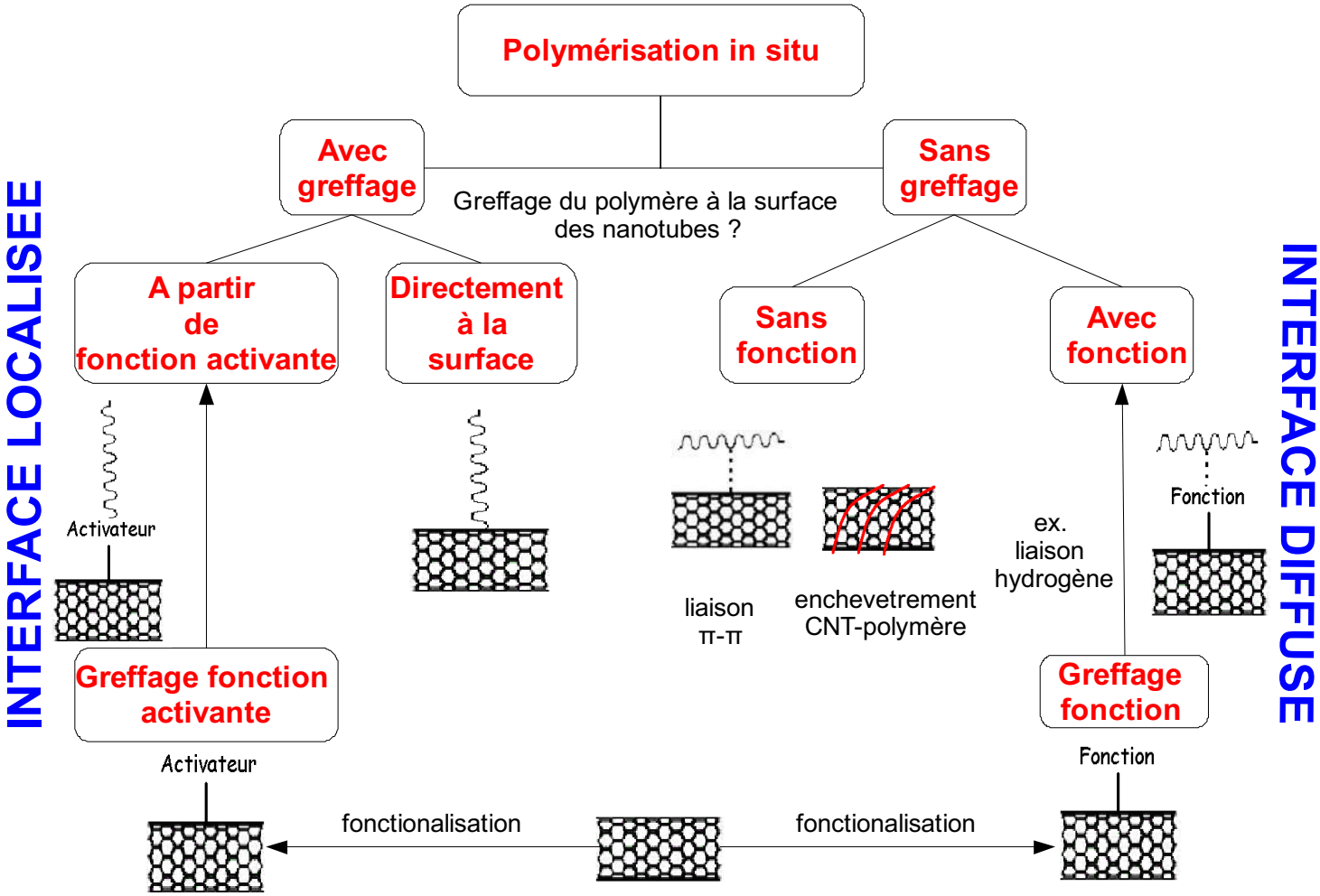


Figure 1.11 *: Différents types de polymérisation in situ.*

Le tableau 1.5 présente une liste très complète mais non exhaustive des principaux travaux sur la polymérisation *in situ* en présence de NTC. On peut noter que les différents types de polymérisation à savoir la polymérisation anionique, radicalaire et la polycondensation ainsi que les différentes méthodes de polymérisation (en solution, en masse, en émulsion) ont été explorés. Les ultrasons ont été utilisés suivant les cas pour assurer un bon état de dispersion des NTC.

Tableau 1.5 *: Polymérisation in situ pour différents procédés, matrices polymères et nanotubes.*

Mécanisme de polymérisation	Type de polymérisation	Polymère	Type d'interface	NTC	US	Réf.
Polymérisation anionique	En masse	PA6	Localisée: ***grafting from***	SWNT-COCl	Non	27
	En solution	PS	Localisée: ***grafting from***	NTC-Aryl halide	Non	28
		PMMA	Localisée: à partir de la surface	$SWNT^{-}Li^{+}$		29
Polymérisation radicalaire	En solution	PAA	Localisée: à partir de la surface	SWNT	Oui	30
		PSS	Localisée: ***grafting from***			31
		PMMA	Diffuse			32
						33
	Emulsion	PS	Localisée: à partir de la surface	MWNT-oxydé	Non	34
		PVI	Localisée: ***grafting from***	MWNT-OH	Oui	35
		PMMA	Diffuse: coating	MWNT	Oui	36
	En masse	PMMA	Localisée: grafting to	MWNT-OH	Oui	37
				MWNT-COOH	Non	38
			Diffuse: π-π	MWNT-COOH	Oui	39
				MWNT	Oui	40
					Non	41
Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)	En solution	PBM	Localisée: ***grafting from***	SWNT-g-ATRP activateur	Non	42
		PS				43
		PMMA				44
	En masse	PS & PMMA	Localisée: ***grafting from***	SWNT-g-ATRP activateur	Non	45
Poly-condensation	En solution	PBT	Diffuse	SWNT	Oui	46
		PUR & Epoxy		NTC		47
		PU,PUR	Localisée: ***grafting from***	MWNT-amine		48
		PI	Diffuse	MWNT		49
			Diffuse: possible π-π	SWNT		50
		PA, PET	Localisée: ***grafting from***	NTC	Non	51
		PA610	Diffuse : coating	MWNT-oxydé		52
		PA66	Diffuse	SWNT	Oui	53
		PA6		MWNT-COOH		54
	En masse	PA6	Localisée: ***grafting from***	SWNT-COOH	Oui	55
		PA1010	Localisée: covalente	MWNT-COOH		56
		PET	Probablement localisée			57

5.3.2. Choix du système de polymérisation

Nous avons choisi d'étudier la polymérisation anionique des lactames en présence de NTC afin d'obtenir des nanocomposites PA/NTC. Deux raisons nous ont poussé à choisir les polyamides. La première est liée indirectement aux coûts encore relativement élevés des NTC. Bien qu'il faille très peu de NTC afin d'améliorer les propriétés des matrices polymères, leur incorporation dans des polymères de commodité tels que le PE ou le PP aurait un impact non négligeable sur le prix de vente de ces derniers. Au contraire, l'incorporation des NTC dans des polymères à haute valeur ajoutée, tels que les PA, n'aurait que très peu d'effet sur le prix de vente de ces derniers tout en permettant l'amélioration des propriétés.

La deuxième raison se base sur le fait que la polymérisation anionique des lactames est très rapide, quelques minutes dans certains cas [58-67] et est donc de ce fait bien adaptée aux procédés réactifs de synthèse de composites.

5.3.3. Influence des nanotubes sur le procédé de polymérisation

Bien qu'étant très rapide, la polymérisation anionique des lactames présente quelques inconvénients. Le principal inconvénient de ce type de polymérisation est dû à son mécanisme réactionnel, qui sera décrit dans le chapitre 3, et plus précisément à la réactivité des anions. En effet, ces derniers peuvent réagir très facilement avec des impuretés présentes dans le milieu et être donc consommés. D'une manière générale, la mise au point d'un procédé de polymérisation *in situ*, en présence de NTC, nécessite de connaître l'influence de ces derniers sur les cinétiques de réaction.

A notre connaissance, il n'y a pas eu jusqu'ici d'étude détaillée sur les effets des NTC sur les cinétiques de polymérisation lors d'un procédé de polymérisation *in situ*. Un grand nombre d'études ont concerné les cinétiques de polymérisation des lactames [58]. Très peu se sont, néanmoins, concentrées sur les effets de différents additifs ou impuretés sur ces cinétiques.

Bukac et al [68] ont isolé les impuretés présentes en petites quantités, jusque 0.05% en masse par rapport au monomère, dans le lauryllactame industriel. Ces impuretés étaient principalement du cyclododecanone, des hydrocarbones C24 et des lactames insaturés. Lorsque ces impuretés furent introduites dans le monomère, à des teneurs allant de 0.1% à 1.3% en masse, elles eurent toutes pour effet la diminution de la vitesse de polymérisation du lauryllactame. Cette inhibition a été expliquée par la réaction de ces composés avec le catalyseur menant à la consommation de ce dernier.

Mateva et al [69] ont étudié la polymérisation anionique activée de l'ε-caprolactame (PAACL) en utilisant du N-acyllactame comme activateur en présence de 4 additifs inorganiques : graphite, SiO_2, TiO_2 et Al_2O_3. La présence de chacun de ces quatre additifs a augmenté la vitesse de polymérisation. Horsky et al [70] ont étudié l'effet d'autres types d'additifs sur la PAACL. Ainsi, la présence de MoS_2, B_2O_3, graphite/huile, fibres de carbone et phthalocyanine cuivrée a entraîné un ralentissement de la vitesse de polymérisation.

Il est intéressant de remarquer que l'effet provoqué par la présence de particules de graphite de 20µm de diamètre observé par Mateva et al [69] est contraire à celui observé par Horsky et al [70] pour des particules de graphite de 5µm de diamètre. Les deux auteurs n'ont, cependant, émis aucune hypothèse sur les effets inhibitifs ou catalytiques observés.

Dans le chapitre 3 nous avons étudié l'influence des NTC sur la cinétique de la PAACL à l'aide de la calorimétrie différentielle. Un modèle cinétique empirique a été choisi afin de traiter les résultats ainsi obtenus et a permis de donner une explication rigoureuse quant à l'origine des effets observés.

La viscosité étant un paramètre important lors de tout procédé de polymérisation, le chapitre 4 a été consacré à l'étude de l'évolution de cette dernière pendant la PAACL. L'influence des NTC sur les propriétés rhéologiques du système pendant la PAACL a ainsi pu être établie.

6. Seuils de percolation des nanotubes de carbone dans une matrice polymère

Une grande première partie de cette thèse a été consacrée à l'étude d'un procédé de fabrication de NC ainsi qu'à l'influence des NTC sur ce procédé. Afin d'optimiser le procédé, il est important de déterminer la teneur optimale en NTC dans la matrice polymère. Cette teneur dépend principalement des propriétés recherchées. Comme on le verra dans cette partie, la teneur optimale est souvent associée au seuil de percolation des NTC dans la matrice. L'objectif de cette partie est donc d'introduire la notion de percolation.

Le chapitre 5 présente une étude des seuils de percolation des NTC dans une matrice polymère. Pour des raisons de processabilité, qui seront évoqués par la suite, cette étude a été également menée sur des NC à matrice PS.

6.1. Théorie de la percolation

6.1.1. Introduction

Le mot percolation vient du latin *percolo* ce qui veut dire filtrer, passer. Bien que la notion ait été utilisée par Flory en 1941 pour décrire la gélation lors d'un procédé de polymérisation, le terme percolation a été introduit pour la première fois en 1957 par J. M. Hammersley [71]. Ce dernier a utilisé ce terme afin de décrire l'écoulement aléatoire d'un fluide à travers un milieu, associant le mécanisme aléatoire au milieu (percolation : le milieu « décide » du chemin emprunté par les particules) et non au fluide (diffusion : les particules « décident » du chemin à prendre).

De nos jours, la notion de percolation est employée dans des domaines aussi vastes que variés allant du percolateur dans une machine à café jusqu'à l'étude de la propagation des feux de forêt. On parle donc de différentes percolations selon l'étude que l'on mène. Il est difficile de donner une définition générale de la percolation, on peut toutefois citer celle donnée par L'Encyclopedia Universalis [72] qui résume assez bien cette notion :

« La percolation est un problème de communication qui se pose dans un milieu étendu dans lequel sont distribués régulièrement un grand nombre de « sites » susceptibles de relayer localement une information. Ceux-ci communiquent entre eux par des liens dont l'efficacité est aléatoire. Suivant que la proportion de liaisons actives est ou non supérieure à une valeur seuil, il existe ou non une possibilité de transmettre l'information à grande distance. »

La notion commune à tous les types de percolation est donc la notion de seuil de percolation, se caractérisant par un changement brutal des propriétés observées.

6.1.2. Définitions

La percolation peut être décrite de deux manières différentes selon que l'on axe l'étude sur les sites, on parle alors de percolation de site (site percolation), ou sur les liaisons (bond percolation)

La figure 1.12 nous permet d'illustrer tout en définissant quelques notions importantes de la percolation de site :

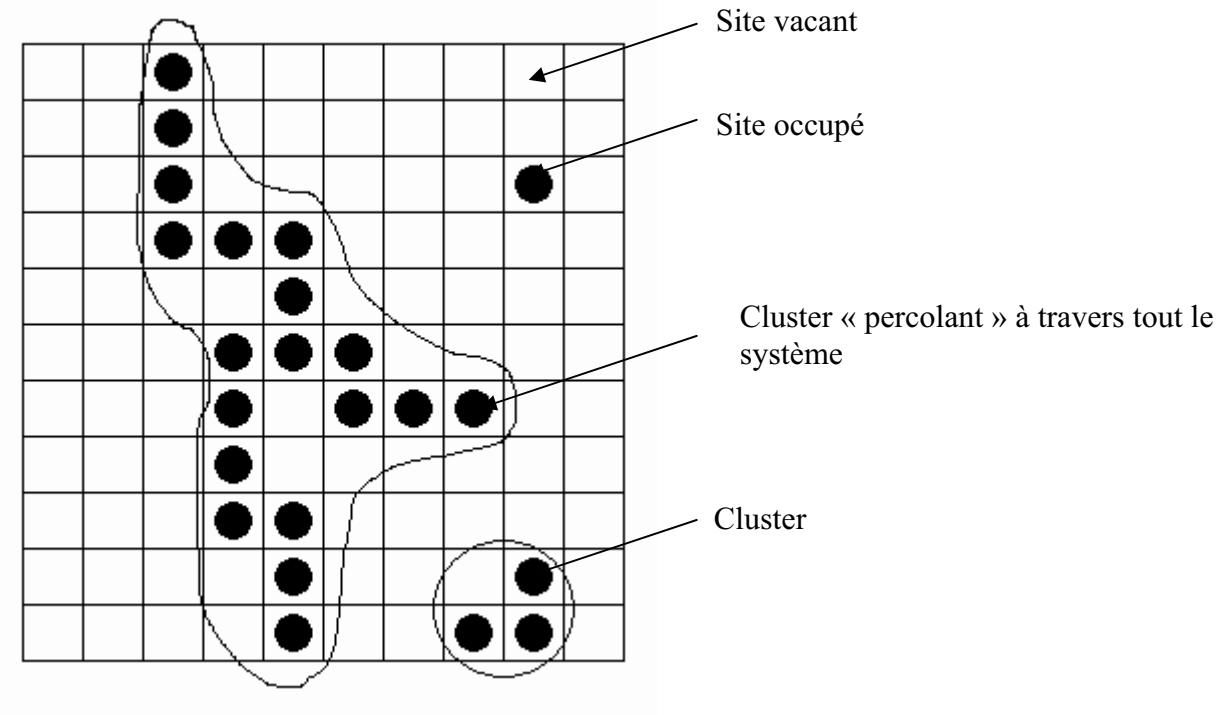


Figure 1.12 *: Illustration de la percolation par sites*

Site : une partie de l'ensemble ayant la probabilité p d'être occupée

Cluster : groupe de sites voisins occupés

Seuil de percolation : probabilité p_c pour laquelle on a la première fois l'apparition d'un cluster percolant (quelque fois nommé cluster « infini ») reliant les deux extrémités du système

Dans la percolation par liaison, ce sont cette fois les liaisons qui sont :

- soit occupées, permettant alors le transfert de l'information,
- soit vacantes.

6.1.3. Loi de percolation

La grande difficulté de la théorie de la percolation est qu'elle ne permet pas de calculer ou de prévoir une valeur exacte de p_c, à part pour des cas relativement simples (réseaux en nids d'abeille, réseau de Bethe…).

Le seuil de percolation caractérise un changement brutal des propriétés qui est du à l'apparition d'un cluster « infini » permettant de relier les extrémités du système. Autour du seuil de percolation il existe une loi générale qui permet de décrire ce changement de comportement :

$$P(p) = (p - p_c)^{\beta} \tag{1.1}$$

P(p) est la probabilité que, pour une certaine fraction de sites occupés p, un site appartient au cluster percolant. Le coefficient β ne dépend pas des propriétés microscopiques du système mais seulement de sa dimension.

Ce modèle, dit de la théorie de la percolation, permet un bon suivi des valeurs expérimentales, mais ne dépend que de β (que l'on fait varier pour correspondre au mieux) et de p_c. En aucun cas il ne donne d'information sur les charges (orientation) et les considère identiques entre elles (il ne prend pas en compte les distribution de longueur ou de diamètre dans le cas des NTC). [73]

6.2. Types de percolation

Deux notions sont donc particulièrement associées à la percolation. La première est le caractère aléatoire des « chemins » formés. Ce caractère dépend de la probabilité d'occupation des sites ou liaisons. Dans le cas des composites, cette probabilité est proportionnelle à la teneur en charges et dépend également de leur état de dispersion. La deuxième notion concerne la nature des sites (charge seule, agrégats…) et la nature du « passage de l'information » entre différents sites ou autrement dit la nature des liaisons entre ces charges. En effet, selon le type de percolation étudiée, la notion de contact entre deux charges sera différente, le transfert d'électrons (percolation électrique) ne se faisant pas de la même manière que le transfert des contraintes (percolation mécanique).

On observe donc différents seuils de percolation pour un même système charge/matrice, selon les propriétés étudiés. Pour l'étude des composites à matrice polymère on parle généralement de percolation géométrique, électrique et rhéologique. La notion de percolation est donc associée à l'information recherchée et donc à la propriété étudiée. Néanmoins on ne peut pas associer un seuil de percolation pour chaque propriété étudiée. Ainsi l'étude des propriétés tribologiques [74], ou thermiques [75] montre une évolution de ces dernières en fonction de la teneur en NTC. Cette évolution est cependant bien souvent linéaire et on n'observe pas de changement radical pour une teneur en NTC donnée.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont porté sur la détermination des seuils de percolation rhéologique et électrique. Les phénomènes à l'origine de ces seuils seront étudiés en détail au cours du chapitre 5.

6.3. Influence des charges

6.3.1.1. Le facteur de forme

De manière générale, le seuil de percolation dépend du rapport longueur/diamètre des charges [76]. En général, il est inversement proportionnel à ce rapport [77,78]. La figure 1.13 montre l'évolution du seuil de percolation en fonction du facteur de forme. [78] Cette évolution a été observée expérimentalement mais également prouvée statistiquement sur des cylindres parfaits [79].

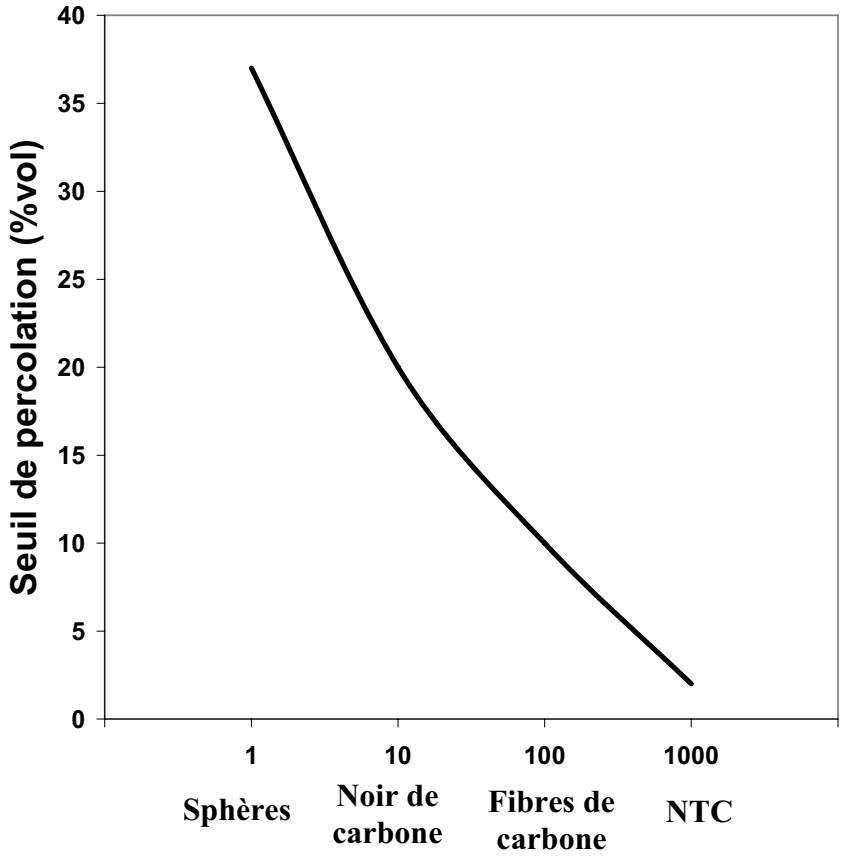


Figure 1.13 *: Evolution du seuil de percolation en fonction du facteur de forme de la charge.*

6.3.1.2. Distribution, dispersion et orientation des charges dans la matrice

La distribution, la dispersion et l'orientation des charges dans la matrice dépendent de la méthode de préparation des composites et également des interactions entre les charges et la matrice [80].

Les mélanges dits dispersifs sont caractérisés par la diminution de la taille des charges. Cela est le cas lorsque des agrégats de NTC se disloquent pour donner des NTC séparés. Les mélanges dits distributifs permettent une distribution uniforme des charges à l'intérieur de la matrice. On recense dans la littérature trois grands types de distributions : aléatoire (isotrope), de ségrégation (isotrope ou anisotrope) et d'orientation (anisotrope).

6.3.1.3. Particularités des nanotubes de carbone

Les NTC ont un grand facteur de forme comme on peut le voir dans la figure 1.13. De ce fait, on obtient des seuils de percolation très faibles. Malheureusement, la plupart des méthodes actuelles produisent des NTC dont la distribution moyenne des facteurs de formes est assez large 100-1000. Il est d'ailleurs assez difficile d'estimer la distribution moyenne des facteurs de forme d'un échantillon de NTC. De plus, la présence d'agrégats de NTC provoque une diminution du facteur de forme et donc une augmentation du seuil de percolation.

En outre, beaucoup de NTC ont des surfaces irrégulières, voire des branchements ce qui a pour effet d'augmenter le seuil de percolation.

Enfin, la plupart des modèles statistiques (e.g. modèle du volume exclu) sont basés sur des cylindres rigides, or les NTC sont très élastiques.

7. Conclusion

Le principal objectif de ce premier chapitre a été d'introduire le contexte général de cette thèse. La notion de NC a été définie et plusieurs exemples ont été donnés avant de se concentrer sur le système étudié, à savoir les NC à matrice polymère et à renforts de NTC.

Outre le choix des NTC en tant que charge renforçante, nous nous sommes attardés sur le choix du procédé de fabrication des NC. Un procédé de polymérisation *in situ* a été choisi du fait des nombreux avantages qu'il procure. L'influence des NTC sur un tel procédé n'étant que très peu connue, il a été décidé d'étudier leurs effets sur la cinétique et l'évolution des propriétés rhéologiques durant la PAACL.

Enfin, la notion de percolation a été introduite. Celle-ci sera nécessaire pour l'étude des propriétés électriques et rhéologiques des NC obtenus par le procédé de polymérisation *in situ*.

CHAPITRE 2

Méthodologies et techniques expérimentales

1 Introduction 51

2 Produits utilisés lors de la synthèse et l'étude des propriétés des nanocomposites 51

3 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame par calorimètrie différentielle 53

3.1 Préparation du mélange réactionnel 54
3.2 Suivi de la polymérisation par calorimétrie différentielle 57

4 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame et détermination des seuils de percolation par rhéologie 62

4.1 Introduction 62
4.2 Dispositif expérimental 63
4.3 Calibration du dispositif : Analogie Couette [84] 63
4.4 Suivi de la polymérisation par rhéologie : mode opératoire 66
4.5 Détermination des seuils de percolation rhéologique : mode opératoire 67

5 Préparation des nanocomposites à matrice polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone 67

6 Techniques de caractérisation 69

6.1 Microscopie électronique 69
6.2 Mesures des masses molaires 70
6.3 Méthodes de mesure de conductivité électrique 71
6.4 Analyse thermogravimètrique 73
6.5 Détermination des taux de conversion 73

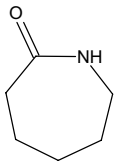
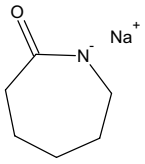
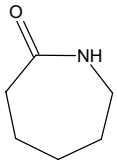
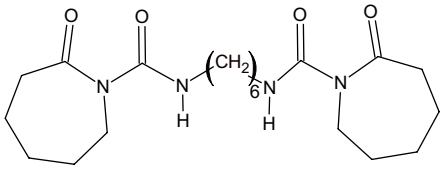
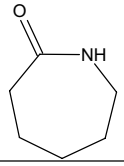
1 Introduction

Ce chapitre décrit le procédé de fabrication des nanocomposites ainsi que les différents appareils et méthodes permettant de suivre les cinétiques de polymérisation. Les autres appareils de mesure utilisés durant nos travaux seront également décrits ainsi que leurs principes de fonctionnement.

2 Produits utilisés lors de la synthèse et l'étude des propriétés des nanocomposites

Le tableau 2.1 présente la formule chimique ainsi que différentes propriétés de l'ε-caprolactame, du caprolactamate de sodium et de l'hexaméthylène diisocyanate bloqué qui sont respectivement le monomère, le catalyseur et l'activateur utilisés lors de la PAACL.

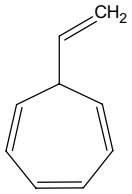
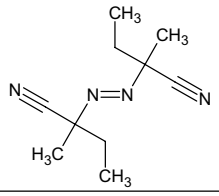
Tableau 2.1 *: Produits utilisés lors de la PAACL*.*

	ε-caprolactame	**Bruggolen C10**	**Bruggolen C20**
Abréviation	CL	C10	C20
Température de fusion	68°C	60°C	60°C
Composition et formule		17-19%  81-83% 	17%  83% 
Température d'ébullition (1bar)	270°C	270°C	270°C
Masse volumique à 20°C (kg.m^3)	1020	500	800

Le tableau 2.2 présente la formule chimique ainsi que les différentes propriétés du styrène et du 2,2′-azobis (2-méthylbutyronitrile) qui sont respectivement le monomère et l'amorceur utilisés lors de la polymérisation radicalaire du styrène.

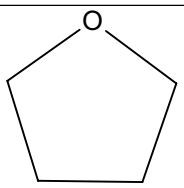
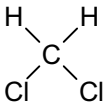
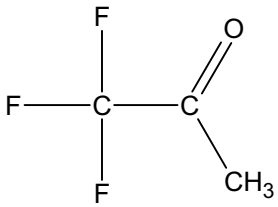
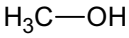
* Les compositions sont exprimées en pourcentages massiques.

Tableau 2.2 *: Produits utilisés lors de la polymérisation radicalaire du styrène.*

	Styrène	**2,2′-azobis (2-méthylbutyronitrile)**
Abréviation	St	AMBN
Température de fusion	-31°C	50°C
Composition et formule		
Température d'ébullition (1bar)	145°C	-
Masse volumique à 20°C (kg.m^3)	900	1100

Le tableau 2.3. présente la formule chimique ainsi que les différentes propriétés des produits utilisés lors de la détermination des masses molaires par GPC et des taux de conversion.

Tableau 2.3 *: Produits utilisés lors de la détermination des masses molaires et des taux de conversion.*

	Tetrahydrofurane	**Dichlorométhane**	**Acide trifluoro-acetique**	**Méthanol**
Abréviation	THF	DC	TFAA	Me
Température de fusion	-108°C	-97°C	-15.4°C	-97.7°C
Composition et formule				
Température d'ébullition (1bar)	67°C	40°C	72.4°C	64.7°C
Masse volumique à 20°C (kg.m^3)	890	1325	1535	796

Les NTC utilisés lors de la fabrication des NC sont des MWNT produits par CVD. Ils ont un diamètre compris entre 10 et 20nm une longueur variant de 0.5 à 1000µm. Ces MWNT ont été gentiment fournis par l'Université de Tsinghua en Chine. La figure 1.10.b montre deux images de ces MWNT sans autre traitements prises au MEB et au MET. Les points noirs que l'on peut voir sur les images MET sont des particules d'alumine et de fer qui ont été utilisées comme catalyseurs de lors de la croissance des nanotubes.

3 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame par calorimètrie différentielle

Les cinétiques de la PAACL en présence de NTC ont été suivies par calorimétrie différentielle et par rhéologie. La première méthode consiste à mesurer le flux de chaleur relâché par la réaction au cours du temps. En effet, la PAACL consiste en une série de réactions qui sont globalement exothermiques. En suivant la quantité de chaleur dégagée au cours du temps, avec l'hypothèse que cette dernière est proportionnelle au taux de conversion, on peut alors estimer l'avancement de la réaction en fonction du temps.

La deuxième méthode utilisée pour le suivi cinétique de la PAACL est la rhéologie. Cette méthode se base sur le fait que la viscosité du milieu augmente au fur et à mesure de la réaction du fait de l'allongement des chaînes macromoléculaires.

Avant de pouvoir suivre la PAACL par DSC ou rhéologie, une première étape consiste à préparer le mélange réactionnel. Les différentes étapes sont illustrées dans le diagramme suivant.

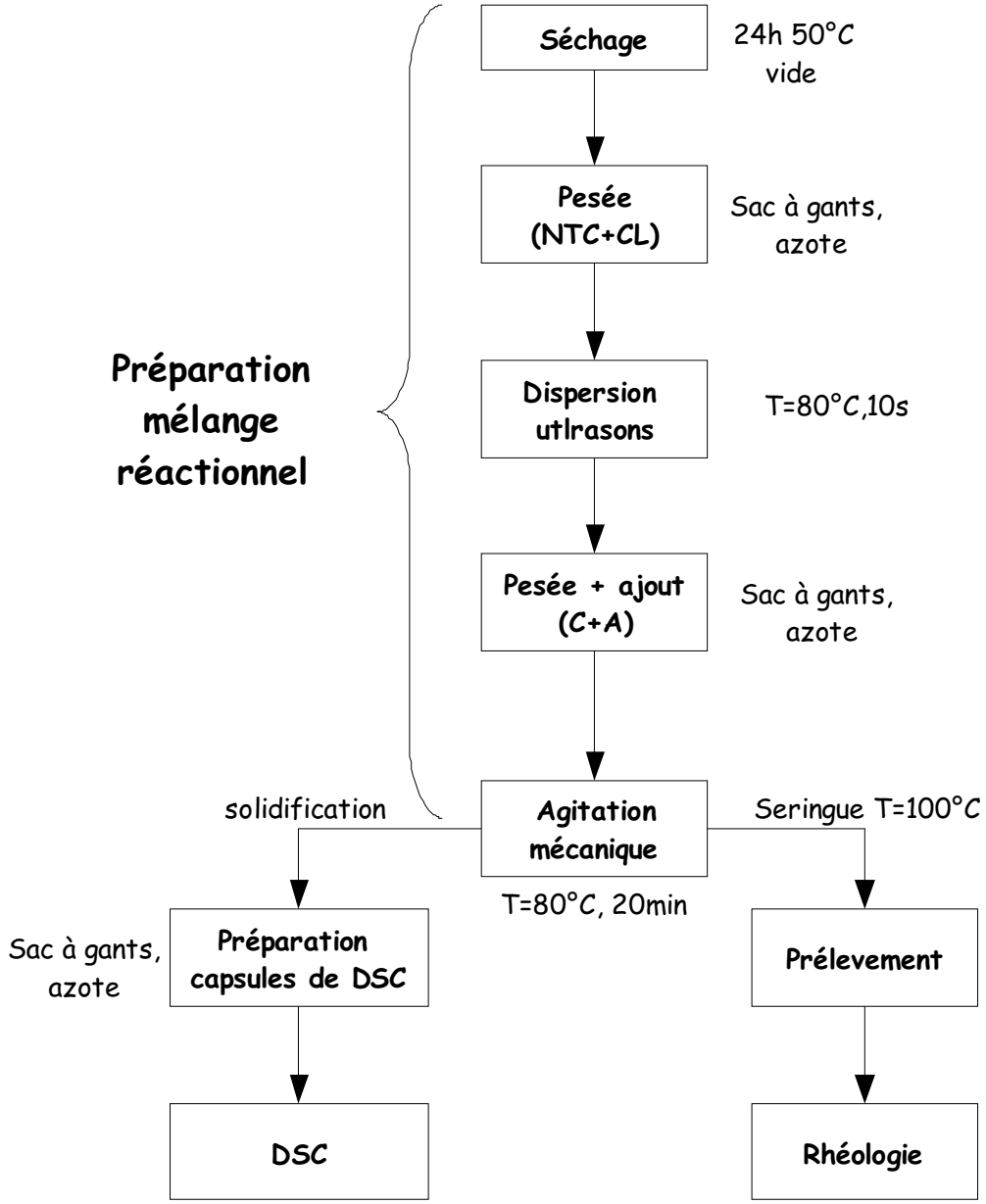


Figure 2.1 *Différentes étapes du procédé de polymérisation in situ du CL en présence de NTC.*

3.1 Préparation du mélange réactionnel

Cette étape est nécessaire afin d'obtenir un milieu réactionnel homogène. Dans un premier temps, les NTC sont dispersés dans le monomère liquide à l'aide d'une sonde à ultrasons. Dans un second temps, l'activateur et le catalyseur sont ajoutés au milieu réactionnel et ce dernier est homogénéisé par agitation mécanique.

3.1.1 Séchage et utilisation du sac à gants

La polymérisation anionique des lactames est très sensible à l'humidité du fait de la forte réactivité du catalyseur avec l'eau. Pour cette raison, le monomère, l'activateur et le catalyseur sont séchés pendant 24h dans une étuve sous vide à 50°C. Le transport et la conservation jusqu'à utilisation s'effectuent dans un dessiccateur sous vide.

Pour la même raison, toutes les pesées sont effectuées dans un sac à gants sous atmosphère d'azote. L'utilisation du sac à gants est indispensable surtout lors de la préparation des capsules de DSC. L'effet de l'humidité est d'autant plus important du fait que les capsules contiennent très peu de matière (autour de 10 mg). Tous les essais de polymérisation effectués dans des capsules scellées à l'air libre se sont soldés par des échecs.

3.1.2 Pesée et contrôle de la température

Toutes les pesées sont réalisées sur une balance de précision du type Mettler AE 240. Les NTC, CL, C10 et C20 sont introduits dans un pilulier en verre d'un volume de 50cm^3 fermé par bouchon étanche. Ce dernier est alors introduit dans un bain d'huile thermostaté à 80°C afin d'obtenir une phase liquide nécessaire à l'homogénéisation du milieu. L'agitation mécanique se fait à l'aide d'un barreau aimanté à 300tr/min.

3.1.3 Dispersion des nanotubes de carbone à l'aide d'ultrasons [81]

3.1.3.1 Introduction

Les ultrasons caractérisent tout son dont la fréquence est supérieure à la gamme de fréquences audible par l'homme. Cette dernière se situe entre 16Hz et 18kHz. Au delà, on peut grossièrement diviser les ultrasons en deux familles. Dans la première, appelée aussi région de puissance « power region », et se situant entre 20kHz et 40kHz, les ultrasons permettent d'obtenir une énergie acoustique suffisamment élevée afin de donner naissance au phénomène de cavitation.

La deuxième région, se trouve plutôt aux hautes fréquences, supérieures à 5MHz et est utilisée dans le domaine médical ainsi que pour les contrôles industriels non destructifs.

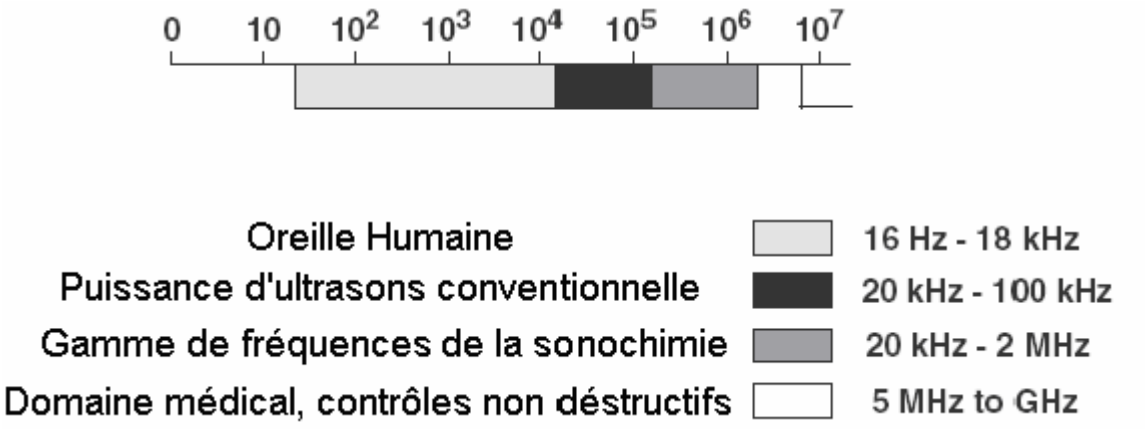


Figure 2.2 *: Domaines d'application des ultrasons [81].*

3.1.3.2 Principe des ultrasons

Les ondes sonores se transmettent par vibration dans toute substance solide, liquide ou gaz ayant des propriétés élastiques. Dans les liquides et les gaz, les ultrasons produisent tour à tour des cycles de compression et d'expansion qui rapprochent les molécules les unes des autres dans un cas et les éloignent dans l'autre. Si l'intensité des ultrasons est suffisamment importante, l'extension peut donner naissance au phénomène de cavitation. Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation drastique et localisée de la température et de la pression pouvant atteindre 5000°C et 2000atm. La taille des bulles est, cependant, relativement petite par rapport au volume total et la chaleur produite est rapidement dissipée sans changer les conditions environnantes (pour des durées relativement courtes).

Lorsqu'elles entrent en contact avec une surface solide, les bulles explosent et entraînent le liquide qui entre alors en collision avec la surface du solide avec des vitesses pouvant atteindre dans certains cas 400 km/h. C'est ce phénomène qui est à l'origine de la bonne distribution des NTC et de la dislocation des agrégats.

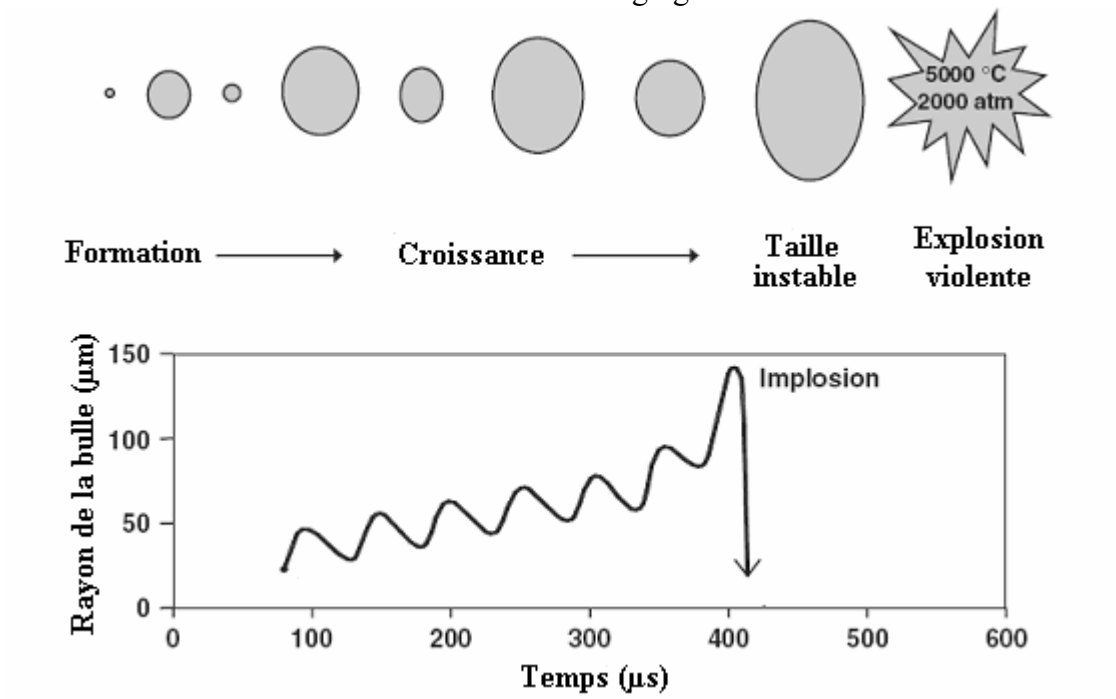


Figure 2.3 *: Deux manières de représenter la formation et la cavitation des bulles [81].*

3.1.3.3 Dispositif expérimental

La génération des ultrasons se fait par un appareil muni d'une sonde à ultrasons de type Hielsher UPS200U. Contrairement aux bains à ultrasons, ce type d'appareil permet d'assurer une énergie acoustique constante en fonction du temps et uniformément repartie. La sonde est directement introduite dans le milieu réactionnel et émet des ultrasons à une fréquence de 24kHz avec une puissance allant de 40 à 200W.

3.2 Suivi de la polymérisation par calorimétrie différentielle

Le terme calorimétrie désigne toute méthode permettant de mesurer des transferts thermiques. Les appareils permettant ces mesures sont appelés calorimètres. Il existe trois principales méthodes calorimétriques : l'analyse calorimétrique isotherme, l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse calorimétrique différentielle (DSC).

3.2.1 Calorimétrie isotherme

Les calorimètres isothermes ont été les premiers calorimètres développés. Le premier calorimètre a été fabriqué en 1780 par Lavoisier et Laplace et son principe de fonctionnement se fonde sur la pesée de la glace fondue [82]. Depuis cette date, d'autres calorimètres isothermes ont été inventés, cependant ils sont tous constitués des mêmes éléments décrits dans la figure 2.4.b. :

- Une cellule contenant les réactifs et un système de repérage de sa température, caractérisés par une capacité thermique C et une température T_C. Fréquemment, un dispositif de chauffage interne est ajouté : une puissance W peut être apportée.
- Une enceinte dont la température T_A est contrôlée par un bain thermostaté, un four…
- Des liaisons mécaniques nécessaires pour maintenir la cellule dans l'enceinte. Avec le gaz entourant l'enceinte, ils se comportent comme des conducteurs thermiques ayant une résistance équivalente R_{eq}.
- Un dispositif d'étalonnage, permettant d'envoyer une puissance connue pendant un temps connu.

a



b

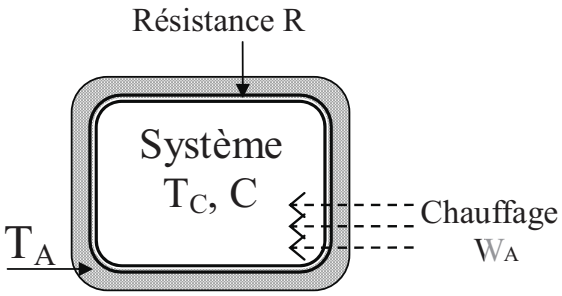


Figure 2.4 *: a. Calorimètre original de Lavoisier mis au point en 1780 [82] ; b. Schéma général d'un calorimètre.*

3.2.2 Analyse thermique différentielle

En 1889, Roberts-Austen fut à l'origine du premier calorimètre différentiel. Il plaça deux thermocouples, l'un sur l'échantillon à tester et le deuxième sur un échantillon de référence (inerte) le tout dans un même four. En observant la différence de température entres les deux thermocouples il a pu suivre avec précision une réaction dans l'échantillon à tester. L'intérêt d'un montage différentiel est d'éliminer de la mesure ce qui est dû à l'appareillage, et de ne conserver que ce qui revient à la capacité calorifique apparente de l'échantillon. Ceci est d'autant plus important quand la température imposée est une fonction du temps.

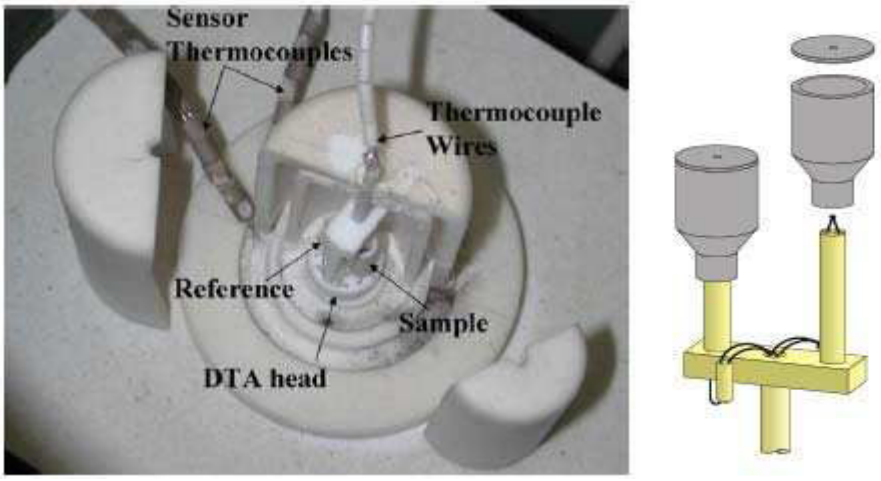


Figure 2.5 *: Description d'un dispositif d'ATD.*

3.2.3 Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

3.2.3.1 Principes

L'abréviation DSC provient de "Differential Scanning Calorimetry" qui est le nom original du premier appareil moderne d'analyse calorimétrique différentielle commercialisé par la société Perkin Elmer. Contrairement à l'ATD, qui caractérise un effet thermique par la température à laquelle il se produit, la DSC procède par la détermination de la quantité de chaleur associée.

Les DSC font partie de la famille des microcalorimètres pour lesquels la masse de l'échantillon est de l'ordre de la dizaine de milligrammes. Cette miniaturisation a permis de limiter l'influence de l'environnement sur la mesure, augmentant ainsi la précision de ces dernières par rapport aux ATD classiques.

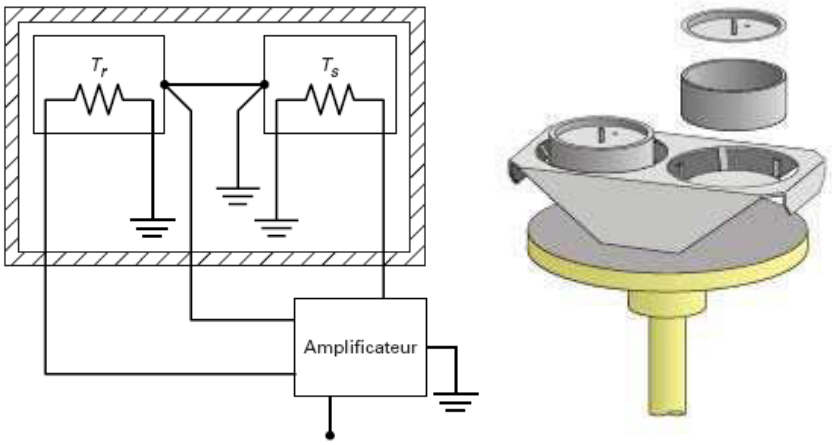


Figure 2.6 *: Description d'un dispositif DSC.*

Comme dans le cas des ATD, les appareils de DSC sont constitués de deux dispositifs calorimétriques identiques. Le premier reçoit le produit à analyser, tandis que le deuxième fait office de référence et reçoit dans certains cas un matériau neutre qui reste inchangé sur la gamme de températures étudiée. Les deux dispositifs sont placés dans le même environnement thermique et physicochimique : température, pression, gaz vecteur, liaison thermiques avec l'extérieur identiques. Le montage différentiel, ainsi conçu, permet d'éliminer de la mesure ce qui est du à l'appareillage et de garder que les effets dus à l'échantillon.

Selon les modes de mesure de la puissance ou de la quantité de chaleur, on peut classer les DSC dans différentes catégories comme le montre le tableau 2.4.

Tableau 2.4 *: Différents types de DSC et leur principes de fonctionnement [83].*

Type de DSC	Principe de fonctionnement
Compensation de puissance	Deux micro-fours placés dans le même environnement isotherme. Le signal calorimétrique enregistré est la différence entre les puissances électriques W_1 et W_2 apportées à chacun de ces fours.
Flux de chaleur	L'échantillon en cours d'étude et le matériau de référence, enfermés dans des creusets métalliques, sont contenus dans un four unique. Le principe de fonctionnement est similaire à celui d'un calorimètre différentiel. En mesurant la différence de température de chaque creuset ainsi que celle du four, on peut déterminer, par proportionnalité, la différence de puissance échangée entre chaque creuset et le four.
Adiabatique	Les échanges de chaleur des nacelles avec l'extérieur sont supprimés. En principe, la puissance apportée est donc l'image exacte de l'effet thermique.
Sous pression ou à haute température	Les cellules sont généralement étanches et peuvent résister à hautes températures jusque 1600°C et 100 bars.

3.2.3.2 Applications de la DSC.

L'étude des transferts thermiques permet d'obtenir beaucoup d'informations sur la nature et les propriétés des systèmes proches de l'équilibre thermodynamique. Plusieurs propriétés peuvent donc être mesurées grâce à la DSC :

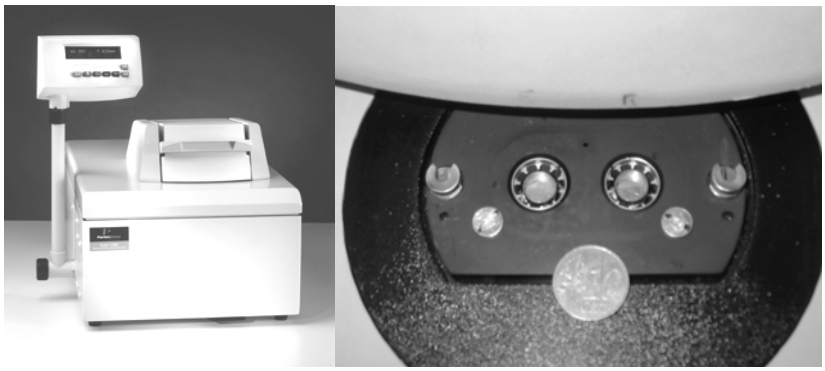
- Capacité thermique (vraie ou apparente) : mesure de la puissance nécessaire à la montée en température de l'échantillon
- Transitions : fusion, sublimation, condensation, changements de structure cristalline, transition vitreuse pour les polymères
- Mesure de la conductibilité thermique d'un matériau : celui-ci est intercalé dans un creuset entre la paroi du système de chauffe et un produit dont le point de fusion T_f est connu et permettra de déterminer le gradient thermique dans le matériau au moment de la fusion.

Les méthodes calorimétriques permettent également le suivi de systèmes hors équilibre, comme les réaction chimiques. Ces dernières étant soit exothermiques soit endothermiques, des études cinétiques peuvent être entreprises grâce à l'utilisation de DSC.
Classiquement, une étude cinétique consiste à mettre en œuvre la réaction étudiée dans différentes conditions opératoires (mode opératoire isotherme ou anisotherme), avant de croiser les résultats obtenus pour déterminer les constantes d'Arrhénius et/ou plus généralement les lois cinétiques.

La contrainte qui sera le plus fréquemment rencontrée est la difficulté à mettre en œuvre dans des volumes très réduits des réactions hétérogènes (emploi de catalyseur, réactions gaz-liquide…).

3.2.4 Dispositif expérimental

L'appareil de mesure employé est un microcalorimètre à compensation de puissance, commercialisé par Perkin-Elmer® sous le modèle Pyris 1 DSC. L'échantillon et la cellule de référence sont placés dans deux fours distincts, le plus identiques possible. Un programme de température est fixé par l'utilisateur via le logiciel d'acquisition fourni avec l'appareil. Afin que la température de chacun des fours suive cette consigne, une certaine puissance thermique est apportée ou évacuée et sa valeur dépend des phénomènes thermiques provoqués. Ces puissances sont mesurées par des fluxmètres (constitués par des assemblages de thermocouples) et c'est la différence de ces deux valeurs qui constitue la réponse du calorimètre.

a  b

Photographie 2.1 *: Appareil DSC Pyris 1 : a. Vue d'ensemble ; b. Taille des cellules comparées à une pièce de 10centimes d'euros*

Les fours de platine permettent d'atteindre des vitesses de chauffe de l'ordre de 350°C/min. La source froide nécessaire à l'évacuation rapide de la chaleur produite lors des phénomènes exothermiques est constituée par une réserve de glace et le refroidissement se fait par contact continu. De l'azote, via un balayage continu et à débit constant de l'environnement des cellules de mesure, joue le rôle de gaz de purge. Les échantillons sont placés dans des capsules étanches en aluminium d'un volume de 50µL.

La température est mesurée avec une précision théorique de 0.01K, et tant que la taille de l'échantillon n'excède pas quelques milligrammes la précision sur le flux thermique différentiel est de 10 µW.

3.2.5 Etude de la cinétique de la PAACL par DSC : mode opératoire

L'étude cinétique de la PAACL par DSC a été effectuée en régime isotherme. Pour des raisons qui seront expliquées dans le chapitre 3, le mode opératoire est le suivant :

1. Introduction de la capsule contenant les réactifs dans l'appareil et maintien à 40°C pendant 1 minute.
2. Montée en température de 40°C jusqu'à la température de consigne (180°C ou 220°C) à 350°C/min.
3. Maintien isotherme de la température de consigne pendant une durée t.

Ces différentes étapes sont illustrées dans la figure 2.7.

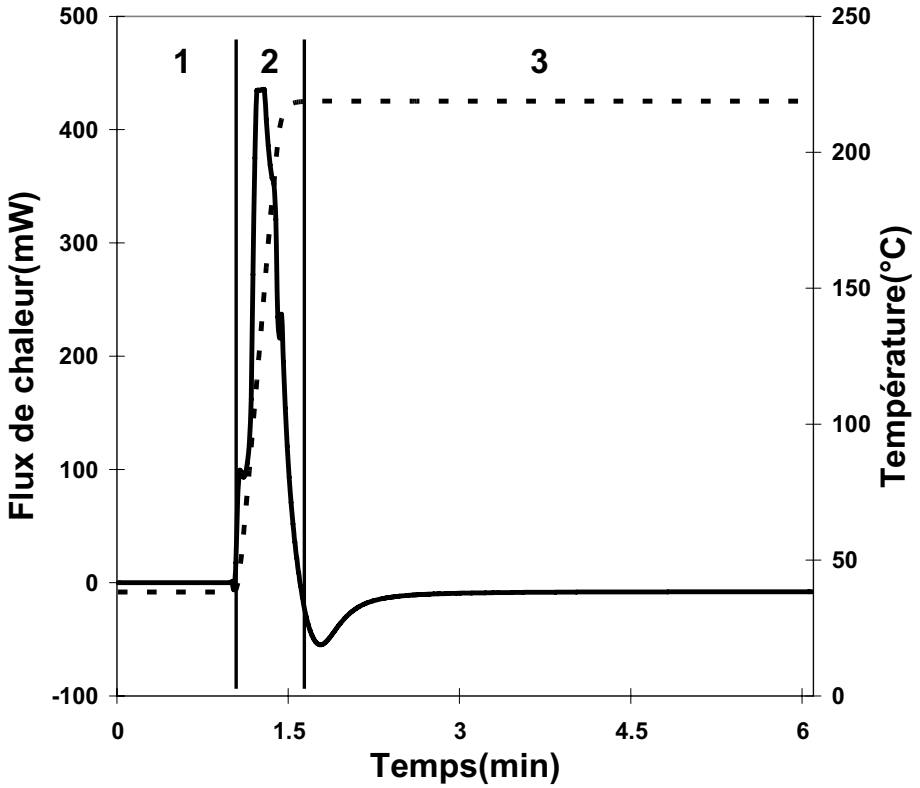


Figure 2.7 *: Evolution du flux de chaleur (▬▬) et de la température (▬ ▬ ▬) pendant le premier maintien en température (1), la montée en température (2) et le deuxième maintien en température (3).*

4 Suivi de la cinétique de polymérisation de l'ε-caprolactame et détermination des seuils de percolation par rhéologie

4.1 Introduction

Le rhéomètre permet de déterminer directement la viscosité, ainsi que les autres paramètres rhéologiques, grâce à la mesure du couple produit par une déformation (rotation) imposée pour des géométries bien précises (ex : plateaux parallèles, cône-plan, Couette…). Pour les essais de suivi cinétique par rhéologie, un dispositif de type Couette, a été spécialement conçu pour un rhéomètre de type ARES-RDA3 de chez Rheometrics®. Afin d'obtenir des résultats fiables, ce dispositif a été calibré.

4.2 Dispositif expérimental

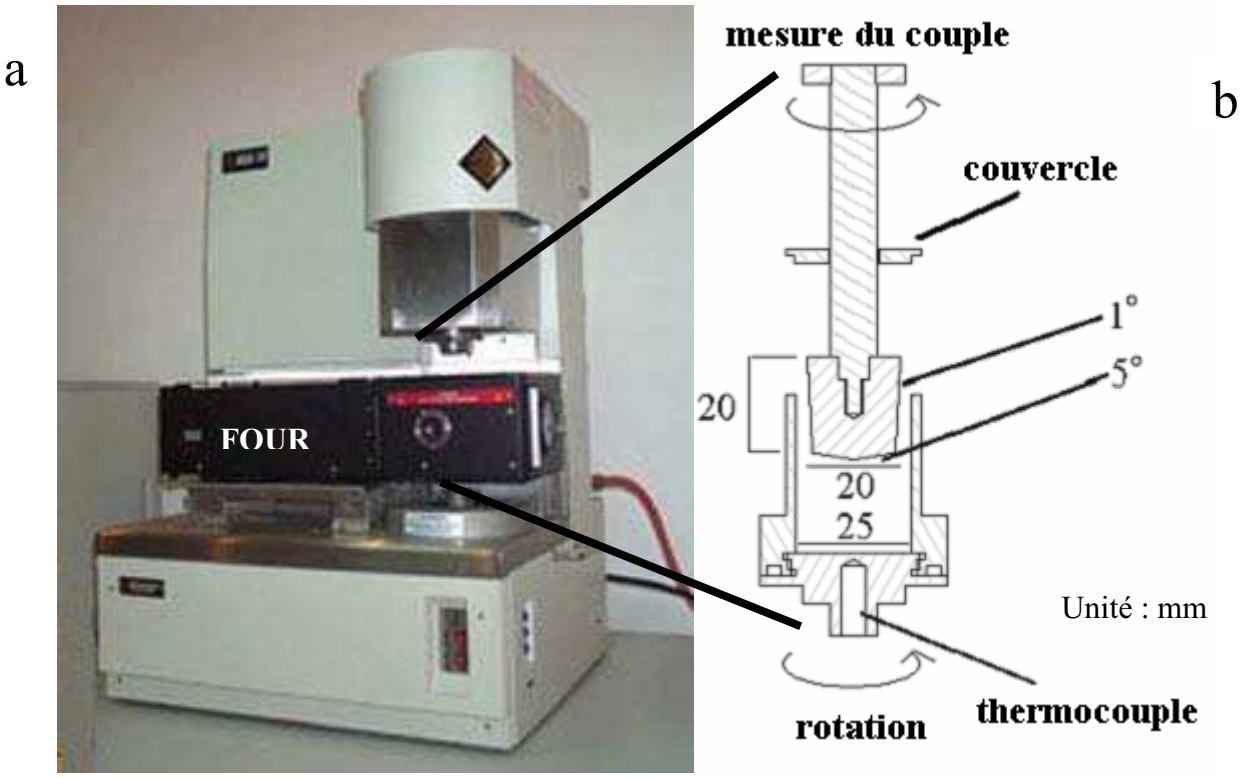


Figure 2.8 *: Dispositif expérimental : a. Rhéomètre utilisé ; b. Schéma du réacteur Couette utilisé.*

Le dispositif a été conçu de manière à ce qu'il se rapproche le plus possible d'un Couette parfait comme le montre la figure 2.8.b. La cuve doit être étanche afin d'éviter des pertes de la solution initiale contenant le monomère, le catalyseur, l'activateur et les NTC.

L'extrémité du cylindre a été transformée en un léger cône d'angle 5° afin d'éviter l'emprisonnement de bulles d'air dans la solution au moment de son introduction dans la cuve. Le cylindre a été transformé, en un cône tronqué d'angle 1°, ceci afin de faciliter le démoulage en fin de réaction. Enfin, toutes les surfaces en contact avec le produit ont été polies afin de faciliter le démoulage et d'éviter le plus possible la formation de bulles sur les micro-asperités.

Après polymérisation, on doit pouvoir retirer le produit final. Pour ce faire, le fond du dispositif est amovible. Une cavité a été percée au centre de la cuve, afin de laisser passer le thermocouple central du rhéomètre. Finalement, un couvercle permet d'isoler le plus possible le milieu réactionnel de l'environnement (gaz chauffant).

4.3 Calibration du dispositif : Analogie Couette [84]

Le dispositif expérimental se rapproche certes d'un Couette mais ne peut être considéré comme un Couette parfait. En effet, outre le fait que le cylindre central n'a pas une forme cylindrique parfaite, on ne peut négliger tous les effets de bords qui existent dans le dispositif expérimental mais qui ne sont pas pris en compte pour un Couette parfait. On utilise donc l'analogie Couette afin d'obtenir des valeurs cohérentes de viscosité.

L'analogie Couette repose sur le fait que la « signature rhéologique » d'un produit (couple/vitesse) obtenue dans un système avec une géométrie quelconque, est similaire à celle donnée par le même produit dans un système avec une géométrie conventionnelle (ex : Couette).

Ainsi, un mélangeur composé d'une cuve (de rayon R_e) et d'un agitateur quelconque (ex : hélicoïdal), a une réponse (couple/vitesse pour un produit donnée) identique à celle donnée par un Couette parfait de même rayon extérieur R_e et de rayon interne R_i à déterminer. Afin de déterminer le rayon interne équivalent R_i, il suffit de mesurer le couple (Γ) en fonction la vitesse de cisaillement (Ω) pour un fluide obéissant à une loi en puissance :

$$\tau = k_e \dot{\gamma}^{n_e} \; ; \; \eta = k_e \dot{\gamma}^{n_e - 1} \tag{2.1}$$

En résolvant les équations hydrodynamiques pour un Couette, on obtient :

$$\tau(r) = \frac{\Gamma}{2\pi L r^2} \qquad \dot{\gamma}(r, n_e) = (2/n_e)\frac{\Omega \left(R_e/r\right)^{2/n_e}}{\left(R_e/R_i\right)^{2/n_e} - 1} \tag{2.2}$$

Le couple étant mesuré en $r = R_i$, on obtient alors la relation suivante :

$$\Gamma = 2\pi L r^2 \tau = 2\pi L R_i^2 k \dot{\gamma}^{n_e} = 2\pi L R_i^2 k_e \left(\frac{2\Omega (R_e/R_i)^{2/n_e}}{n_e[(R_e/R_i)^{2/n_e} - 1]} \right)^{n_e} \tag{2.3}$$

Ce qui donne finalement le rayon interne équivalent :

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{2\Omega}{n_e} \left(\frac{2\pi L R_e^2 k_e}{\Gamma} \right)^{1/n_e} \right]^{n_e/2}} \tag{2.4}$$

4.3.1 Calibration

La calibration consiste à déterminer les deux facteurs suivants caractéristiques de la géométrie utilisée :

$$\left\langle \dot{\gamma} \right\rangle = K_{\dot{\gamma}} \Omega \qquad \left\langle \tau \right\rangle = K_\tau \Gamma \tag{2.5}$$

Ces deux facteurs nous permettront alors de déterminer le rayon interne équivalent R_i.

Grâce aux équations (2.2) on obtient :

$$K_\tau(r) = \frac{\tau}{\Gamma} = \frac{1}{2\pi L r^2} \; ; \; K_{\dot\gamma}(r,n_e) = \frac{\dot\gamma}{\Omega} = (2/n_e)\frac{\left(R_e/r\right)^{2/n_e}}{\left(R_e/R_i\right)^{2/n_e}-1} \qquad (2.6)$$

4.3.2 Effet du fluide utilisé pour la calibration

Ait-Kadi et al [84] ont appliqué l'analogie Couette à un malaxeur composé de deux chambres de mélange. D'après eux, le rayon interne équivalent varie très peu avec l'indice de pseudo plasticité.

En ce qui concerne de larges gaps, ils ont montré qu'il existe une très petite région x ($x=(R_i+R_e)/r$) du gap dans laquelle $K_{\dot\gamma}$ est indépendant de l'indice d'écoulement. Cette région peut être déterminée soit graphiquement, soit par calcul pour deux indices de pseudo plasticité différents. Pour une position optimale x* on a $K_{\dot\gamma}(n_e)=K_{\dot\gamma}(n_e')$ ce qui nous donne :

$$r^* = \left[\frac{n_e'}{n_e}\frac{(R_e/R_i)^{2/n_e'}-1}{(R_e/R_i)^{2/n_e}-1}R_e^{(2/n-2/n')}\right]^{1/(2/n-2/n')} \qquad (2.7)$$

Afin d'obtenir des bonnes valeurs de calibration, il suffit donc de faire les calculs en r* quelque soit le fluide utilisé pour la calibration.

4.3.3 Partie expérimentale

Afin de calibrer le nouveau dispositif nous avons utilisé une huile silicone se comportant comme un fluide Newtonien de viscosité 79 Pa.s. à 50°C. Le dispositif à été calibré de façon à ce qu'il y ait 3 mm de gap entre le cylindre et la cuve (au fond), et que le cylindre soit plongé au ¾ seulement dans le fluide comme le montre la figure 2.9.

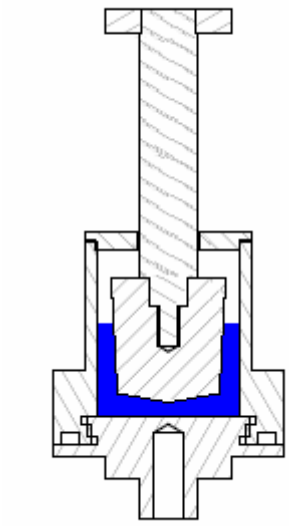


Figure 2.9 *: Représentation du taux de remplissage du réacteur.*

La calibration consiste à enregistrer le couple pour différentes vitesses de rotation de la cuve en régime permanent. En appliquant la relation 2.4, on a ainsi pu déterminer le rayon équivalent : R_i = 10.33mm soit légèrement supérieur au rayon réel du dispositif (10mm).

Par la suite, une gomme silicone a été utilisée afin de vérifier l'exactitude de la calibration. On a comparé la réponse de cette dernière dans des plateaux parallèles avec celle donnée dans notre dispositif considéré comme un Couette parfait de dimensions R_e=12.5 mm, R_i=10.33 mm et L = 15 mm.

La figure 2.10 montre le comportement de la gomme silicone déterminé dans le dispositif Couette ou dans une géométrie à plateaux parallèles. Comme on peut le remarquer, même si on observe quelques écarts à haute fréquences, le comportement observé est le même pour le plateaux parallèles et pour le dispositif couette calibré.

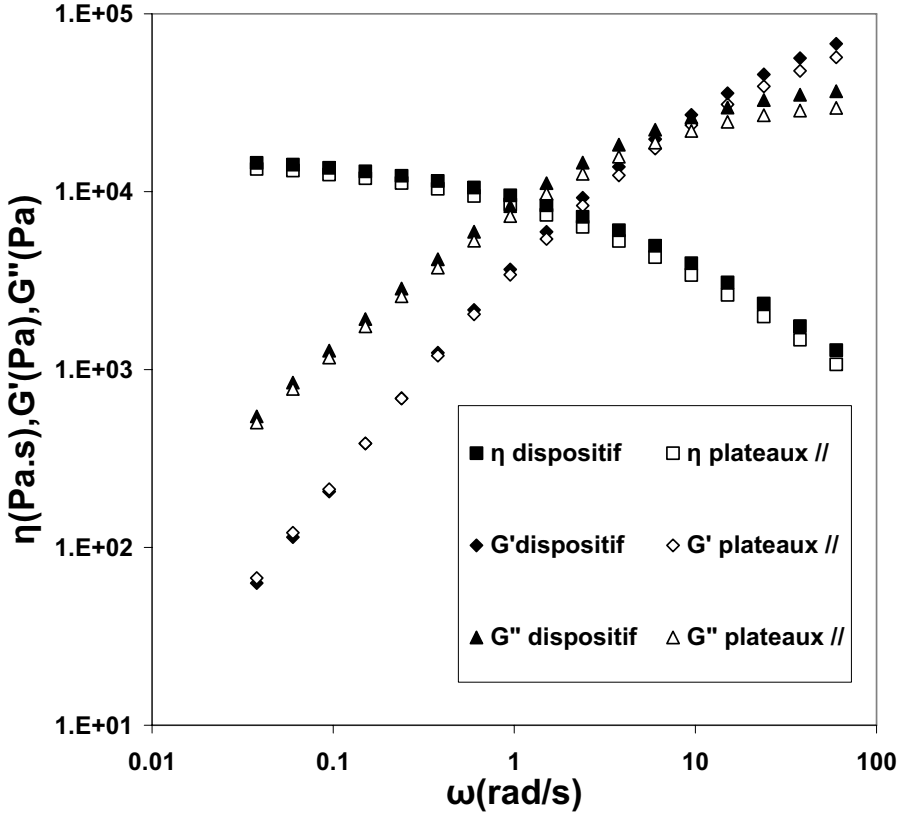


***Figure 2.10** : Réponse rhéologique d'une gomme silicone dans le dispositif Couette et dans un dispositif de plateaux parallèles à déformation constante de 2%.*

4.4 Suivi de la polymérisation par rhéologie : mode opératoire

Le dispositif Couette est placé dans le rhéomètre et porté à la température de polymérisation. Une fois cette température atteinte, le flux de gaz est basculé de l'air vers l'azote.

Le système CL/C10/C20/MWNT est injecté dans la cuve du Couette grâce à une seringue en verre, séchée et chauffée à 100°C. Le rhéomètre est programmé en mode oscillatoire pour imposer une déformation constante (2%) à une fréquence donnée (5rad.s^{-1}). La viscosité ainsi que les autres paramètres rhéologiques sont mesurés toutes les secondes.

4.5 Détermination des seuils de percolation rhéologique : mode opératoire

4.5.1 Nanocomposites à matrice polyamide 6

Les seuils de percolation sont déterminés dans le domaine viscoélastique linéaire dans le dispositif Couette. Après la polymérisation, les échantillons sont sortis du couette et plongés dans de l'azote liquide. La partie supérieure de la coupelle ainsi obtenue est découpée et séchée 1 nuit à 80°C sous vide, avant d'être à nouveau réintroduite dans le dispositif couette (calibré à nouveau pour les mesures de percolation rhéologique).

4.5.2 Nanocomposites à matrice polystyrène

Le seuil de percolation rhéologique sur les échantillons à matrice PS est déterminé de deux manières différentes :

1. Dans le dispositif Couette
   Les NC sont concassés en petits granulés, pesés, puis introduits dans le dispositif Couette qui est préalablement chauffé jusqu'à la température de consigne.
2. Plateaux parallèles
   Les NC sont concassés en petits granulés, placés dans un moule et pressés à 180°C avec une pression de 25Mpa pendant 1 minute afin d'obtenir des pastilles de 1mm d'épaisseur et 20mm de diamètre. Ces dernières sont ensuite placées entre les deux plateaux parallèles.

Les essais rhéologiques en fonctionnement oscillatoire sont faits en régime viscoélastique linéaire à une déformation de 10% et un balayage en fréquence de 10 $rad.s^{-1}$ à $0.01rad.s^{-1}$.

Les essais de relaxation ont été effectués dans le dispositif Couette avec une déformation instantanée de 10%.

5 Préparation des nanocomposites à matrice polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone

La préparation de NC à matrice PS et à renforts de NTC a été faite par le même procédé de polymérisation *in situ* que pour le PA6. Ce procédé a été néanmoins adapté à la polymérisation radicalaire du styrène. Afin de limiter la décomposition trop rapide de l'amorceur, plusieurs étapes isothermes ont été mises en place comme le montre la figure 2.11.

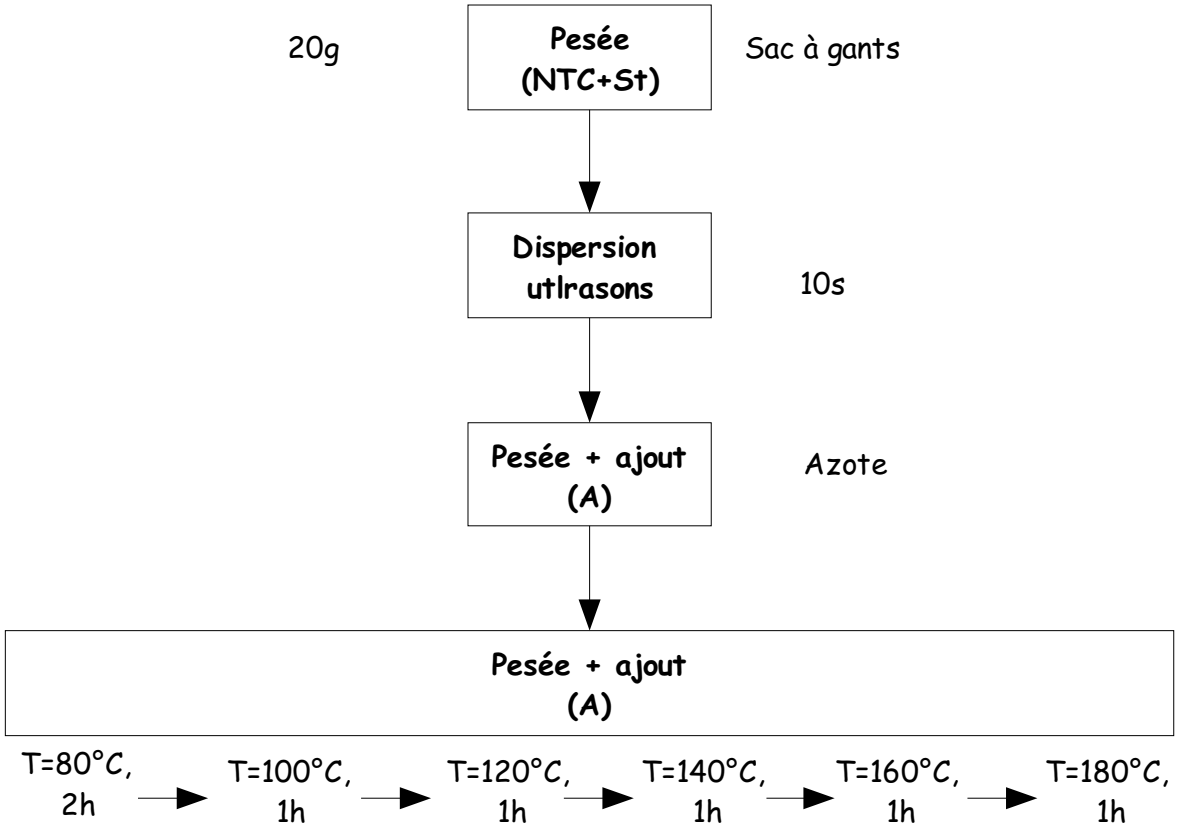


Figure 2.11 *: Différentes étapes du procédé de polymérisation in situ du styrène en présence de NTC.*

6 Techniques de caractérisation

6.1 Microscopie électronique

6.1.1 Principe de fonctionnement

Dans les microscopes électroniques les matériaux sont observés à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces derniers sont déviés ou absorbés par le matériau qui se retrouve alors dans un état excité. Le passage de l'état excité à l'état normal se fait par émission de nouveaux électrons ou de photons avec différentes longueurs d'ondes qui sont captés par des détecteurs afin de fournir des informations sur le matériau analysé.

Comme le montre la figure 2.12, on peut classer les microscopes électroniques en deux familles selon que le faisceau d'électrons incident traverse ou pas le matériau à analyser. Dans le premier cas on parle de microscope électronique à transmission (MET) et dans le deuxième de microscope électronique à balayage (MEB).

Outre leur principe de fonctionnement, la différence entre ces deux microscopes réside dans leur pouvoir séparateur qui est d'environ 10nm pour le MEB et 0.2nm pour le MET.

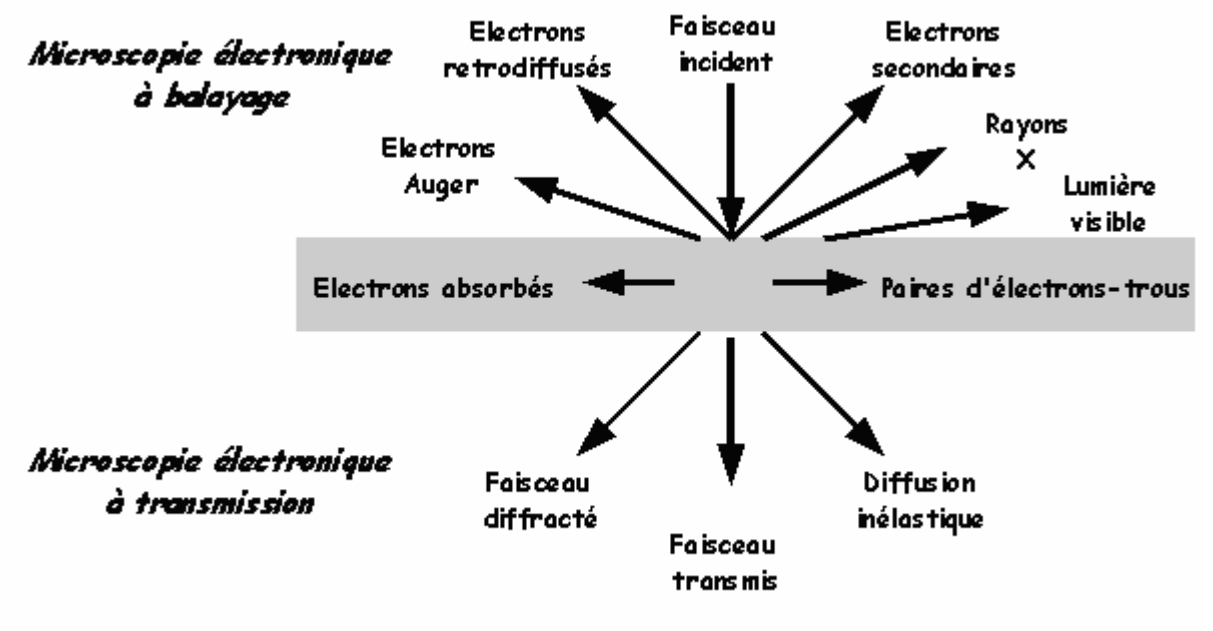


***Figure 2.12** : Principe de fonctionnement des microscopes électroniques*

6.1.2 Appareils utilisés et préparation des échantillons

6.1.2.1 MEB

Les images MEB ont été prises avec un microscope de type Jeol modèle JSM-330A. Les NTC sont déposés tels quels sur un support et fixés à ce dernier avec du scotch double face.

6.1.2.2 MET

Les images MET ont été prises avec une microscope de type Philips modèle 200 CX avec une tension d'opération de 200kV. Pour l'observation, les NTC ont été dispersés dans de l'éthanol avec un bain ultrasons de faible puissance pendant quelques minutes puis déposés sur un grille en cuivre.

6.2 Mesures des masses molaires

Les masses molaires ainsi que l'indice de polydispersité ont été mesurés par chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Le PA6 est insoluble dans la plupart des solvants utilisés par la GPC. Une méthode permettant de rendre le PA6 soluble dans du THF a été utilisée afin de pouvoir déterminer les masses molaires dans une GPC dont l'éluant est le THF.

6.2.1 Chromatographie d'exclusion stérique ou perméation de gel (GPC)

La chromatographie par perméation de gel est une méthode chromatographique qui sépare les particules selon leur volume hydrodynamique. Les chromatographes à perméation de gel sont composés d'une pompe, d'une colonne chromatographique et d'un ou plusieurs détecteurs en sortie de colonne. La pompe permet de faire entrer dans la colonne chromatographique l'éluant (solvant dans lequel est dissout el polymère) avec un débit constant. La colonne chromatographique permet de fractionner les macromolécules selon leur taille. Généralement on dispose de trois détecteurs le premier étant un réfractomètre différentiel qui permet d'obtenir des informations sur la concentration en macromolécules. Bien souvent on place en série un appareil de type MALLS (Multi Angle Laser Light Scattering) qui permet d'obtenir directement des informations sur la masse molaire. Enfin, un détecteur visocosimètrique permet d'effectuer un étalonnage dit universel et de s'affranchir ainsi de l'utilisation d'un seul et même solvant.

6.2.2 Méthode de solubilisation du polyamide 6 dans le THF

Cette méthode élaborée par Schuttenberg et Schulz [85] repose sur la réaction de N-trifluoroacteylation du polyamide. Comme le montre la figure 2.13., les atomes d'hydrogène des fonctions amide, réagissent avec l'anhydride trifluoroacetique en présence de dichlorométhane. Le polyamide « trifluoroacetylé », PA-TFAA ainsi formé devient soluble dans le THF à température ambiante.

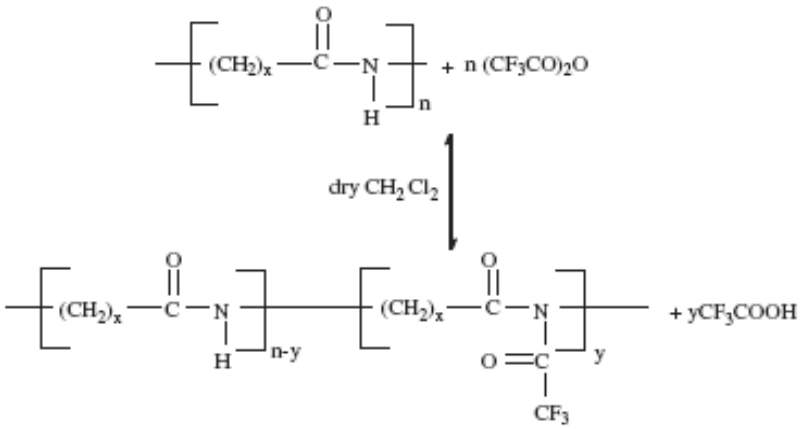


Figure 2.13 *: Trifluoroacetylation des polyamides*

6.2.3 Mode opératoire [62]

Environ 0.1g de PA6 ou de NC ont été introduits dans 5 mL de TFAA et 10mL de DC, le tout dans un récipient en verre de 50mL. La réaction s'est déroulée sous atmosphère d'azote jusque complète dissolution du PA6 ou NC (environ 24h).

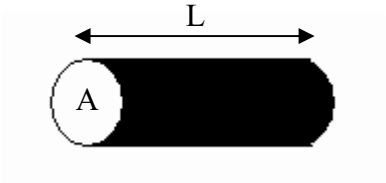
Le solvant est ensuite extrait par roto-évaporation à 35°C. Le solide ainsi obtenu est séché sous vide à 50°C pendant 3h avant solubilisation dans le THF.

6.2.4 Appareil et méthodes de mesure

Les mesures de GPC ont été réalisées sur un appareil de la marque Waters modèle 1525/2414 équipé d'un réfractomètre UV préalablement étalonné avec des étalons de polystyrène.

6.3 Méthodes de mesure de conductivité électrique

6.3.1 Principes



Typiquement, la conductivité électrique d'un matériau peut être exprimée de la manière suivante :

$$\sigma = \frac{L_e}{A \cdot R_e} \tag{2.8}$$

L_e étant la longueur transversale, A la surface normale au flux électrique et R_e la résistance mesurée.

Il existe deux types d'essais employés couramment pour ce type de mesure : la méthode « 2 électrodes » (2-probe method) et la mesure « 4 électrodes » (4-probe method).

La méthode 2 électrodes est la plus directe pour la mesure de la résistivité électrique. Elle utilise seulement deux terminaux qui servent à la fois à introduire le courant (I) et à mesurer la tension (V). La conductivité électrique du matériau est ensuite déterminée grâce à l'équation 2.9:

$$\sigma = \frac{I \cdot L_e}{V \cdot A} \tag{2.9}$$

La méthode 4 électrodes est plus appropriée pour les matériaux conducteurs. Elle est basée sur l'utilisation de 4 terminaux : deux pour l'introduction du courant et deux pour la mesure de la tension dans l'échantillon.

a b

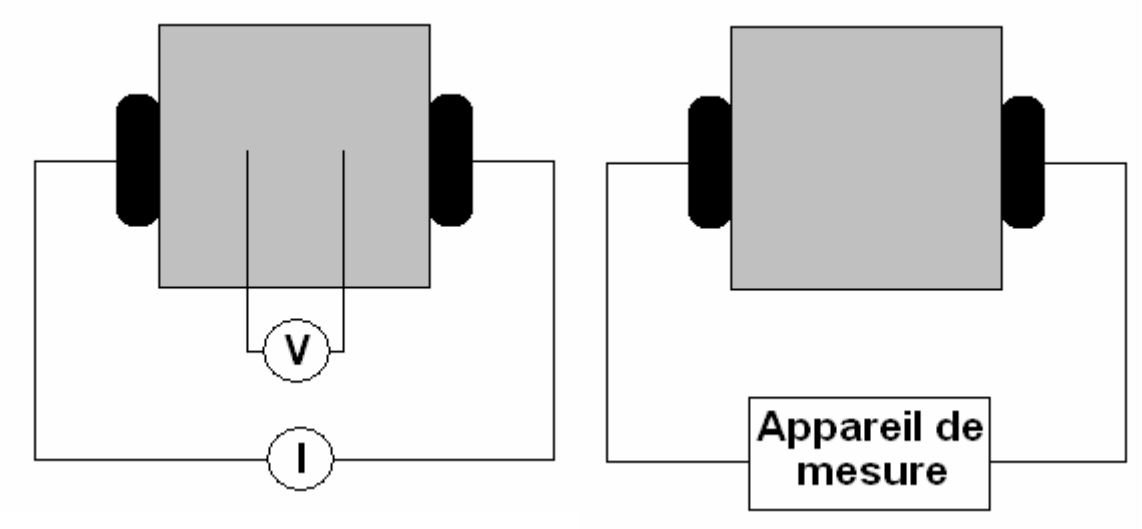


Figure 2.14 *: a. Méthode 4 électrodes ; b. Méthode 2 électrodes.*

Un autre type de mesure assez peu utilisé est celui des courants de Foucault. Il permet de mesurer la conductivité électrique d'un matériau grâce à l'induction d'un champ magnétique qui induit dans le matériau des courants de Foucault qui à leur tour induiront un champ magnétique. Ce dernier, une fois capté, donnera des informations sur la conductivité électrique.

Bien souvent le seul fait de préciser quelle est la méthode utilisée ne suffit pas pour qu'on puisse comparer les résultats d'un étude à une autre. Ceci vient du fait que la mesure des très faibles ou très hautes conductivités est très sensible aux différentes conditions expérimentales (humidité, température…)[80]

6.3.2 Dispositif expérimental : méthode 2 électrodes

La conductivité électrique est mesurée sur des NC à matrice PS et à renforts de NTC. Les échantillons sont pressés à 180°C sous une pression de 25 MPa afin de d'obtenir des pastilles d'environ 2 cm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. On recouvre l'une des faces d'un film de laque à l'argent et l'on dépose sur ce film un fil de cuivre en spirale pour limiter l'influence de la conductivité propre du film. Cette spirale est fixée par une nouvelle couche de laque et l'ensemble est mis à sécher 24 heures. On effectue la même opération sur l'autre face et on laisse sécher 24 heures.

Un multimètre permet un premier tri des échantillons d'une résistance inférieure à 1 Mégaohm. Les autres échantillons, ayant une résistance élevée, cette dernière sera mesurée à l'aide d'un électromètre Keithley. Dans le cas où cette résistance est stable, elle est directement enregistrée. Dans le domaine polymérique où l'intensité du courant diminue logarithmiquement avec le temps sur plusieurs jours nous avons choisi de donner la valeur à 1 minute.

Les résistivités sont calculées à partir des résistances grâce à l'équation 2.9.

6.4 Analyse thermogravimètrique

6.4.1 Principe

La pureté des MWNT utilisés dans cette étude est déterminée par thermogravimétrie. La thermogravimétrie consiste à mesurer la perte de poids provoquée par la dégradation de l'échantillon à une température donnée. L'appareil de mesure est proche d'une DSC, à savoir qu'il est composé d'un four de précision dans lequel sont placés des creusets contenant le produit à analyser. La différence majeure vient du fait que le dispositif four-creuset-échantillon est placé sur une balance de précision permettant d'évaluer la perte de poids en fonction de la température.

6.4.2 Appareil de mesure et mode opératoire

L'analyse thermogravimétrique a été effectuée grâce un appareil SETARAM modèle TAG24. La température a été programmée de 20°C à 1000°C avec une vitesse de montée de 3°C.min^{-1}. Le creuset contenant l'échantillon est en alumine et est placé dans une atmosphère inerte (gaz argon).

6.5 Détermination des taux de conversion

6.5.1 Taux de conversion final du styrène après polymérisation radicalaire

La détermination du taux de conversion final se fait par mesure gravimétrique. Le PS après la réaction de polymérisation est pesé. On en extrait alors le styrène résiduel par dévolatilisation sous vide dans une étuve à 80°C pendant 24h puis à 150°C pendant 24h. Le PS restant est de nouveau pesé et le taux de conversion final déterminé par l'équation 2.10 :

$$X = \frac{M_0 - M_{résiduel}}{M_0} \tag{2.10}$$

6.5.2 Taux de conversion final de l'ε-caprolactame après polymérisation anionique

La détermination du taux de conversion se fait également par gravimétrie. Le PA6 après la réaction de polymérisation est pesé. On en extrait alors le CL résiduel par Soxhlet avec du méthanol pendant 24 suivi d'un séchage sous vide pendant 48h à 80°C. Le taux de conversion est également déterminé grâce à l'équation 2.10.

CHAPITRE 3

Etude de l'influence des nanotubes de carbone sur la cinétique de polymérisation du lactame 6 par calorimétrie différentielle

1 Introduction 79

1.1 Polyamide 6 79

2 Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame 79

2.1 Initiation 79
2.2 Amorçage 80
2.3 Propagation 81
2.4 Terminaison 81

3 Etude cinétique par voie calorimétrique 82

3.1 Principe 82
3.2 Choix des expériences 82

4 Modélisation de la conversion et résultats expérimentaux 83

4.1 Incertitudes des mesures : intérêt de la modélisation 83
4.2 Modélisation 86
4.3 Identification paramétrique à 220°C 89
4.4 Effets des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 220°C 95
4.5 Influence de l'état de dispersion des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 220°C 97
4.6 Identification paramétrique à 180°C 98
4.7 Effets des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 180°C 101
4.8 Influence de l'état de dispersion des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 180°C 103

5 Conclusion 104

1 Introduction

Ce chapitre décrit l'influence des NTC sur la vitesse de la PAACL. Cette étude est essentielle, lors de la mise au point du procédé de polymérisation *in situ*. Dans un premier temps le mécanisme de polymérisation ainsi que quelques généralités sur les PA6 seront introduits avant d'aborder les aspects cinétiques. La vitesse de polymérisation sera suivie grâce à l'étude du dégagement de chaleur provoqué par la réaction. Dans le chapitre 4, les aspects cinétiques seront étudiés d'un point de vue rhéologique.

1.1 Polyamide 6

Le PA6 a été synthétisé pour la première fois par IG Farben Industry en 1938 à partir du CL. Tout comme le polyamide 6,6 qui est plus communément appelé nylon, les premiers PA6 ont été synthétisés par polycondensation. La polycondensation du CL passe par une étape très lente de transformation de ce dernier en acide aminocaproique suivie de la polyaddition. Bien que ce procédé de synthèse soit encore très utilisé aujourd'hui, il présente néanmoins quelques inconvénients notamment des temps de réaction très longs, jusqu'une dizaine d'heures, des pressions importantes (10-15bar) et l'utilisation d'un vide poussé afin d'éliminer l'eau issue de la polyaddition.

Depuis quelques décennies, une autre voie de synthèse du PA6, basée sur un mécanisme de polymérisation anionique, a été développée. La polymérisation anionique est beaucoup plus rapide (jusque quelques dizaines de minutes) et permet l'obtention de polyamides avec des masses molaires et des taux de cristallinité plus grands que ceux obtenus par polycondensation. La polymérisation anionique des lactames est donc particulièrement bien adaptée aux différents procédés de fabrication des composites tels que la pultrusion, l'injection moulage réactive (reaction injection molding) ou l'extrusion réactive.

2 Mécanisme réactionnel de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame

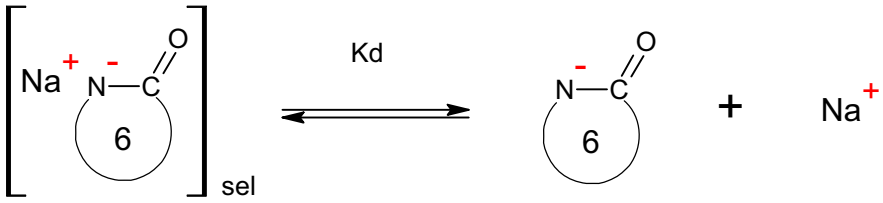
Comme toute polymérisation anionique, le mécanisme réactionnel de la PAACL peut être divisé en trois phases : initiation, propagation et terminaison.

2.1 Initiation

L'initiation s'effectue à l'aide un catalyseur, qui est généralement un sel ionique comprenant un métal alcalin. Parmi les catalyseurs utilisés, on peut citer le sodium (Na), l'hydrure de sodium (NaH) et enfin le plus employé, notamment pour ses facilités d'emploi, le caprolactamate de sodium ($Na\text{-}CONC_5H_{10}$), ce dernier étant le catalyseur utilisé pour notre étude.

Le catalyseur étant initialement sous la forme d'un sel contenant l'anion lactame (lactamate) accompagné d'un cation métallique, la première étape consiste en la dissociation de ces deux ions.

2.1.1 Dissociation ionique.



(3.1)

Figure 3.1 *: Réaction de dissociation ionique du sel de caprolactamate de sodium.*

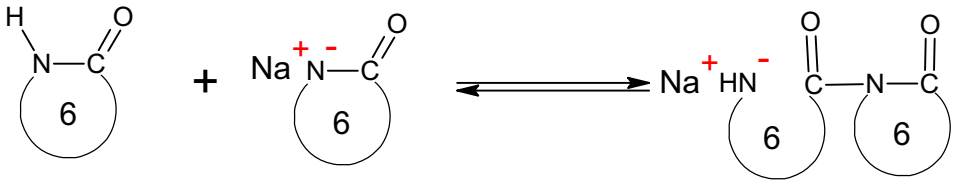
La constante cinétique de dissociation ionique du caprolactamate de sodium (K_d) est donnée par Sebenda [58] :

$$K_d = 1.2 \times 10^{30} \exp(-60300/RT) \text{ mol/kg}$$

Ce dernier estime par ailleurs qu'au dessus de 190°C la dissociation des sels de caprolactamate de sodium est totale.

2.2 Amorçage

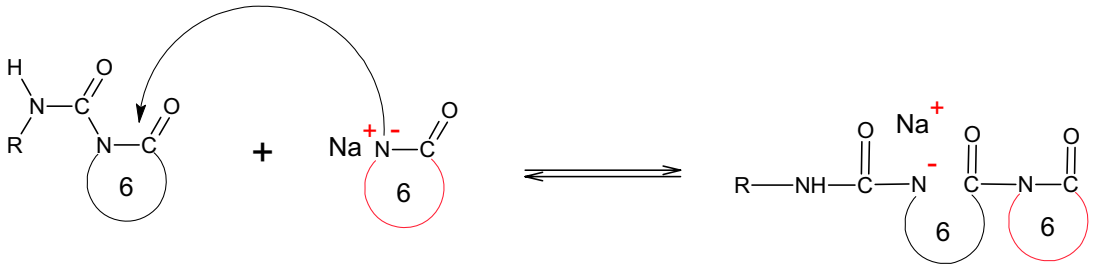
La réaction d'amorçage (3.2) est plus lente que les autres réactions en cours lors de la polymérisation. Elle est donc la réaction limitante. En outre il a été démontré qu'en dessous de 200°C la durée de polymérisation pour atteindre 90% de conversion est de l'ordre d'une à plusieurs heures [86, 87].



(3.2)

Figure 3.2 *: Réaction d'amorçage de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame.*

Afin d'augmenter la vitesse globale de polymérisation, on ajoute généralement un autre réactif, appelé activateur qui réagit beaucoup plus facilement avec le catalyseur que le monomère et initie ainsi la polymérisation (réaction 3.3). L'amorceur est généralement une fonction du type N-acyllactame. Dans notre cas, on utilise un activateur disposant d'une fonction isocyanate bloquée par un caprolactame.



(3.3)

Figure 3.3 *: Réaction d'amorçage de la polymérisation anionique activée de l'ε-caprolactame.*

2.3 Propagation

La propagation se déroule en deux étapes. Dans un premier temps un transfert de proton a lieu entre le monomère et l'anion macromoléculaire (réaction 3.4). Cette réaction permet la régénération du catalyseur (anion caprolactamate). Par la suite, le « nouveau » catalyseur ainsi créé va pouvoir réagir avec la chaîne polymère (réaction 3.5).

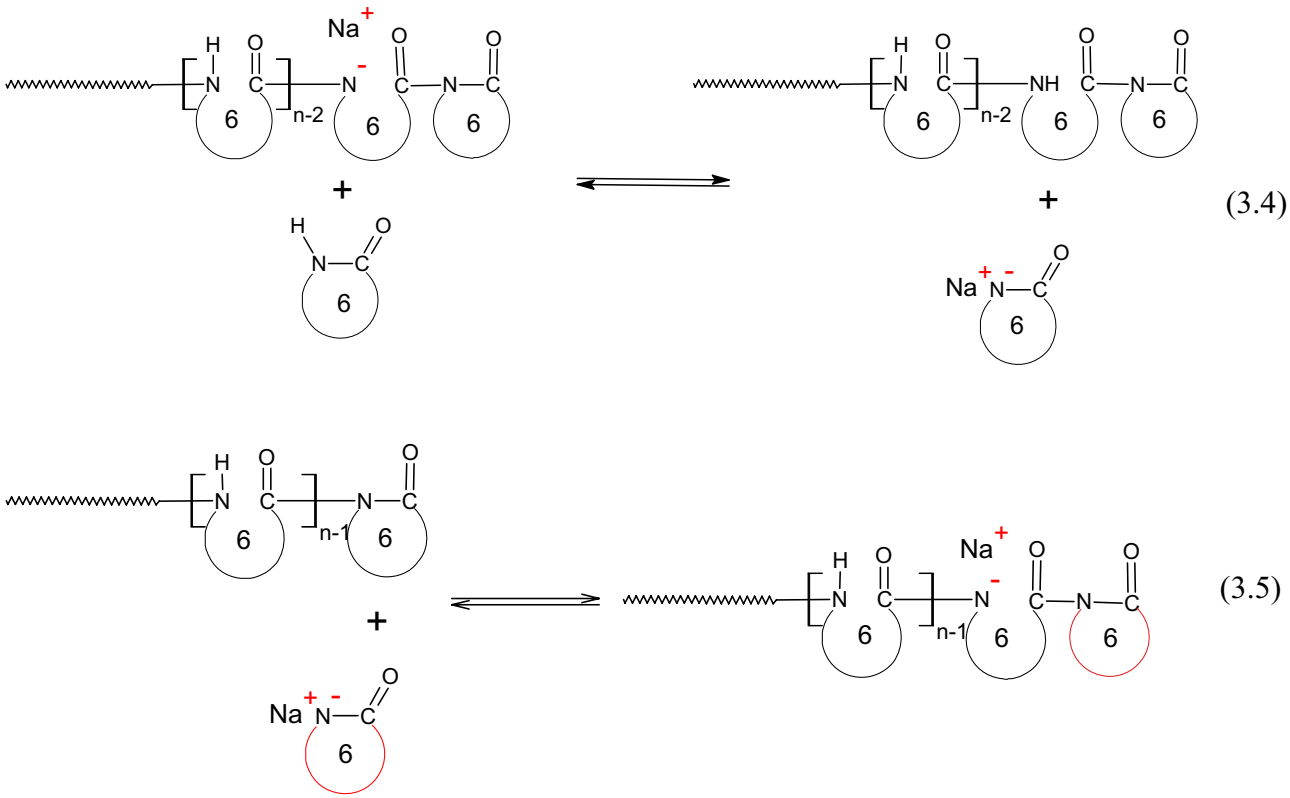


Figure 3.4 *: Réaction de propagation de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame*

2.4 Terminaison

Une des particularités de la polymérisation anionique des lactames est que, outre les réactions d'amorçage et de propagation, beaucoup de réactions secondaires sont possibles. Ces dernières peuvent dans certains cas créer des branchements entres les macromolécules ou de nouveaux centres actifs sur des macromolécules existantes. Cependant, un bon nombre de ces réactions consomment les catalyseurs et dans certains cas produisent de l'eau qui est un inhibiteur de la polymérisation anionique.

Ces différentes réactions sont illustrées en annexe A.

3 Etude cinétique par voie calorimétrique

3.1 Principe

La polymérisation anionique activée des lactames est exothermique. De ce fait, les méthodes calorimétriques, basés sur l'augmentation de la température lors de la polymérisation, ont été largement employées pour déterminer les cinétiques de polymérisation des lactames [88, 89]. Un inconvénient majeur de ces méthodes est la difficulté à séparer l'augmentation de température provenant de la cristallisation du polyamide et celle provenant de la polymérisation. Une autre méthode basée sur le même principe est la calorimétrie différentielle qui permet la détermination de la vitesse de polymérisation à une température donnée. Si cette dernière est plus grande que la température de fusion du polymère, le milieu reste homogène et la cristallisation est ainsi supprimée. Cette méthode à été employée pour l'étude de la polymérisation anionique de l'ε-caprolactame [90] et du lauryllactame [91].

En mesurant le flux de chaleur durant la polymérisation à une température donnée, on peut déterminer la vitesse de réaction (*dX/dt*) en assumant qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse de réaction et le flux de chaleur dégagé par cette dernière :

$$\frac{dX}{dt} = \frac{dH / dt}{\Delta H_{pol}} \tag{3.6}$$

où X représente le degré de conversion, dH/dt le flux de chaleur dégagé à chaque instant et ΔH_{pol} (J/g) l'enthalpie totale de polymérisation.

3.2 Choix des expériences

L'effet de trois facteurs sur les cinétiques de la PAACL a été étudié. Ces facteurs sont la température de polymérisation, la teneur en NTC et la puissance des ultrasons variant respectivement de 180°C à 220°C, 0 à 1.5%* et 40W à 200W. Ces deux températures ont été choisies afin d'éviter au maximum la vaporisation du monomère (T_{vap} = 270°C) et limiter les effets de la cristallisation. La teneur maximale a été limitée par la viscosité du mélange réactionnel après dispersion aux ultrasons. Enfin, la puissance des ultrasons a été choisie en fonction des limites du générateur d'ultrasons.

Le tableau 3.1 détaille les différentes expériences effectuées à 180°C et à 220°C pour différentes teneurs en MWNT et différentes puissances d'ultrasons. Chaque expérience a été répétée 3 ou 4 fois.

* Tous les pourcentages de nanotubes dans ce chapitre ainsi que des chapitres suivants seront des pourcentages massiques par rapport à la concentration totale en monomère.

Tableau 3.1 *: Essais de polymérisation en DSC avec 0.3%* d'activateur et 0.3% de catalyseur. La faible valeur du nombre de mesures à 180°C est due à une sélection volontaire des données dont la raison est expliquée plus loin.*

Série	MWNT (%)	Température (°C)	Puissance d'ultrasons (W)	Nombre de répétitions (k)	Nombre de temps de mesure (k_m) Intervalle de mesure(1s)
1	0	220	40	3	2977
2	0.25		40	3	2813
3	0.5		40	4	2715
4	0.5		120	4	3302
5	0.5		200	3	1954
6	0.75		40	4	3329
7	1.5		40	3	2458
8	0	180	40	4	289
9	0.5		40	3	435
10	0.5		120	4	582
11	0.5		200	3	435
12	0.75		40	3	585
13	1.5		40	4	1828

4 Modélisation de la conversion et résultats expérimentaux

4.1 Incertitudes des mesures : intérêt de la modélisation

Bien que les principes de mesure par DSC soient relativement simples, il a été assez difficile d'obtenir des résultats reproductifs. La figure 3.5 montre les résultats des données expérimentales « brutes » obtenues lors de la PAACL dans 4 capsules différentes contenant des échantillons provenant du même mélange initial. Bien que ces essais aient été réalisés dans les mêmes conditions et proviennent du même mélange initial (0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur et 0.5% de MWNT), ils ne semblent pas être reproductifs.

* Les concentrations en activateur et catalyseur dans le milieu sont données en pourcentages massiques par rapport au monomère initial.

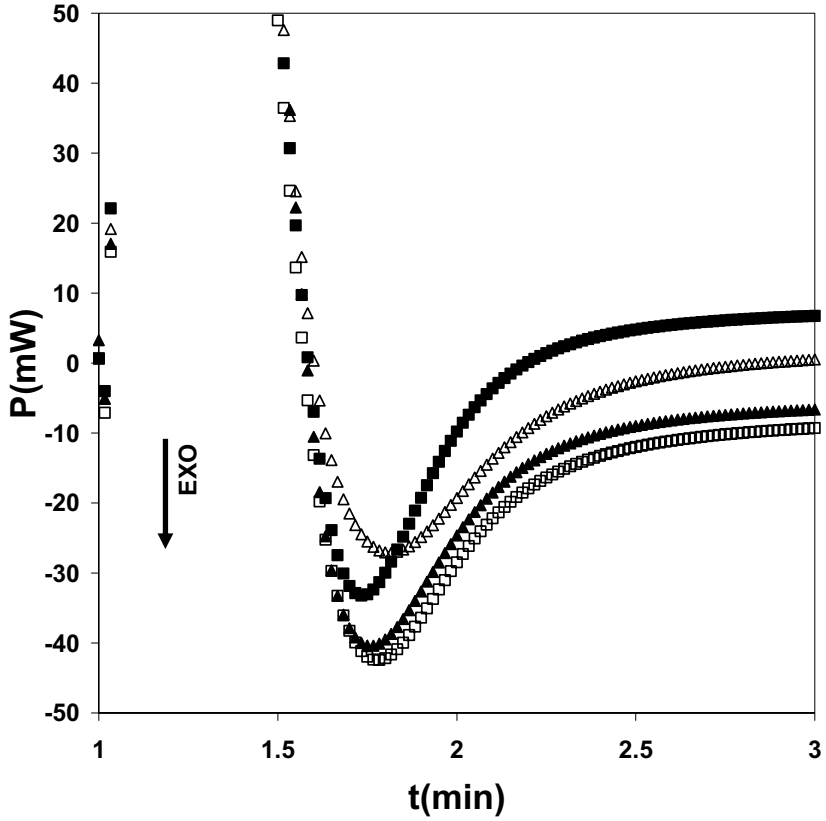


Figure 3.5. *Flux de chaleur P dégagé par la PAACL à 220 °C avec 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur, 0.5% de MWNT et 40W de puissance d'ultrasons. Poids contenu dans la capsule: (□, ■: 10.4mg) (△, ◢: 10.2mg).*

Pourquoi une telle différence pour ces 4 échantillons faits dans les mêmes conditions ? Cette différence peut être causée par plusieurs facteurs et en particulier : la non homogénéité de l'échantillon, la montée rapide en température pour atteindre la température de consigne, la dérive de la ligne de base de la DSC et la non uniformité de la température à l'intérieur des capsules d'aluminium.

4.1.1 Homogénéité de l'échantillon

La dispersion des nanotubes est assurée par les ultrasons alors que l'activateur et le catalyseur sont dispersés par agitation du mélangé à l'aide d'un barreau aimanté à 80°C. Le mélange ainsi préparé est refroidi jusque température ambiante afin de produire un solide qui est alors cassé en petits grains. Ces derniers seront pesés et enfermés dans les capsules d'aluminium. Bien que le mélange devrait être parfaitement homogène, il peut y avoir des zones hétérogènes (différentes teneurs de NTC et concentrations en activateur ou catalyseur) qui produiraient ainsi des échantillons DSC non représentatifs du système.

4.1.2 Montée rapide en température

Les capsules contenant les échantillons sont placées dans l'appareil à température ambiante. Cette dernière est augmentée ensuite jusqu'à la température de consigne (180°C ou 220°C) à la vitesse de 350°C.min^{-1}, cette dernière étant la vitesse maximale que peut réguler l'appareil de DSC. Bien que cette étape soit nécessaire afin de minimiser la polymérisation avant que la température de consigne ne soit atteinte, elle génère une incertitude sur le temps (t_0) de début de réaction.

4.1.3 Dérive de la ligne de base

En fin de réaction, pour des conversions relativement élevées (>80%), le dégagement de chaleur dû à la réaction devient de plus en plus petit atteignant la limite de sensibilité de la DSC. On ne peut alors déterminer avec certitude le temps (t_f) auquel la réaction finit. De plus, à la fin de la réaction le signal donné par l'appareil devrait être constant, indiquant ainsi que la réaction est finie. Cependant, le signal observé en fin de réaction n'est pas constant. Ceci est dû à la dérive de la ligne de base qui peut être observée pour tous les systèmes DSC. Cette dérive dépend de l'environnement extérieur et peut être assez importante dans notre cas du fait des conditions expérimentales imposées et notamment l'augmentation de la température.

4.1.4 Non uniformité de la température dans les capsules de DSC

Un autre effet, qui peut expliquer la différence observée, est la non uniformité de la température à l'intérieur des capsules en aluminium. En effet, bien que la DSC et les capsules aient été conçues pour maintenir une température uniforme, cette dernière n'est pas uniforme dans la capsule mais dépend de la surface de contact de l'échantillon avec la capsule [92]. Dans notre cas, les capsules contiennent initialement de petits grains qui ne présentent pas toujours la même surface de contact avec la capsule d'une capsule à une autre.

En outre, la température dans les capsules dépend également du volume et de l'épaisseur de ces dernières. Les premiers essais réalisés avec des capsules en acier d'un volume de 60µL et d'épaisseur au moins deux fois plus grande que celle en aluminium ont donné des résultats encore moins bien reproductifs que dans le cas des capsules en aluminium.

Considérant toutes les incertitudes mentionnées ci dessus, le choix de la DSC pour des mesures cinétiques pourrait être remis en cause. En réalité, bien qu'elle introduise ces incertitudes, la DSC reste à nos yeux la meilleure méthode pour suivre des cinétiques rapides de polymérisation isotherme. En effet, la réaction étudiée étant exothermique et la quantité de chaleur dégagée étant très importante en début de réaction, il est très difficile de maintenir une température isotherme avec des méthodes traditionnelles (ex. réaction dans un réacteur parfaitement agité).

Les essais menés à 180°C ont fait apparaître les mêmes problèmes de reproductibilité que ceux effectués à 220°C. De plus, la cristallisation qui était négligeable à 220°C doit être prise en considération. En effet, comme le montre la figure 3.6, il existe deux pics exothermiques à 180°C, le premier est facilement attribuable à la polymérisation et le second à la cristallisation.

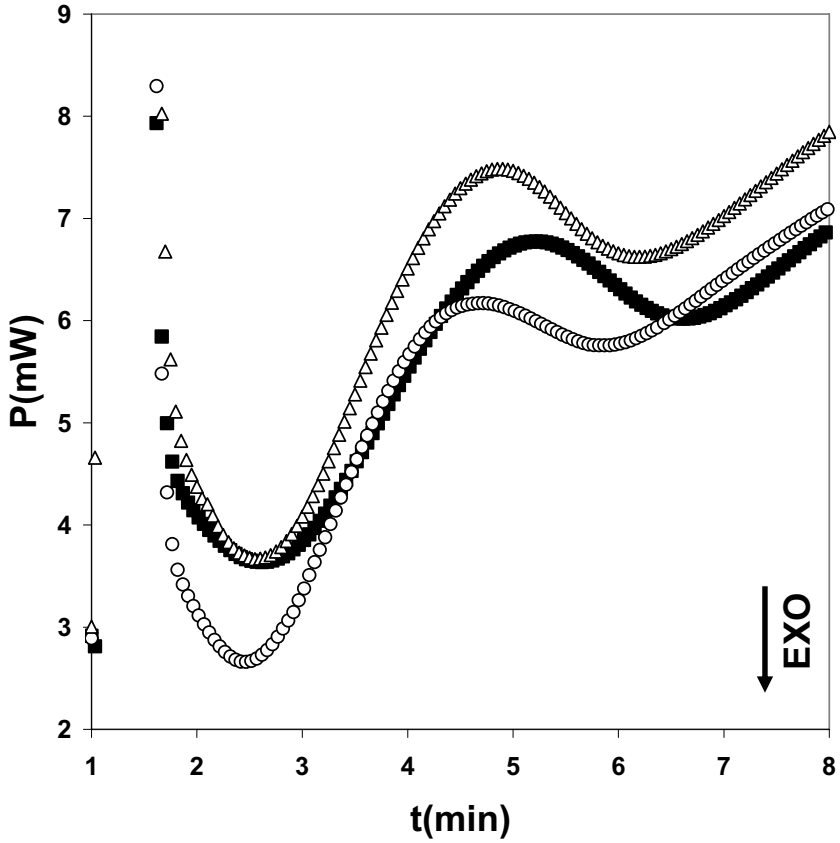


Figure 3.6. *Flux de chaleur P dégagé par la PAACL à 180°C avec 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur, 0.5% de MWNT et 40W de puissance d'ultrasons. Poids contenu dans les capsules : (△: 10.33mg, ■: 11.15mg, O: 10.94 mg).*

4.2 Modélisation

Afin de limiter les incertitudes mentionnées ci dessus, les résultats ont été analysés de la manière suivante. D'abord, un model empirique très utilisé pour estimer l'évolution du taux de conversion pendant la PAACL a été choisi [88] :

$$\frac{dX}{dt} = K(1+BX)(1-X)^n \tag{3.7}$$

où n est une constante, K la constante cinétique (dépendant de la température) et B le facteur autocatalytique [88].

Dans une précédente étude menée dans notre équipe [93], il a été démontré que d'autres modèles sont mieux adaptés pour décrire la polymérisation anionique des lactames. Bien que le modèle décrivant le mieux l'évolution de la vitesse de polymérisation durant la PAACL soit un modèle mécanistique, ce dernier n'a pas été employé dans cette étude.

En effet, un modèle mécanistique demande l'identification de beaucoup plus de paramètres et requiert donc beaucoup plus d'expériences à différentes concentrations de NTC, activateur & catalyseur et à différentes températures.

Grâce aux équations suivantes :

$$M_{pol} = X_f M_0 \tag{3.8}$$

$$P = -\Delta H_{pol} \frac{dM}{dt} \tag{3.9}$$

$$M = M_0(1 - X) \tag{3.10}$$

$$\frac{dM}{dt} = -M_0 \frac{dX}{dt} \tag{3.11}$$

Le modèle devient :

$$P = -(-\Delta H_{pol}) M_0 K(1 + BX)(1 - X)^n \tag{3.12}$$

P (W) étant la chaleur relâchée au cours de la polymérisation, M_0 la masse initiale de monomère, M_{pol} la masse finale de polymère et X_f le degré de conversion atteint en fin de polymérisation. ΔH_{pol} est la chaleur totale de polymérisation, plus communément appelée enthalpie de polymérisation. La valeur de cette dernière est estimée à 140J/g [94].

Pour chaque série de conditions expérimentales illustrées dans le tableau 3.1 (une teneur en NTC, une température, une puissance d'ultrasons données), notre objectif a été d'identifier un modèle qui correspond au mieux à k essais réalisés pour la série en question.

Trois constantes (K B n) et k paires de paramètres expérimentaux (t_0 et M_0) ont été identifiés pour chaque condition expérimentale. Afin d'identifier ces paramètres au moins 3 suivis cinétiques par DSC ont été nécessaires pour chaque série de conditions expérimentales.

La méthode Runge Kutta d'ordre 4 a été utilisée afin d'estimer la conversion donnée par le modèle $\hat{X}(i, j, \theta)$ pour le $i^{\text{ème}}$ essai au $j^{\text{ème}}$ temps de mesure en résolvant le système différentiel suivant :

$$\text{à } t = t_0(i);\ \hat{X} = 0; \tag{3.13}$$

$$\text{à } t = t_{ij};\ \hat{X} = \hat{X}(i, j, \theta) \tag{3.14}$$

$$\frac{d\hat{X}}{dt} = K(1 + B\hat{X})(1 - \hat{X})^n \tag{3.15}$$

Le vecteur de paramètres qui doit être identifié est le suivant :

$$\theta^T = \begin{pmatrix} t_0(1) & \dots & t_0(k) & M_0(1) & \dots & M_0(k) & K & B & n \end{pmatrix} \tag{3.16}$$

La conversion modélisée grâce à la résolution du système différentiel décrit dans les équations (3.13-3.15) est introduite dans l'équation (3.12) afin d'obtenir la chaleur relâchée modélisée $\hat{P}(i, j, \theta)$ pour le $i^{\text{ème}}$ essais au $j^{\text{ème}}$ temps :

$$\hat{P}(i, j, \theta) = -(-\Delta H_{pol}) M_0(i) K(1 + B\hat{X}(i, j, \theta))(1 - \hat{X}(i, j, \theta))^n \tag{3.17}$$

Un algorithme évolutionnaire développé dans notre laboratoire [95] a alors été utilisé pour comparer les valeurs expérimentales et modélisés de la quantité de chaleur relâchée pendant la PAACL afin de minimiser un critère (équation 3.18) correspondant à la méthode de maximum de vraisemblance [96]:

$$J(\theta) = \sum_{l=1}^{3} k_l Ln(J_l(\theta)) \tag{3.18}$$

avec

$$k_1 = k_2 = k \;;\; k_3 = k_m = \sum_{i=1}^{k} k_{i,f} \tag{3.19}$$

$$J_1(\theta) = \sum_{i=1}^{k} (M_0(i) - \hat{M}_0(i,\theta))^2 \tag{3.20}$$

$$J_2(\theta) = \sum_{i=1}^{k} (M_{pol}(i) - \hat{M}_{pol}(i,\theta))^2 \tag{3.21}$$

$$J_3(\theta) = \sum_{i=1}^{k} \sum_{l=1}^{k_{i,f}} (P(i,j) - \hat{P}(i,j,\theta))^2 \tag{3.22}$$

$M_0(i)$ et $\hat{M}_0(i,\theta)$ étant respectivement la $i^{ème}$ masse initiale expérimentale et modélisée ; $M_{pol}(i)$ et $\hat{M}_{pol}(i,\theta)$ la $i^{ème}$ masse finale de polymère expérimentale et modélisée ; $k_{i,f}$ le nombre total de valeurs de puissance (ou chaleur dégagée par la PAACL) pour chaque essai, k le nombre d'essais répétés pour chaque série de conditions expérimentales et k_m le nombre total de valeurs de puissance pour toutes les répétitions (voir tableau 3.1). $P(i,j)$ et $\hat{P}(i,j,\theta)$ sont les valeurs de puissance expérimentale et modélisée pour le $i^{ème}$ essai au $j^{ème}$ temps de mesure, respectivement.

Pour illustrer les différentes étapes de la modélisation on peut prendre l'exemple de la figure 3.6. Cette figure illustre 3 courbes correspondant à k=3 essais DSC provenant de la série 9 : 180°C, 0.3% activateur, 0.3% catalyseur, 0.5% MWNT, 40W. L'algorithme est appliqué aux trois essais en même temps afin de trouver les trois paramètres du modèle (K, B,n) permettant la meilleure simulation des trois essais et donc la meilleure simulation du comportement de l'échantillon.

La figure 3.7 retrace les différentes étapes de la modélisation pour un échantillon. Ce traitement a été effectué pour chacun des 13 échantillons présentés dans le tableau 3.1.

L'annexe B illustre le fonctionnement de l'algorithme évolutionnaire.

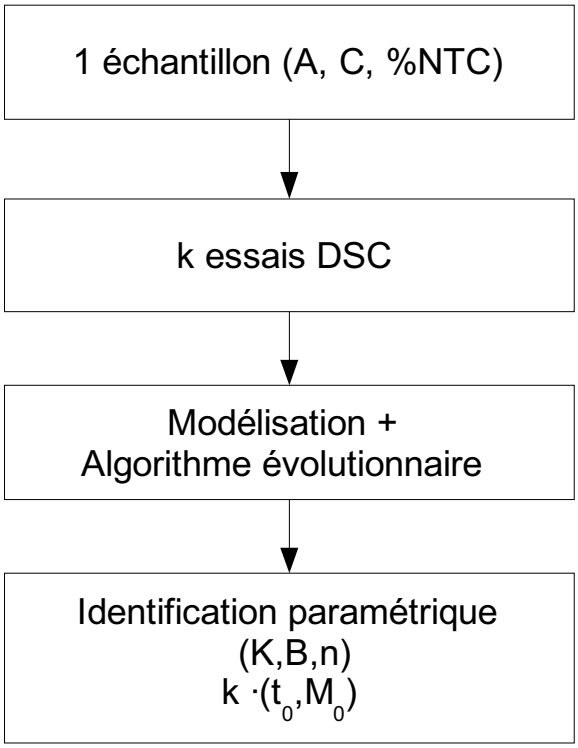


Figure 3.7 *: Schéma représentant les différentes étapes de la modélisation pour un série de mesures.*

4.3 Identification paramétrique à 220°C

Le tableau 3.2 présente les valeurs des différents paramètres cinétiques obtenus par la modélisation. A première vue, on ne peut pas tirer de conclusions quant à une certaine évolution de ces paramètres en fonction de la teneur en NTC ou de la puissance des ultrasons. On peut cependant remarquer, dans un premier temps, que la valeur de n oscille entre 3.0 et 3.9. La question que nous nous sommes posé est de savoir si les différentes valeurs de n observées ont une signification physique ou si elles fluctuent du fait de la modélisation autour d'une valeur moyenne. Pour répondre à cette question nous avons effectué un test statistique décrit dans la partie 4.3.1.

Tableau 3.2*. Paramètres obtenus lors de la modélisation pour chaque série d'essais à 220°C, 0.3% d'activateur, 0.3% catalyseur.*

Série	MWNT (%)	Puissance des ultrasons (W)	K (*10^{-3})	B	N
1	0	40	7.3	45.6	3.4
2	0.25		6.8	43.9	3.5
3	0.5		8.5	24.2	3.0
6	0.75		5.6	40.8	3.9
7	1.5		6.8	25.6	3.9
3	0.5	40	8.5	24.2	3.0
4		120	7.3	28.6	3.7
5		200	5.2	30.8	3.7

4.3.1 Traitement statistique des données : test de Student

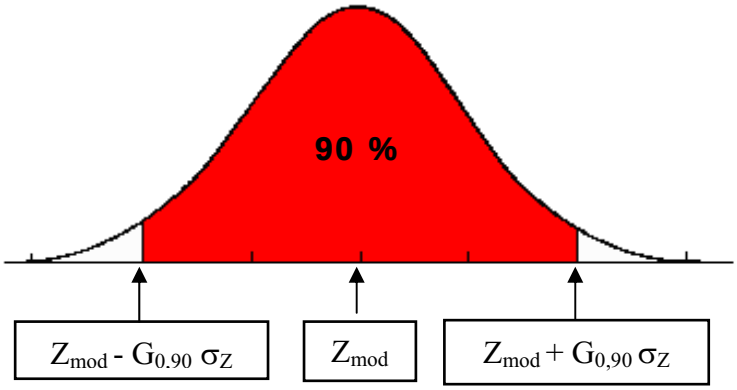
Ce test permet d'estimer si la moyenne ou l'écart type d'une population donnée sont représentatifs de cette population. La moyenne (μ) et l'écart type (σ_t) de la population sont estimés, respectivement, par les équations 3.23 et 3.24 :

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^{n_t} x_i}{n_t} \tag{3.23}$$

$$\sigma_t = \frac{\sum_{i=1}^{n_t} (\mu - x_i)^2}{n_t - 1} \tag{3.24}$$

n_t représentant le nombre total d'individus de la population et x_i la valeur d'un individu de la population.

Le test de Student permet la comparaison entre la moyenne et l'écart type calculés avec des valeurs théoriques fixées pour un domaine de confiance donné dont les limites découlent de la distribution de Gauss.



Z_{mod} : valeur estimée de la grandeur Z

σ_z : écart type estimé pour la grandeur Z

$G_{0,90}$: critère de Gauss à 90 %

Figure 3.8 *: Distribution de Gauss centrée sur Z_{mod}.*

Par exemple, la valeur théorique pour un test de Student sur un intervalle de confiance de 90% et 6 degrés de liberté est de $G_{0.90}$=2.31. Cela signifie qu'un individu de la population a 90% de chances d'avoir une valeur comprise dans l'intervalle décrit par l'équation 3.25 et illustré par la figure 3.4.

$$\left[Z_{\text{mod}} - G_{0.90}\sigma_t ; Z_{\text{mod}} + G_{0.90}\sigma_t \right] \tag{3.25}$$

Si la population appartient à cet intervalle, cela signifie que la moyenne et l'écart type calculé grâce aux équations 3.23 et 3.24 sont représentatifs de cette population. En considérant que Min est la valeur minimale de notre population et que Max est la valeur maximale, l'intervalle réel est [Min,Max]. Si cet intervalle est compris dans l'intervalle théorique à 90%, alors on peut écrire les inégalités suivantes :

$$Min \geq Z_{\text{mod}} - G_{0.90}\sigma_t \tag{3.26}$$

$$Max \leq Z_{\text{mod}} + G_{0.90}\sigma_t \tag{3.27}$$

et

$$Max - Min \leq Z_{\text{mod}} + G_{0.90}\sigma_t - (Z_{\text{mod}} - G_{0.90}\sigma_t) \tag{3.28}$$

$$Max - Min \leq 2 \times G_{0.90}\sigma_t \tag{3.29}$$

$$\frac{Max - Min}{2\sigma_t} \leq G_{0.90} \tag{3.30}$$

En appliquant les équations 3.23 et 3.24, nous avons calculé la moyenne et l'écart type de l'ensemble de valeurs de la constante cinétique n. Nous avons trouvé une moyenne de μ_n=3.5 et un écart type de σ_{tn}=0.053.

Lorsqu'on applique le test de Student sur l'ensemble des valeurs de la constante cinétique n, on obtient l'équation suivante qui définit l'incertitude normalisée :

$$\frac{Max - Min}{2\sigma_t} = 1.96 \tag{3.31}$$

Puisque la valeur trouvée (1.96) est inférieure à la valeur théorique ($G_{0.90}$=2.31), on pouvons considérer que l'intervalle réel [Min,Max] est inclus dans l'intervalle théorique et donc la moyenne μ_n et l'écart type σ_n sont représentatifs de la population constituée par toutes les valeurs de n. En d'autres termes, on peut affirmer que la variation de n n'est pas significative.

4.3.2 Identification paramétrique optimisée grâce au test de Student

Après avoir effectué le test de Student sur les valeurs de n, il a été décidé de fixer cette dernière à 3.5 pour tous les essais effectués à 220°C. Avec n fixé, l'algorithme évolutionnaire couplé au modèle cinétique donne de nouvelles valeurs pour les paramètres B et K comme le montre le tableau 3.3.

En examinant ce nouveau tableau on remarque que K semble osciller autour d'une valeur moyenne lorsqu'on fait varier la teneur en NTC. De même B semble varier autour d'une valeur moyenne lorsque l'on fait varier la puissance des ultrasons. Il a donc été décidé de soumettre ces deux populations à un test de Student.

Tableau 3.3*. Paramètres obtenus lors de la modélisation pour chaque série d'essais à 220°C, 0.3% d'activateur, 0.3% catalyseur avec n=3.5.*

Série	MWNT (%)	Puissance des ultrasons (W)	K (*10^{-3})	B	n
1	0	40	7.27	45.86	3.5
2	0.25		6.8	43.9	
3	0.5		7.77	30.5	
6	0.75		6.72	30.5	
7	1.5		7.67	18.9	
3	0.5	40	7.77	30.5	3.5
4		120	5.89	39.1	
5		200	5.9	26.19	

Suite aux tests de Student, il apparaît que K ne dépend pas de la teneur en NTC (incertitude normalisée à 1.09 pour une valeur de Student à 90% de $G_{0.90}$=2.78). La valeur moyenne de K a été trouvée à μ_K=0.00725 avec un écart type de σ_{tK}=0.00043

De même, il apparaît de que B ne dépend pas de la puissance en ultrasons (incertitude normalisée à 1.05 pour une valeur de Student de $G_{0.90}$=2.92). L'écart type sur l'ensemble des valeurs de B a été trouvé égal à σ_{tB}=6.45 et la valeur moyenne de B a été trouvée à μ_B=32.76 ce qui est très proche de la valeur trouvée précédemment à 40W et 0.5%. Pour cette raison, la valeur de B a été fixée à 32.98.

En fixant alors n=3.5 pour l'ensemble des valeurs, K=0.00725 lorsque l'on fait varier la teneur en NTC et B=32.98 lorsque l'on fait varier la puissance des ultrasons nous obtenons les résultats présentés dans le tableau 3.4.

***Tableau 3.4**. Paramètres optimisés pour chaque série d'essais à 220°C, 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur.*

Série	MWNT (%)	Puissance des ultrasons (W)	K (*10^{-3})	B	n
1	0	40	7.25	45.82	3.5
2	0.25			45.53	
3	0.5			32.98	
6	0.75			28.6	
7	1.5			22.03	
3	0.5	40	7.25	32.98	3.5
4		120	6.91		
5		200	5.03		

En observant les résultats présentés dans le tableau 3.4 on remarque que B dépend de la teneur en NTC et que K dépend de la puissance des ultrasons. Plus tard au cours de ce chapitre, nous essayerons de comprendre à quoi sont dues ces dépendances.

Le modèle utilisé étant empirique et non mécanistique, la constante n n'est pas le vrai ordre de la réaction. Néanmoins, la valeur obtenue dans notre cas est relativement grande comparée aux valeurs trouvées dans la littérature qui sont comprise entre 1 et 2 [88, 89] et dans certains cas 2.5 [94].

Les figures 3.9 et 3.10 montrent respectivement les courbes "brutes" (non traitées) et les courbes obtenues par le biais de la modélisation pour le cinétiques de polymérisation du système CL/C10/C20/MWNT à 220°C avec respectivement 0.75% et 0.5% de NTC. Afin de pouvoir comparer visuellement les courbes modélisées et expérimentales, pour chaque essai, la valeur t_0 de la courbe brute a été choisie la plus proche possible de celle trouvée par la simulation.

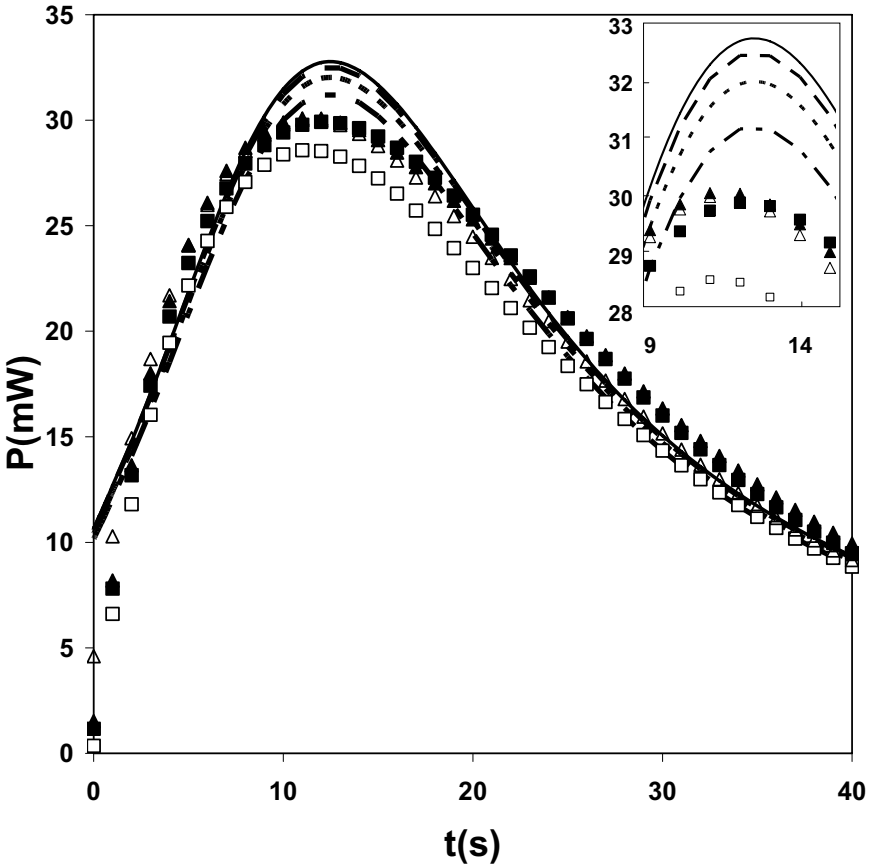


Figure 3.9 *Chaleur relâchée P durant la PAACL à 220°C avec 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur et 0.75% de MWNT. Les triangles et les carrés représentent les valeurs brutes et les courbes représentent les valeurs modélisées pour chaque essai. Poids initiaux simulés : (▲,▬▬: 10.5mg) ; (■,▬ ▬: 10.4mg) ; (△,▬ ▬ ▬ :10.25mg) ; (□,▬ ▮ ▬: 10.0 mg). L'encart représente un grossissement des données.*

Globalement, on observe une bonne concordance entre les résultats expérimentaux et les résultats modélisés. Une petite déviation est, cependant, toujours observée près du maximum et à l'origine, mais celle-ci est vraisemblablement due à un léger comportement non isotherme aux temps très faibles.

Presque toutes les courbes, pour les différentes conditions exposées dans le tableau 3.1 présentent les mêmes écarts que ceux présentés dans la figure 3.9, aussi elles ne seront pas représentées ici. Dans quelques cas, on note cependant un écart plus grand entre le modèle et l'expérience. La figure 3.10 montre la série dont l'écart est le plus grand.

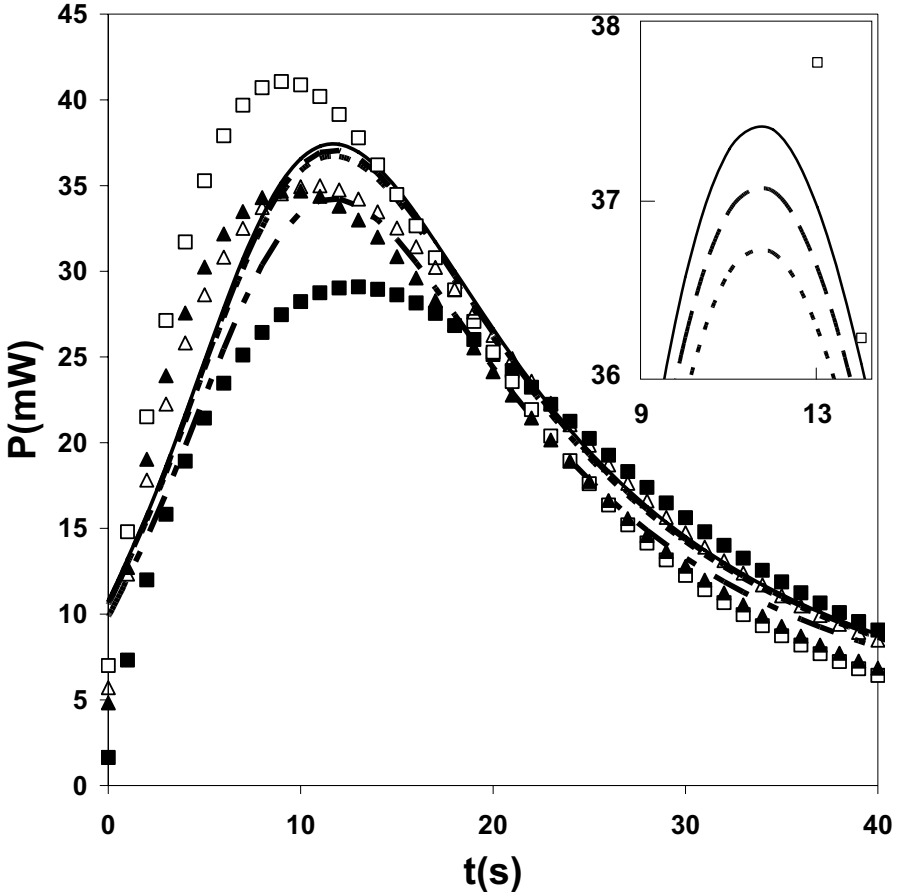


Figure 3.10 *Chaleur relâchée P durant la PAACL à 220°C avec 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur et 0.5% de MWNT. Les triangles et les carrés représentent les valeurs brutes et les courbes représentent les valeurs modélisées pour chaque essai. Poids initiaux simulés : (□,▬▬: 10.6mg) ; (◢,:▬ ▬ 10.5mg) ; (△,▬ ▬ ▬ :10.4mg) (■,▬ ▮ ▬: 9.7 mg). L'encart représente un grossissement des données.*

La différence moyenne entre les valeurs expérimentales et modélisées pour les essais illustrés figure 3 est de 0.51 avec un écart type à 90% de 1.17. Les résultats présentés dans la figure 3.10 présentent quant à eux un écart beaucoup plus important entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Cette différence est en moyenne de 2 avec un écart type à 90% de 2.33.

En prenant en compte toutes les séries d'essais, la différence moyenne est 1.34 avec un écart type à 90% de 1.91. Par exemple, une chaleur relâchée de 30mW serait estimée par la simulation à 30 ± 1.91 mW. Cet écart semble correct et même un peu faible compte tenu des écarts expérimentaux observés.

4.4 Effets des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 220°C

Comme on peut le voir dans le tableau 3.4, le facteur autocatalytique (B) diminue alors que K et n restent constants avec l'augmentation de la teneur en NTC. Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'autocatalyse de la PAACL.

Sebenda [58] a proposé une explication basée sur la permittivité diélectrique du milieu réactionnel. La permittivité caractérise la faculté qu'a un matériau à polariser en présence d'un champ électrique. Dans notre cas, une permittivité plus élevée augmenterait la vitesse de dissociation des complexes ioniques formés par le cation de sodium et les anions présents dans le milieu. Sebenda a démontré que la vitesse de polymérisation augmente fortement avec l'augmentation de la permittivité du milieu. L'effet autocatalytique est alors expliqué par le fait que la permittivité du CL est plus petite que celle de son polymère. Néanmoins, la permittivité du PMMA et d'autres polymères isolants a augmenté avec l'ajout de NTC [33]. Dans ce cas, l'addition de MWNT devrait augmenter l'effet autocatalytique, or c'est le contraire qui est observé.

La dégradation du polymère produit parfois de nouvelles espèces activantes telles que des isocyanates ou des imides (voir annexe A). Se basant sur ce fait, Cimini et al [97] ont montré que l'effet autocatalytique observé est créé par l'apparition de nouvelles espèces activantes générées par la dégradation du polyamide. La dégradation de longues chaînes macromoléculaires étant plus facile que celle de courtes chaînes, la diminution de l'effet autocatalytique avec l'addition de NTC pourrait illustrer seulement la diminution de la vitesse de polymérisation. En effet, si la vitesse de polymérisation est ralentie par la présence de nanotubes, la formation de longues chaînes macromoléculaires prend plus de temps, la dégradation est alors ralentie et par conséquent l'autocatalyse l'est également.

Les figures 3.11 a et b montrent respectivement le degré de conversion ainsi que le flux de chaleur dégagé lors de la PAACL du système CL/C10/C20/MWNT à 220°C pour différentes teneurs en NTC. La présence des NTC ralentit le flux de chaleur dégagé lors de la polymérisation. Cela se traduit par un ralentissement la vitesse de polymérisation. En outre, plus la teneur en NTC est grande, plus la vitesse de polymérisation est ralentie. On peut néanmoins remarquer que pour des teneurs aussi petites que 0.25%, cet effet inhibitif n'est pas observé, le flux de chaleur relâché étant identique avec l'échantillon sans nanotubes. A partir d'une teneur en NTC de 0.5%, la vitesse de dégagement du flux de chaleur est considérablement ralentie. Plusieurs hypothèses sont proposées dans le chapitre 4 afin d'expliquer cette inhibition.

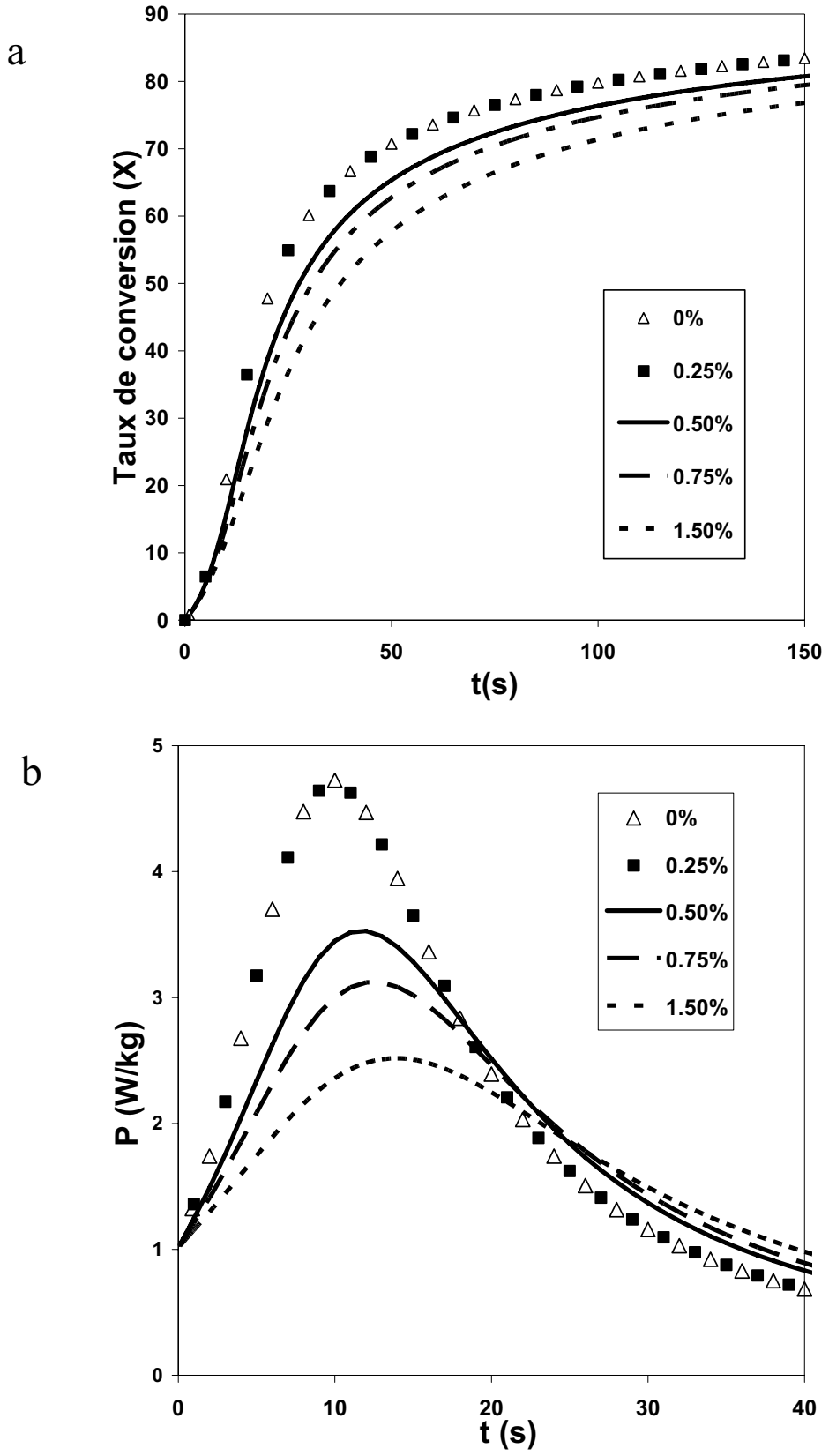


Figure 3.11 *Taux de conversion simulé, en %, (a) et Flux de chaleur simulé (b) du système CL/C10/C20/MWNT à 220°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de différentes teneurs de MWNT. Puissance dispersive des ultrasons : 40W.*

4.5 Influence de l'état de dispersion des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 220°C

Dans la seconde partie du tableau 3.4, on peut noter cette fois que la constante K diminue avec l'augmentation de la puissance des ultrasons. L'état de dispersion des NTC dans le NC dépend beaucoup de comment ils ont été préalablement dispersés dans le monomère grâce aux ultrasons. Une augmentation de la puissance des ultrasons devrait avoir pour effet une meilleure dispersion des NTC dans le monomère.

Une meilleure dispersion des NTC pourrait limiter la réaction de polymérisation en limitant le contact entre les réactifs. En effet, lors de la polymérisation, les molécules présentes dans le milieu suivent un mouvement Brownien. Etant donné qu'il n'y a pas d'autre mécanisme de mélange dans les capsules de DSC, ce n'est que le mouvement brownien qui permet aux différents réactifs de rentrer en contact les uns avec les autres. Comme le montre la figure 3.12, une meilleure dispersion des NTC augmente statistiquement la possibilité qu'a un centre actif d'entrer en collision avec un NTC plutôt qu'une chaîne macromoléculaire. Cela aurait pour conséquence la diminution du facteur pré exponentiel K, aussi appelé facteur de fréquence puisqu'il est associé à la fréquence des collisions entre réactifs.



Figure 3.12*: Effet de la dispersion des NTC sur le facteur de fréquence. La croix centrale représente un centre actif (catalyseur ou anion). Les lignes fines représentent des segments de polymère & les lignes en gras représentent des NTC. Les flèches en pointillés décrivent une collision entre un centre actif et les macromolécules. Les flèches plaines décrivent une collision entre le centre actif et les NTC (ou agrégats de NTC).*
a. Milieu réactionnel contenant des agrégats de NTC.
b. Milieu réactionnel contenant des NTC bien dispersés.

La figure 3.13 montre l'influence de la puissance des ultrasons sur le degré de conversion durant la PAACL en présence de 0.5% MWNT. Comme attendu, la vitesse de réaction diminue avec l'augmentation de la puissance des ultrasons.

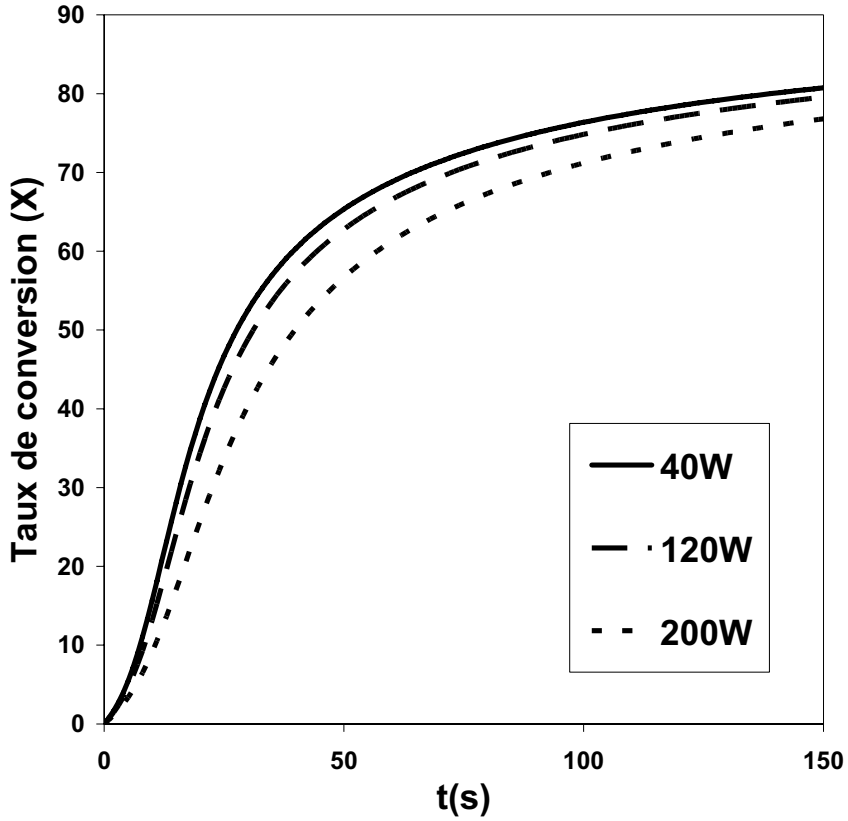


Figure 3.13 *: Taux de conversion simulé (%) du système CL/C10/C20/MWNT à 220°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de 0.5% de MWNT à différentes puissances d'ultrasons.*

4.6 Identification paramétrique à 180°C

Plusieurs essais de polymérisation ont été effectués à 180°C et sont détaillés dans le tableau 3.1. Ces essais ont eu 2 objectifs. Le premier objectif a été la confirmation des effets produits par les NTC sur la PAACL à 220°C. Le second objectif a été l'identification des paramètres du modèle à 180°C, afin de l'appliquer à l'étude rhéocinétique pour laquelle la température maximale ne pouvait excéder 180°C. Les raisons de cette limite de température ainsi que les résultats de la partie rhéocinétique seront traités dans le chapitre 4.

Afin de ne pas prendre en compte le flux de chaleur dégagé lors de la cristallisation, la modélisation a été effectuée seulement sur une partie des données. Plus précisément, nous avons choisi d'identifier le modèle cinétique seulement sur les données qui commencent au début de la polymérisation et jusqu'au premier point d'inflexion entre les deux pics comme le montre la figure 3.14.

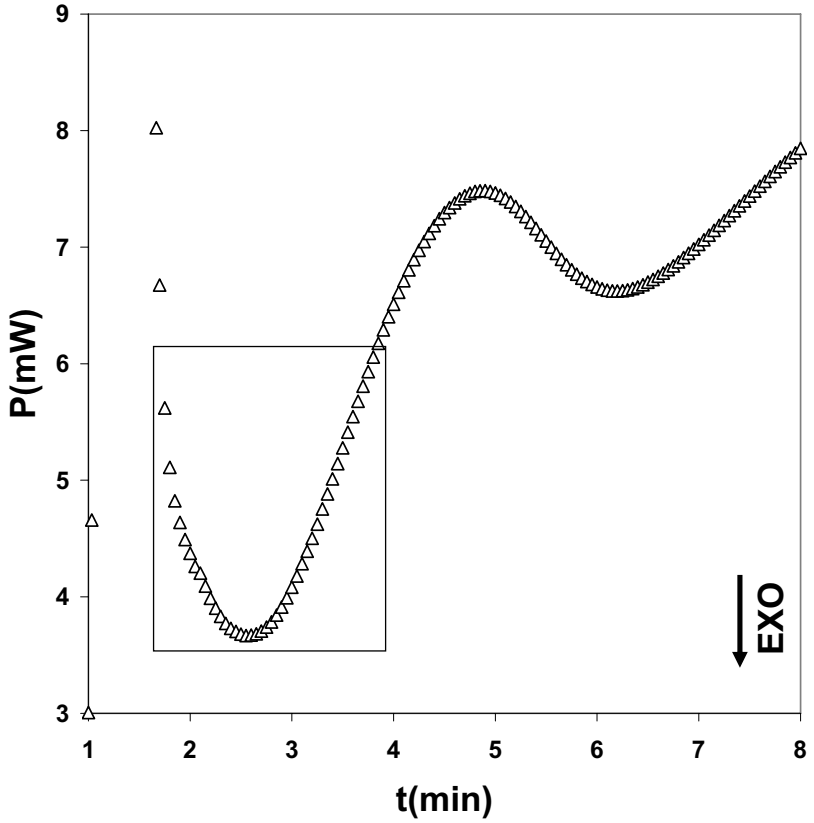


***Figure 3.14**: Courbe brute (chaleur dégagée) du système de polymérisation CL/C10/C20/MWNT à 220°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur. Seules les données encadrées on été prises en compte pour la modélisation.*

L'identification paramétrique du modèle cinétique sur une si petite quantité de données n'est certainement pas aussi précise que celle effectuée à 220°C. Néanmoins, les effets de la cristallisation devraient être limités pour les faibles taux de conversion pris en compte pour la modélisation.

***Tableau 3.5**. Paramètres obtenus lors de la modélisation pour chaque série d'essais à 180°C, 0.3% d'activateur, 0.3% catalyseur.*

Série	MWNT (%)	Puissance d'ultrasons (W)	K(*10^{-3})	B	n
8	0	40	4.056	11.31	3.11
9	0.5		2.23	11.44	3.49
12	0.75		1.016	10.65	3.58
13	1.5		1.003	11.88	3.24
9	0.5	40	2.23	11.44	3.49
10		120	1.66	22.35	3.32
11		200	1.387	34.28	3.34

Comme on peut le noter dans le tableau 3.5, le coefficient n varie autour d'une moyenne de μ_{n180}=3.37 avec un écart type de σ_{tn180}=0.16. Cette valeur est proche de la valeur trouvée à 220°C et étant donnée que la constante n ne devrait pas varier avec la température, il a été décidé de fixer $n=n_{180°C}=n_{220°C}=3.5$. La valeur de n ainsi fixée, on peut de nouveau appliquer la modélisation.

***Tableau 3.6**. Paramètres obtenus lors de la modélisation pour chaque série d'essais à 180°C, 0.3% d'activateur, 0.3% catalyseur avec n=3.5.*

Série	MWNT (%)	Puissance d'ultrasons (W)	K(*10^{-3})	B	n
8	0	40	3.56	20.03	3.5
9	0.5		2	13.66	
12	0.75		1.12	8.88	
13	1.5		1.56	10.07	
9	0.5	40	2	13.66	3.5
10		120	2.186	12.77	
11		200	2.35	15.6	

Le tableau 3.6 présente les paramètres identifiés pour chaque série d'essais à 180°C pour n=3.5. Tout comme pour la PAACL à 220°C, les variations de K avec la teneur en NTC et B avec la puissance en ultrasons ne sont pas significatives. Dans la première partie du tableau 3.6 on remarque que K oscille autour d'une valeur moyenne de μ_{K180}=0.00206 avec un écart type de σ_{tK180}=0.001. Dans la deuxième partie du tableau 3.6 on remarque que B oscille autour d'une valeur moyenne de μ_{B180}=14.01 avec une écart type de σ_{tB80}=1.45

La constante K a été fixée à une valeur moyenne de 0.002 s^{-1}. Comme précédemment, B a été fixé à 13.66 qui est la valeur du test à 40W comme le montre le tableau 3.7

Tableau 3.7. *Paramètres optimisés pour chaque série d'essais à 180°C, 0.3% d'activateur, 0.3% catalyseur.*

Série	MWNT (%)	Puissance d'ultrasons (W)	K(*10^{-3})	B	n
8	0	40	2	32.5	3.5
9	0.5			13.66	
12	0.75			5.15	
13	1.5			2.94	
9	0.5	40	2	13.66	3.5
10		120	1.86		
11		200	1.59		

4.7 Effets des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 180°C

Tout comme la figure 3.9, la figure 3.15 compare les données brutes et les données obtenues par l'identification paramétrique pour la PAACL du système de polymérisation CL/C10/C20/MWNT à 180°C et 0.5% de NTC.

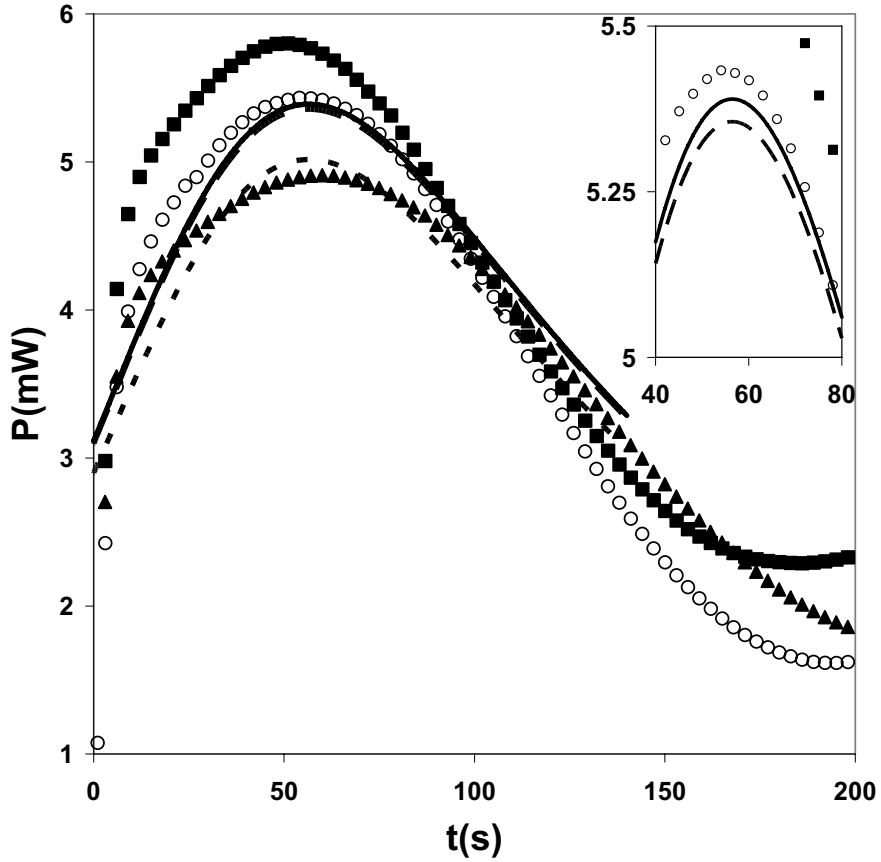


Figure 3.15*: Flux de chaleur, relâché durant la PAACL du système CL/C10/C20/MWNT à 180°C avec 0.3% d'activateur, 0.3% de catalyseur et 0.5% MWNT. Puissance dispersive : 40W. Les triangles, les carrés et les ronds représentent les valeurs brutes et les courbes continues les valeurs obtenues après identification paramétrique. Poids initial simulé : (■,▬▬: 11.12mg) ; (○,▬▬: 11.00mg) ; (◢ , ▬ ▬ ▬ :10.25mg). L'encart montre un agrandissement des données.*

La différence entre les résultats expérimentaux et le modèle est en moyenne de 1.42mW à 90% avec un écart type de 0.74. Ces valeurs sont proches des différentes valeurs trouvées pour les résultats à 220°C.

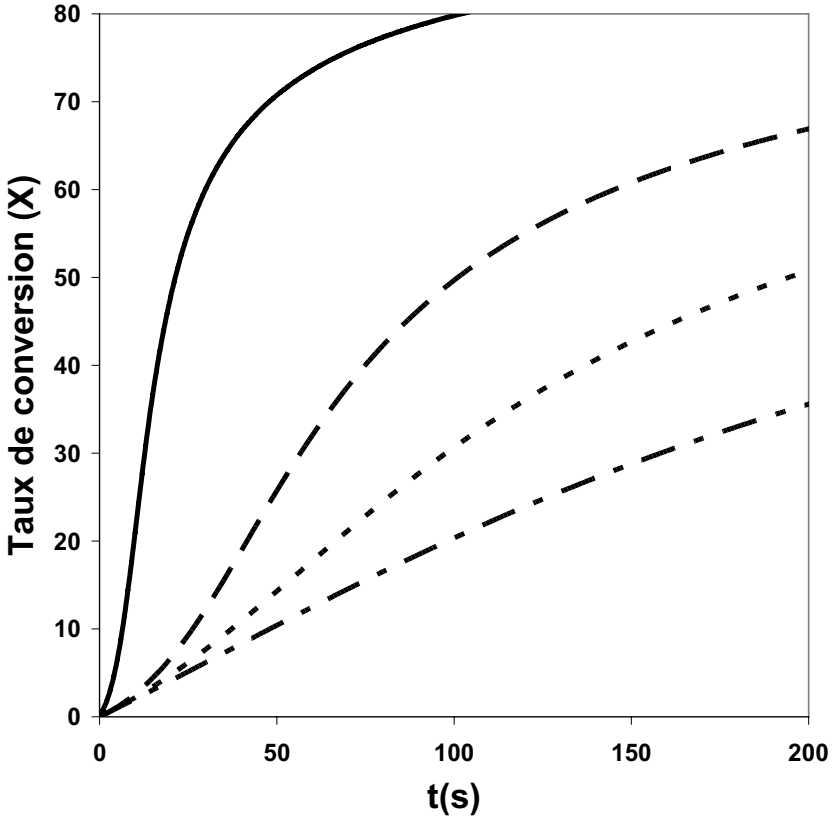


Figure 3.16 *: Taux de conversion simulé (%) du système CL/C10/C20/MWNT avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de MWNT pour une puissance d'ultrasons de 40 à différentes températures : (220°C;0% ▬▬), (180°C, 0% ▬ ▬), (180°C, 0.5% ▬ ▬ ▬) et (180°C, 0.75% ▬ ▪ ▬).*

Comme pour la PAACL à 220°C, on peut noter la diminution du facteur autocatalytique avec l'augmentation de la teneur en NTC. La figure 3.16 montre l'évolution simulée de la conversion pour la PAACL du système CL/C10/C20/MWNT à 180°C à différentes teneurs en NTC. L'évolution de la conversion à 220°C sans NTC a également été représentée à titre de comparaison. On peut noter, comme attendu, que la vitesse de polymérisation est plus rapide à 220°C qu'à 180°C. En outre, l'effet des NTC sur la cinétique de polymérisation observé à 220°C est également présent à 180°C ce qui confirme le phénomène inhibitif observé auparavant.

4.8 Influence de l'état de dispersion des nanotubes sur la vitesse de polymérisation à 180°C

L'augmentation de la puissance des ultrasons lors de la PAACL à 180°C, mène au même effet inhibitif qu'à 220°C. Comme le montre la figure 3.17, une puissance d'ultrasons plus élevée produit une diminution de la vitesse de polymérisation.

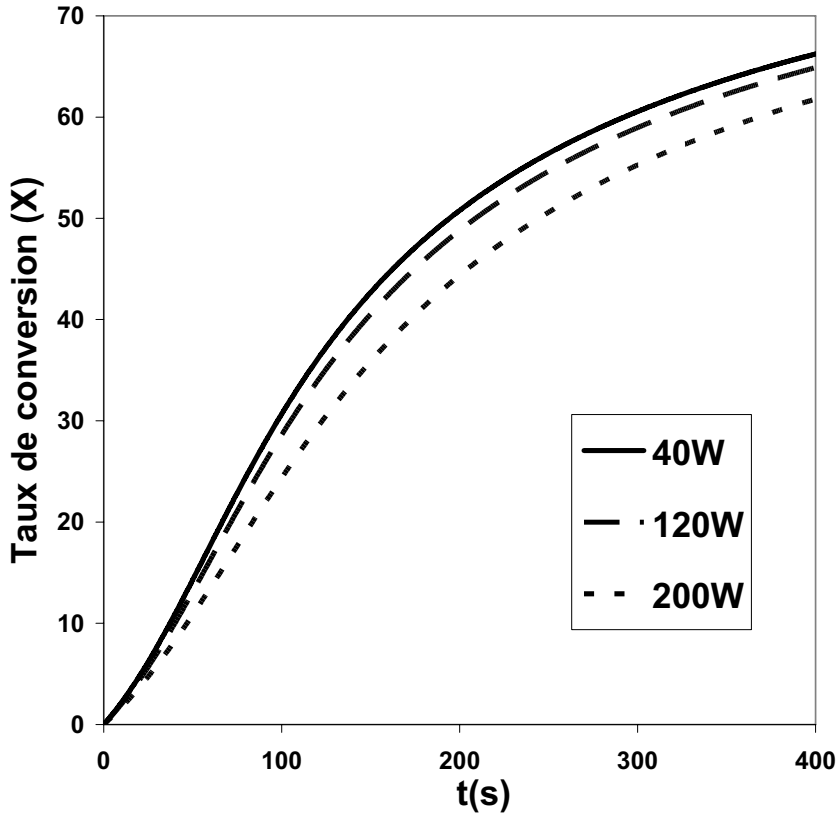


Figure 3.17 *: Taux de conversion simulé (%) du système CL/C10/C20/MWNT à 180°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de 0.5% de MWNT à différentes puissances d'ultrasons.*

5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'influence des NTC sur les cinétiques de la PAACL grâce à la calorimétrie différentielle. Afin de minimiser les erreurs expérimentales, produites par la méthode employée, un modèle autocatalytique empirique a été combiné à un algorithme évolutionnaire développé dans notre équipe.

Nous avons montré que l'addition de MWNT ralentit la PAACL. En outre, l'état de dispersion de ces derniers a joué un rôle important sur les cinétiques de polymérisation, un meilleur état de dispersion menant à une vitesse de polymérisation plus faible.

Par ailleurs, le modèle cinétique a révélé que l'effet inhibitif produit par l'évolution de la teneur en NTC n'a pas la même origine que l'effet inhibitif produit par les différents états de dispersion. L'augmentation de la teneur en NTC entraîne une diminution de l'autocatalyse alors qu'une puissance dispersive plus grande provoque une diminution de la constante cinétique, ce qui pourrait être du à une gêne stérique produite par les NTC.

Dans le chapitre 4, on réalise une étude cinétique basée sur la détermination des propriétés rhéologiques durant la PAACL en présence de NTC.

CHAPITRE 4

Etude rhéocinétique de l'influence des nanotubes de carbone sur la polymérisation du lactame 6

1 Introduction 109

1.1 La rhéologie 109
1.2 La rhéocinétique 109
1.3 Objectifs de l'étude et conditions opératoires 110

2 Influence de la présence des nanotubes sur la rhéocinétique 111

2.1 Estimation du comportement thermique du système Couette/rhéomètre 112
2.2 Application du modèle cinétique et mise en place d'un modèle rhéocinétique 113

3 Influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur le comportement rhéocinétique. 116

4 Origine de l'effet inhibitif des nanotubes de carbone sur la vitesse de polymérisation 118

5 Conclusion 122

1 Introduction

1.1 La rhéologie

La rhéologie est la science qui s'appuie sur l'étude de la déformation et l'écoulement de la matière. Une grande partie de la rhéologie a été consacrée à la mise au point d'équations constitutives, ou lois de comportement, qui consistent à établir une relation entre le tenseur des contraintes et le tenseur des déformations. Selon leur réponse après une déformation, on peut citer trois types de comportements (cf. figure 4.1).

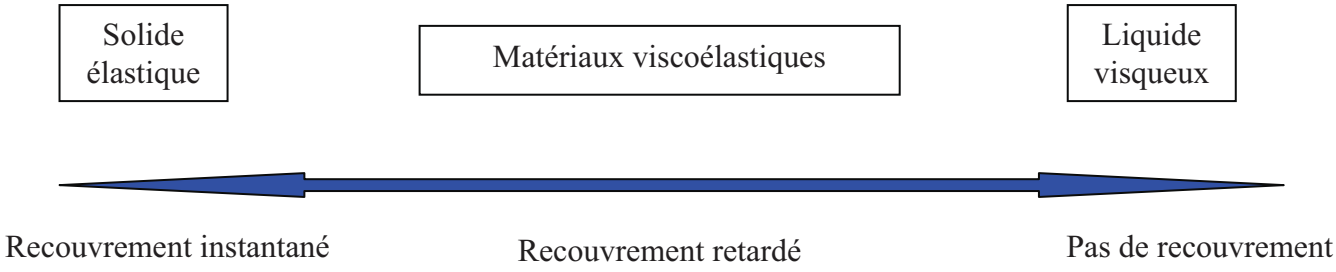


Figure 4.1 *: Différents types de comportements rhéologiques*

Les solides élastiques sont des matériaux qui reprennent leur forme initiale dès que la contrainte imposée redevient nulle. Ils obéissent à la loi de Hooke du nom du célèbre savant qui l'identifia en 1678 :

$$\tau = G\gamma \tag{4.1}$$

Les liquides visqueux, contrairement aux solides élastiques ne reprennent pas leur forme initiale si la contrainte devient nulle. Ils obéissent à la loi de Newton :

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \tag{4.2}$$

Les matériaux viscoélastiques ont quant à eux un comportement intermédiaire entre les solides élastiques et les liquides visqueux. Les matériaux polymères sont dans ce cas.

1.2 La rhéocinétique

Pendant une réaction de polymérisation, la viscosité du milieu augmente considérablement au fur et à mesure que le monomère réagit pour former des chaînes macromoléculaires. L'augmentation de la viscosité permet donc de suivre les cinétiques de polymérisation. Cette approche basée sur l'étude de la viscosité pendant la polymérisation s'appelle la rhéocinétique.

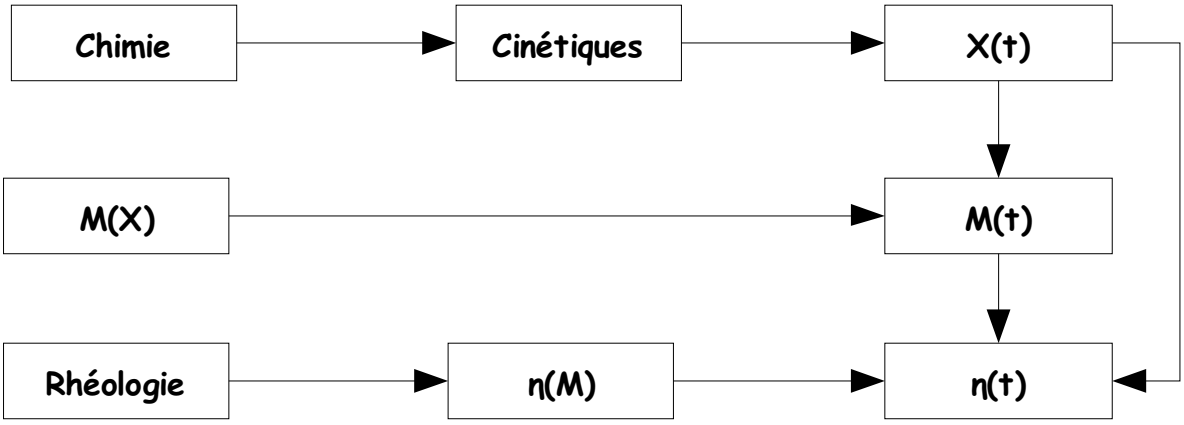


***Figure 4.2** : Principe des mesures rhéocinétiques [98].*

Ce terme a été introduit pour la première fois par Cherkinskii en 1977 [99]. Ce dernier étudiait alors des réactions de polymérisation et de dépolymérisation. Depuis, plusieurs auteurs ont exploré cette méthode. Ainsi Kulichikhin et al [100] ont étudié la polymérisation radicalaire de l'acrylamide dans un viscosimètre rotatif muni d'un double cylindre. La rhéocinétique a permis de prévoir l'évolution de la viscosité en fonction du temps et les constantes cinétiques obtenues étaient proches de celles déterminées par analyse chimique.

Luisier [91] a étudié l'augmentation de la viscosité durant la polymérisation anionique du lauryllactame dans un réacteur Couette. Il a mis au point une relation entre la viscosité et le degré de conversion à différentes températures.

Sibal et al [88] et Davé et al [89] ont établi une corrélation entre le comportement rhéologique et les cinétiques de polymérisation du CL. Les réactions étaient suivies à l'aide de rhéomètres munis de systèmes d'injection permettant l'incorporation des échantillons entres deux plateaux parallèles.

Afin de suivre l'augmentation de la viscosité durant la PAACL en présence de MWNT, un réacteur de type Couette a été conçu pour s'adapter à notre rhéomètre. La méthode dite « Analogie Couette» a ensuite été appliquée afin de tenir compte des effets de bord présents dans notre réacteur et qui ne sont pas pris en compte pour le calcul d'un réacteur Couette idéal. Pour plus de détails sur la géométrie du réacteur et l'analogie Couette se reporter au chapitre 2.

1.3 Objectifs de l'étude et conditions opératoires

L'influence des NTC sur la vitesse de la PAACL a été étudiée dans le chapitre 3. Il a été établi d'une part que les NTC ralentissent la vitesse de polymérisation et d'autre part que celle-ci dépend également de l'état de dispersion des NTC dans la solution de monomère.

Le principal objectif de cette partie est d'observer l'effet des NTC sur l'évolution de la viscosité du système de polymérisation CL/C10/C20/MWNT. Un modèle rhéologique permettant de prédire le comportement rhéologique du système durant la PAACL sera identifié. Il sera couplé au modèle cinétique établi au chapitre 3.

Enfin, grâce aux études cinétiques, rhéocinétiques, mais également aux résultats sur la mesure des masses molaires, plusieurs hypothèses seront proposées afin d'expliquer l'effet inhibitif des NTC.

La température de consigne dans le réacteur Couette a été choisie à 180°C. A une température plus élevée, le monomère commence à s'évaporer en formant des bulles qui peuvent rester piégées dans milieu réactionnel, le comportement rhéologique de ce dernier étant alors modifié.

2 Influence de la présence des nanotubes sur la rhéocinétique

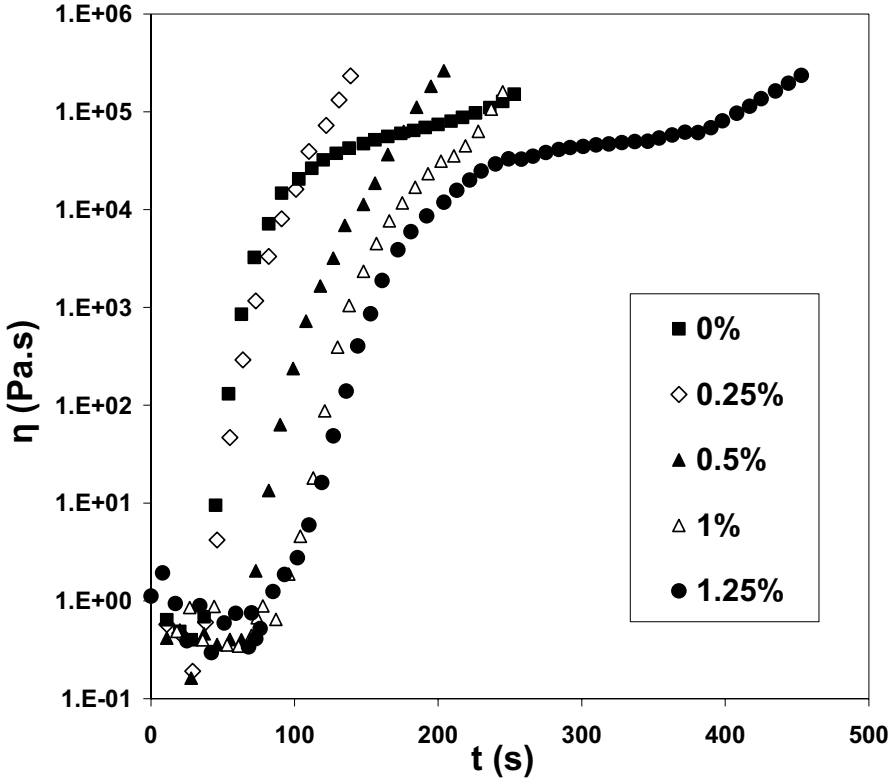


Figure 4.3. *Viscosité complexe (η) durant la PAACL à 180°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de différentes teneurs de MWNT. Puissance dispersive : 40W.*

La figure 4.3 montre l'évolution de la viscosité complexe durant la PAACL en présence de NTC. Il semblerait que la polymérisation commence à partir d'un temps de latence, qui pourrait être assimilé au premier coup d'oeil à une période d'induction. La similarité s'arrête néanmoins là. En effet, le comportement observé n'est pas celui d'une période d'induction. Si tel avait été le cas, ce phénomène aurait été observé par les études cinétiques menées par voie calorimétrique et qui ont été décrites au chapitre 3. Or ces études n'ont relevé aucun phénomène d'induction ni à 220°C ni à 180°C.

L'étude cinétique effectuée dans le chapitre 3 a permis l'identification du comportement cinétique par un modèle empirique à 180°C. Afin de pouvoir utiliser ce modèle, nous avons voulu savoir si le système formé par le Couette dans le rhéomètre était isotherme.

2.1 Estimation du comportement thermique du système Couette/rhéomètre

Bien que la température de consigne du rhéomètre soit fixée à 180°C, l'évacuation de la chaleur est moins efficace que dans le cas de la DSC. Nous avons donc voulu vérifier si le réacteur Couette pouvait tout de même être assimilé à un système isotherme. Pour ce faire nous avons comparé le taux de conversion obtenu grâce au modèle établi au chapitre 3 avec des valeurs expérimentales de conversion obtenues par extraction du monomère résiduel. Les résultats sont présentés dans la figure 4.4.

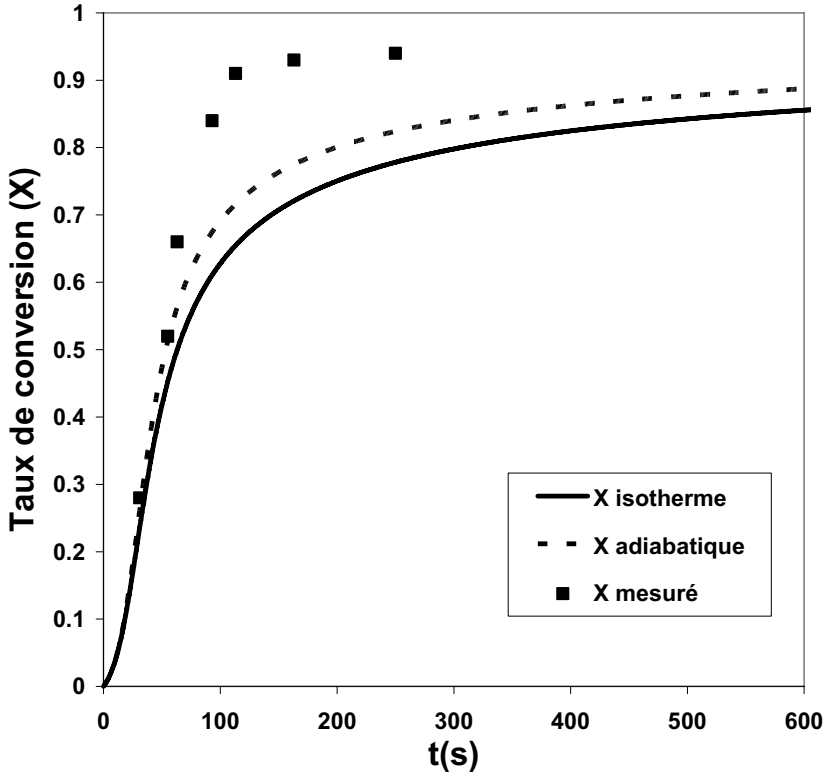


Figure 4.4 *: Evolution du taux de conversion expérimental comparé aux modèles en régime isotherme ou adiabatique lors de la PAACL à 180°C avec 0.3% d'amorceur et 0.3% d'activateur.*

Comme on peut le remarquer dans la figure 4.4, le comportement dans le réacteur Couette n'est pas isotherme, le taux de conversion expérimental étant supérieur au taux de conversion isotherme. Nous avons donc voulu savoir si le système étudié est adiabatique. En régime adiabatique, toute la chaleur dégagée par la réaction n'est pas évacuée mais contribue à l'augmentation de la température dans le système. Cette chaleur peut être exprimée en termes de puissance (P) et est définie par l'équation 3.12. Pour le calcul en régime adiabatique, nous devons prendre en compte l'évolution de la température, l'équation 3.12 devient donc :

$$P = -(-\Delta H_{pol}) M_0 k_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})(1+BX)(1-X)^n \qquad (4.3)$$

La constante k_0 et l'énergie d'activation E_a ont été déterminées en comparant les résultats cinétiques à 180°C et 220°C. Bien que cette détermination ne soit pas rigoureuse, il nous faudrait pour cela refaire les expériences à d'autres températures, elle nous permet d'obtenir une première approximation de ces constantes. Nous trouvons ainsi : E_a=51kJ/mol et k_0= 1724s^{-1}.

L'équation 4.4 décrit l'augmentation de la température du milieu produite par la réaction :

$$P = \frac{d}{dt}\left[M_0 X c_{pol} T_{\circ C} + M_0 (1 - X) c_{mon} T_{\circ C} \right] \tag{4.4}$$

c_{pol}=2.8474 J/g.°C et c_{mon}=2.4495 J/g.°C étant respectivement la capacité calorifique du polymère et du monomère [94].

En regroupant les équations 4.3 et 4.4 on obtient un système différentiel qui peut être résolu par une méthode Runge Kutta d'ordre 4, ce qui nous permet de tracer la courbe en régime adiabatique (cf. figure 4.4). En analysant cette figure, on remarque que la modélisation pour un système adiabatique se rapproche un peu plus des résultats expérimentaux que la modélisation en système isotherme. Les résultats adiabatiques sont proches de ceux expérimentaux jusqu'à ce qu'une conversion d'environ 50% soit atteinte cependant, dès que l'on dépasse cette valeur de conversion la comparaison n'est plus possible. Ceci est probablement dû au fait que lors de la modélisation adiabatique nous n'avons pas pris en compte la chaleur dégagée par la cristallisation. En effet, l'étude cinétique par DSC à 180°C a montré que les effets de cristallisation peuvent être considérés comme négligeables seulement jusqu'à des taux de conversion compris entre 30% et 50%.

Toutefois, en examinant le figure 4.4, tout particulièrement aux temps faibles, on peut dire que le modèle isotherme tout comme le modèle adiabatique fournissent une approximation relativement bonne de l'évolution de la conversion en fonction du temps jusqu'à une valeur de 50% de cette dernière.

Ces résultats ont été obtenus sur le PA6 sans NTC. Concernant les NC, étant donné que la cinétique est ralentie, le dégagement de chaleur s'effectue plus lentement, le maintien isotherme de la température notamment en début de polymérisation devrait donc être meilleur que dans le cas de la PAACL sans NTC.

2.2 Application du modèle cinétique et mise en place d'un modèle rhéocinétique

Le modèle identifié au chapitre 3 peut être utilisé, en première approximation, afin d'exprimer l'évolution de la viscosité en fonction du degré de conversion durant la PAACL en présence de NTC jusqu'à des taux de conversion maximaux de 50% comme l'illustre la figure 4.5.

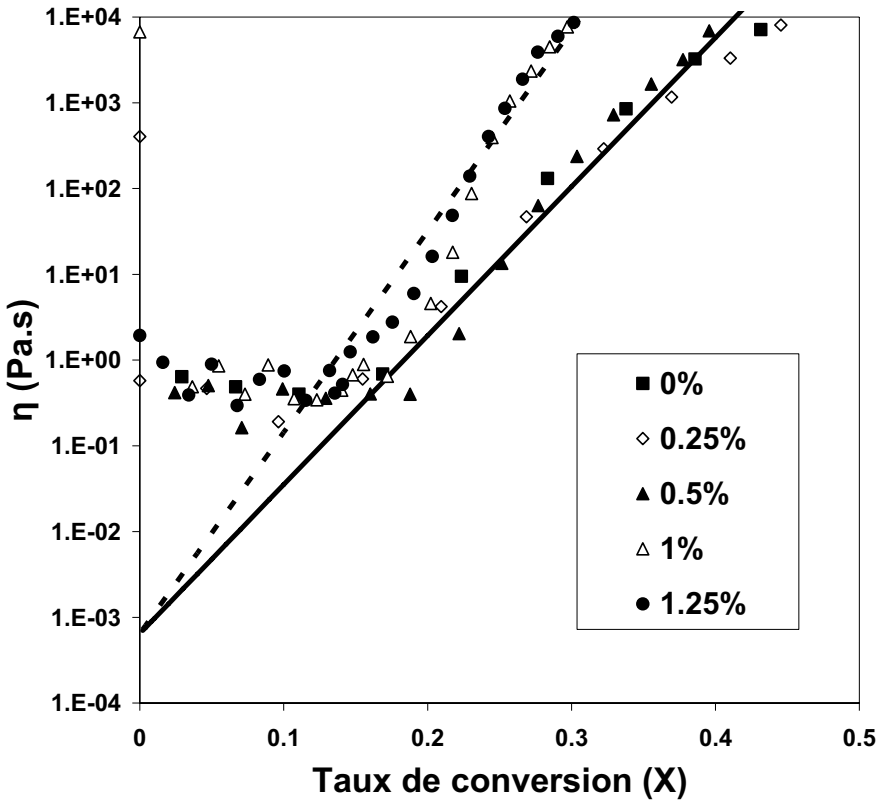


Figure 4.5 *Viscosité complexe (η) en fonction du degré de conversion (X) durant la PAACL à 180°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de différentes teneurs en MWNT. Puissance dispersive : 40W*

La figure 4.5 confirme le fait qu'il n'y a pas de période d'induction. La viscosité semble rester constante au début de la polymérisation jusqu'à ce que le degré de conversion soit de 15 à 20%. Ce comportement est du à la sensibilité du rhéomètre couplé au réacteur Couette. Le couple mesuré par le rhéomètre doit être supérieur à 10^{-4} N.m, cette valeur étant la limite inférieure de mesure de l'appareil. Ce couple étant atteint pour un taux de conversion compris entre 15 et 20% pour nos essais de polymérisation, l'évolution de la viscosité avant que ces degrés de conversion ne soient atteints ne peut donc être mesurée.

En étudiant les résultats présentés dans la figure 4.5, on peut noter deux comportements distincts selon la teneur en NTC. Pour des teneurs supérieures ou égales à 1%, l'augmentation de la viscosité est visible dès que le degré de conversion atteint 15%. Pour des teneurs inférieures ou égales à 0.5% l'augmentation de la viscosité est visible à partir d'un taux de conversion d'environ 20%.

La différence de comportement observée, souligne l'effet de le présence des NTC sur l'évolution de la viscosité durant la PAACL. Ainsi, pour de faibles teneurs (jusque 0.5%) et jusqu'à un taux de conversion de 50% les NTC n'ont pas d'influence sur la viscosité, l'évolution de cette dernière étant la même avec ou sans NTC.

Pour des teneurs plus élevées en NTC (supérieures ou égales à 1%), on observe une augmentation de la viscosité beaucoup plus rapide. Une viscosité de 10000Pa.s est atteinte pour 50% de conversion pour le polymère pur ou faiblement chargé, alors que pour le polymère à haute teneur (≥1%) cette valeur de viscosité est atteinte dès 30%.

Lorsque l'on considère l'échantillon ne contenant pas de NTC, on remarque une dépendance exponentielle de la viscosité en fonction de la conversion comme le montre la droite pleine de la figure 4.5. Par extrapolation, la valeur de viscosité du monomère (à X=0) a été trouvée égale à 7.10^{-4} Pa.s. Le modèle suivant décrit le comportement observé :

$$\eta = \eta_0 \exp(mX) \tag{4.5}$$

η étant la viscosité complexe du système de polymérisation CL/C10/C20/MWNT, η_0 la viscosité complexe du CL, m une constante

Le modèle a été identifié par la méthode des moindres carrés et la valeur de m pour l'échantillon sans NTC a été trouvée égale à 40. Les échantillons faiblement chargés (≤0.5%) ayant le même comportement rhéologique que l'échantillon sans NTC, ils ont donc la même valeur de m qui sera notée $m_{faible} = 40$.

Les échantillons fortement chargés (≥1% de NTC) présentent un comportement différent des échantillons faiblement chargés. Néanmoins, leur comportement peut être également identifié par le modèle exponentiel de l'équation (4.3) comme le montre la droite en pointillés de la figure 4.5. La valeur de la constante m à été trouvée à : m_{fort}=54.

Le modèle que nous avons employé ici a déjà été utilisé pour décrire le comportement rhéologique durant la PAACL. Ainsi Davé et al. [89] et Sibal et al. [88] ont trouvé qu'en dessous d'un certain degré de conversion, 70% et 50% respectivement, le comportement rhéologique, à différentes températures, peut être identifié par le modèle phénoménologique décrit par l'équation (4.5). Les valeurs de m trouvées respectivement par ces deux auteurs ont été de 17.5 et 19.5. Ces valeurs sont plus petites que celles que nous avons trouvées (40 et 54) néanmoins elles sont du même ordre de grandeur.

Durant son travail de thèse, [101] Sibal a trouvé que la viscosité du monomère dépend de la température suivant une loi d'Arrhenius qui est décrite par l'équation (4.6) :

$$\eta_0(T) = 2.7 \times 10^{-7} \exp(3525/T) \tag{4.6}$$

En utilisant l'équation (4.6), la viscosité du monomère à 180°C a été trouvée égale à 6.10^{-4} Pa.s, ce qui est proche de la valeur que nous avons trouvé expérimentalement (7.10^{-4} Pa.s).

Tout comme pour les études précédentes, le modèle phénoménologique décrit par l'équation (4.5) ne s'applique que jusqu'à un certain degré de conversion que l'on appellera degré de conversion critique X_c. Pour les échantillons faiblement chargés et respectivement fortement chargés, le modèle de l'équation (4.3) a été appliqué jusqu'à une conversion de X_{c_faible}=50% et X_{c_fort}=30%.

L'évolution de la viscosité simulée grâce au modèle après X_c ne permet pas une bonne estimation de l'évolution réelle de la viscosité et cela pour plusieurs raisons.

Comme nous l'avons décrit dans la partie 2.1, après une certaine valeur de conversion, le comportement réel ne peut plus être rapproché par un comportement isotherme.

De plus, la cristallisation a également une influence sur la viscosité du milieu. Ainsi, lors de l'étude de la PAACL, entre 130°C et 160°C, la différence de comportement observée après X_c a été causée par l'apparition de cristaux qui ont contribué à l'augmentation de la viscosité en se comportant comme des charges (interlocking mechanism) [88, 89]. Le même phénomène est présent dans notre cas. En outre, il a été montré que les NTC peuvent agir comme agents nucléants favorisant la cristallisation et augmentant sa vitesse.[102]

L'influence des NTC sur la viscosité durant la PAACL est clairement visible sur la figure 4.3. En comparant les résultats obtenus pour l'échantillon sans NTC et l'échantillon contenant seulement 0.25% de NTC, on peut voir qu'après une valeur de viscosité de 10000 Pa.s correspondant à X_c, l'augmentation de la viscosité est 6 fois plus grande pour l'échantillon contenant des NTC que pour l'échantillon pur. Cet effet illustre la cristallisation et l'augmentation de la vitesse de cristallisation comme mentionné plus haut mais probablement aussi la présence d'un réseau de NTC qui combiné au réseau macromoléculaire entraîne une augmentation de la viscosité.

Les échantillons fortement chargés (1% et 1.25%) montrent une augmentation de la viscosité beaucoup plus forte que les autres échantillons comme on le remarque dans la figure 4.5. Néanmoins, l'augmentation de la viscosité de l'échantillon le plus chargé (1.25%) est plus lente que celle de l'échantillon à 1% à partir de X_c comme on peut le voir dans la figure 4.3. Ce comportement peut être significatif d'une mauvaise dispersion ou d'un phénomène de re-aggregation.

3 Influence de l'état de dispersion des nanotubes de carbone sur le comportement rhéocinétique

La dispersion finale des NTC dans les NC, dépend de leur dispersion initiale dans le monomère grâce aux ultrasons. Une augmentation de la puissance des ultrasons ou du temps d'exposition devrait mener à une meilleure dispersion des nanotubes dans le monomère.

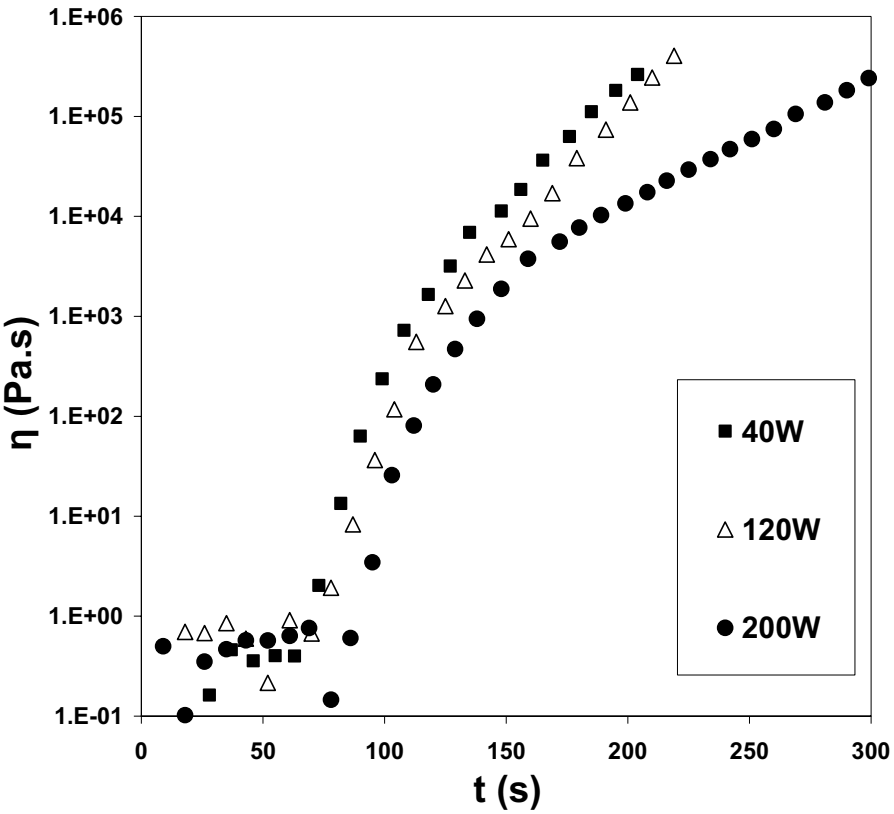


Figure 4.6. *: Effet de la puissance d'ultrasons sur l'évolution de la viscosité complexe (η) durant la PAACL à 180°C à 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de 0.5% de NTC.*

La figure 4.6 présente l'évolution de la viscosité pour différentes puissances d'ultrasons. On remarque, comme attendu, qu'une augmentation de la puissance en ultrasons entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation, cet effet ayant déjà été observé lors des essais cinétiques par DSC. En se basant sur le modèle cinétique établi au chapitre 3, l'évolution de la viscosité en fonction du degré de conversion est représentée dans la figure 4.7.

Jusqu'à ce que le degré de conversion critique (X_c) soit atteint, on n'observe pratiquement pas de différence entre les différents essais (40W, 120W et 200W). L'évolution de la viscosité en fonction de la conversion durant la PAACL jusqu'à X_c en présence de MWNT ne permet donc pas de déterminer l'état de dispersion de ces derniers dans la matrice polymère.

On peut néanmoins noter une différence de comportement une fois cette valeur critique X_c (correspondant à une viscosité de 10000 Pa.s), dépassée. Comme on peut le voir dans la figure 4.6, l'échantillon ayant reçu la plus grande puissance en ultrasons (200W) présente une évolution de la viscosité beaucoup plus lente que les autres échantillons. Ceci peut être du au fait que les NTC ont été partiellement détruits par les ultrasons [103] et ne forment donc plus un réseau aussi compact que dans les cas précédents, cela ayant pour conséquences une augmentation moins rapide de la viscosité.

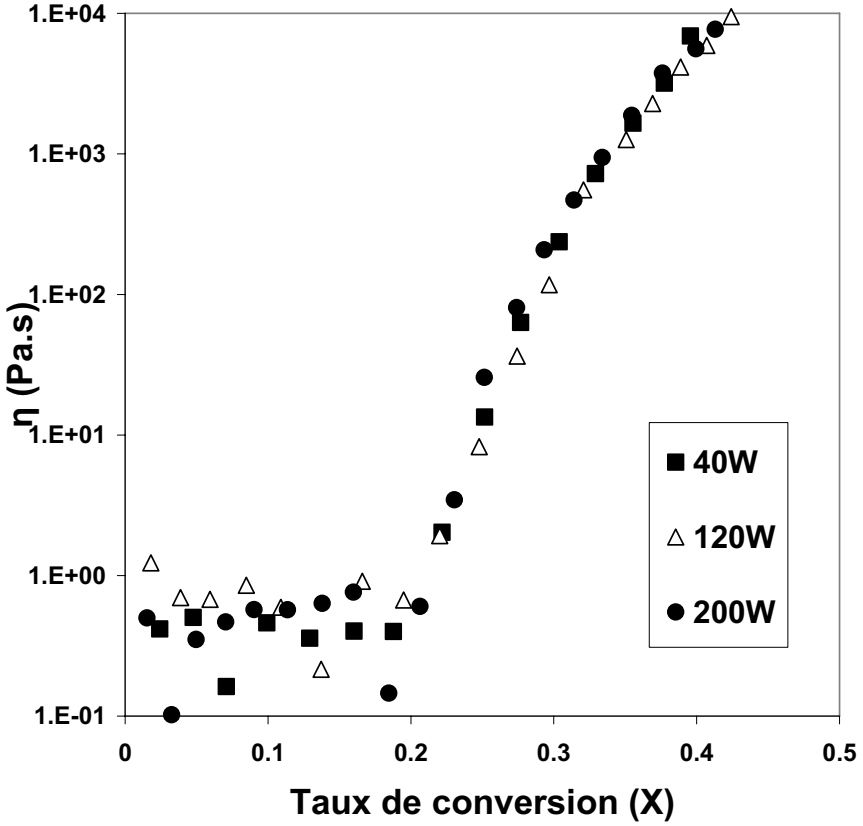


Figure 4.7. *Viscosité complexe (η) en fonction du degré de conversion (X) durant la PAACL à 180°C avec 0.3% d'activateur et 0.3% de catalyseur en présence de 0.5% de MWNT, à différentes puissances d'ultrasons.*

4 Origine de l'effet inhibitif des nanotubes de carbone sur la vitesse de polymérisation

La figure 1.10.b.bas. montre les NTC utilisés dans nos essais observés par MET. Comme on peut le remarquer, les NTC ont des diamètres variables ainsi que des morphologies différentes. En effet, on peut voir des nanotubes multiparois mais également quelques nanotubes monoparoi, biparoi et également de structures « coniques ». Il est toutefois important de noter que l'échantillon ne contient presque pas de carbone amorphe et contient un peu de catalyseur provenant de la synthèse des NTC. Le catalyseur se présente sous la forme de petits points noirs, comme il a pu être déterminé expérimentalement par un spectromètre de rayons X couplé au microscope.

Le catalyseur utilisé pour la fabrication des NTC est une poudre Fe/Al_2O_3. Mateva et al [69] ont montré que l'alumine pouvait jouer le rôle de catalyseur de la PAACL. Cet effet n'est néanmoins pas observé dans notre cas du fait de la très faible présence de particules Fe/Al_2O_3 dans l'échantillon de NTC. La figure 4.8 résulte de l'analyse des MWNT employés dans cette étude par analyse thermogravimétrique. La perte de poids presque nulle jusque 400°C (0.3% en masse) indique un haut degré de pureté des NTC et leur absence de fonctionnalisation.

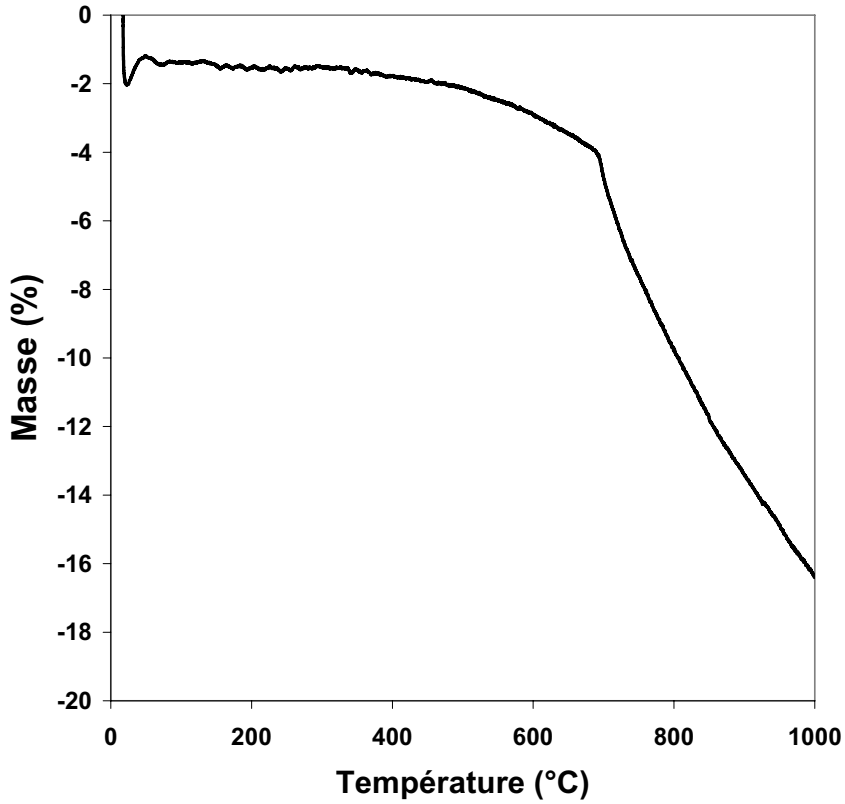


Figure 4.8 *: Analyse thermogravimétrique des MWNT utilisés pour cette étude.*

En considérant, du fait de leur faible teneur en impuretés, que les NTC utilisés sont responsables de l'inhibition de la PAACL, quelle est l'origine de ce phénomène ? Ce pourrait-il que les NTC aient neutralisé en partie l'activateur et/ou le catalyseur utilisés pour la PAACL ?

Si une partie de l'activateur a réagi avec les NTC, alors la masse molaire du PA6 devrait augmenter avec la teneur des NTC. Le tableau 4.1 compare la masse molaire obtenue expérimentalement par GPC et la masse molaire estimée pour différentes conditions expérimentales. En considérant que les réactions de branchement ou de polycondensation sont limitées au début de la polymérisation, la masse molaire estimée est obtenue grâce à la relation 4.7:

$$M_n = X \frac{[M_0]}{[A]} M_{mon} \tag{4.7}$$

M_n étant la masse molaire estimée, $[M_0]$ la teneur initiale en monomère, $[A]$ la teneur initiale en activateur et M_{mon} la masse molaire du CL.

Tableau 4.1. *Masse molaire expérimentale vs estimée après la PAACL avec 0.3% de catalyseur et 0.3% d'activateur en présence de NTC.*

MWNT (%)	Viscosité complexe à 180°C(Pa.s)	Temps total de polymérisation(s)	Estimée		Mesurée	
			Conversion	Mn ($g.mol^{-1}$)	Mn ($g.mol^{-1}$)	Indice de polydispersité
0	0.01	30	0.12	16000	18000	2
	15000	125	0.56	72000	77000	1.9
0.25	230000	160	0.62	80000	84000	1.6
0.5	240000	299	0.60	78000	80000	1.8
1	0.01	50	0.09	12000	8500	1.6
1.25	220000	470	0.3	49000	27000	1.7

Comme on peut le remarquer dans le tableau 4.1, les échantillons faiblement chargés (jusque 0.5%) présentent des masses molaires estimées très proches des masses molaires mesurées. Le petit écart peut provenir du fait d'une part, que le système n'est pas parfaitement isotherme et que la GPC a été calibrée avec des étalons de polystyrène, d'autre part. L'indice de polydispersité semble diminuer avec l'ajout de NTC. Néanmoins cette diminution n'est pas suffisamment grande, de 1.9 à 1.7 en valeur moyenne, pour signifier un changement brutal de mécanisme de terminaison.

En considérant l'évolution de la masse molaire en fonction de la teneur en NTC on peut donc affirmer qu'il n'y a pas de réaction entre l'activateur et les NTC.

Avant la découverte des NTC, beaucoup de recherches se sont concentrées sur les fullerènes [104]. Ainsi, il a été montré qu'il peut y avoir une réaction entre le sec-butyllithium et les C_{60} formant des anions de C_{60}. Ces anions sont stabilisés par la délocalisation des charges négatives sur la cage du fullerène. Cet effet stabilisant est supposé être encore plus fort dans le cas des NTC. D'ailleurs, ces derniers ont déjà été fonctionnalisés par de anions butyles secondaires. Les NTC chargés négativement ont alors initié la polymérisation anionique du styrène. [105]

En se basant sur ces résultants, il se pourrait que les anions caprolactamate utilisés en tant que catalyseurs de la PAACL aient réagi avec les NTC. Cette réaction pourrait mener à la formation d'un complexe ionique entre le NTC, l'anion caprolactamate et le cation de sodium par un mécanisme de physisorption à la surface des NTC. La polymérisation anionique pourrait dans ce cas être initiée par le complexe NTC-CL-Na ainsi formé. Champetier et al [106] ont d'ailleurs proposé un mécanisme de la PAACL basé sur la formation d'un complexe intermédiaire comme le montre la figure 4.7.

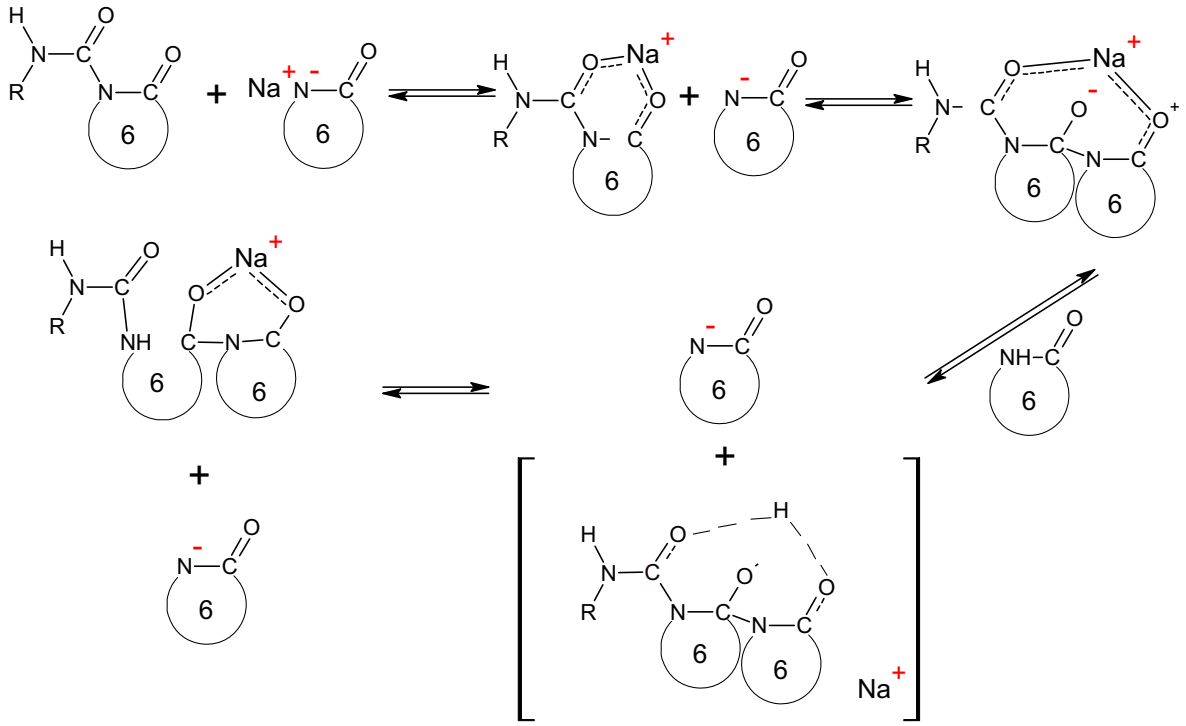


Figure 4.7*. Mécanisme lactamolytique de la PAACL proposé par Champetier et al [106].*

Frunze et al [107] ont étudié le mécanisme de la polymérisation anionique des lactames par une méthode de conductimètrie en solution. Ils ont trouvé que la polymérisation se faisait grâce à des anions libres en solutions mais également grâce à des « paires » d'ions et ont suggéré un mécanisme de coordination ionique similaire à celui proposé par Champetier et al.[106] Lorsque les NTC sont présents, un mécanisme similaire peut être considéré. Grâce à une meilleure stabilisation de la charge négative par le NTC (par un effet de résonance), le complexe NTC-CL-Na est plus stable que le complexe Na-CL et réagit ainsi plus difficilement avec le monomère ou l'activateur.

Cela pourrait ainsi expliquer le fait que la vitesse de polymérisation diminue avec l'augmentation de la teneur en NTC dans le système de polymérisation. Ce mécanisme pourrait d'ailleurs confirmer l'hypothèse expliquant la diminution de la constante cinétique observée pour une meilleure dispersion. En effet, l'augmentation de la puissance des ultrasons aurait pour effet une meilleure dispersion des NTC augmentant ainsi la surface de contact entre NTC et système réactionnel favorisant ainsi les réactions entre catalyseurs et NTC.

A la fin de la polymérisation, les NTC et les macromolécules forment un réseau interpénétré [108]. La réaction de polymérisation est alors gênée par la grande viscosité du milieu et la diffusion des monomères vers les centres actifs devient donc de plus en plus difficile au fur et à mesure que la teneur en NTC augmente. [109]. Pour cette raison, le degré de conversion est bien souvent plus faible en présence de NTC que sans.

5 Conclusion

Cette partie complète les résultants observés par calorimétrie différentielle. En accord avec le chapitre 3, nous avons montré, par voie rhéologique cette fois, que les NTC ralentissent la PAACL. Bien que l'état de dispersion influence également la vitesse de polymérisation, cet effet n'est que très faiblement visible avec une étude rhéocinétique. Néanmoins l'évolution de la viscosité durant la PAACL a montré que des puissances d'ultrasons élevées peuvent éventuellement détruire partiellement les NTC. En outre, l'étude rhéocinétique a montré une différence de comportement entre les échantillons faiblement chargés (≥0.5%) et fortement chargés (≤1%), ces derniers présentant une augmentation de la viscosité en fonction du degré de conversion beaucoup plus rapide que les premiers du fait de la présence des NTC.

Les mesures de masses molaires ont montré qu'il n'y a pas de réaction entre l'activateur et les NTC. Au contraire, une réaction entre ces derniers et le catalyseur ne peut pas être négligée. La formation d'un complexe ionique entre les NTC et le catalyseur a été proposée pour expliquer le phénomène inhibitif observé.

CHAPITRE 5

Etude des seuils de percolation sur les nanocomposites à matrice polyamide 6 et polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone

1 Introduction 127

2 Percolation rhéologique 127

2.1 Comportement rhéologique des polymères 127
2.2 Percolation rhéologique lors d'un procédé de polymérisation 128
2.3 Percolation rhéologique lors de l'ajout de charges ou nanotubes de carbone 128
2.4 Critères de détermination du seuil de percolation rhéologique 130

3 Percolation électrique 131

3.1 Introduction 131
3.2 Conductivité électrique des nanotubes de carbone 132

4 Double percolation lors de la polymérisation anionique en présence de nanotubes de carbone 135

4.1 Percolation produite par la réaction de polymérisation 135
4.2 Percolation des nanotubes de carbone 136
4.3 Conclusion 138

5 Nanocomposites à matrice polystyrène et renforts de nanotubes de carbone : seuils de percolation 139

5.1 Introduction 139
5.2 Seuil de percolation électrique 139
5.3 Seuil de percolation rhéologique 140

6 Seuils de percolation électrique et rhéologique : pourquoi une telle différence ? 145

6.1 Introduction 145
6.2 Influence de la méthode de mesure sur le seuil de percolation électrique 146
6.3 Influence de la méthode de mesure sur le seuil de percolation rhéologique 146
6.4 Influence de la méthode de préparation des nanocomposites sur les seuils de percolation 149
6.5 Seuil de percolation rhéologique < seuil de percolation électrique 150
6.6 Seuil de percolation rhéologique ≥ seuil de percolation électrique 152

7 Conclusion 153

1 Introduction

Ce chapitre sera divisé en deux grandes parties. La première partie reprendra les résultats présentés au chapitre 4 pour s'attarder sur le phénomène de gélation observé lors de la polymérisation et qui peut être assimilé à un phénomène de percolation. On étudiera également l'influence des NTC sur l'évolution de la viscosité afin de déterminer un seuil de percolation rhéologique des NTC dans la matrice PA6.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur la détermination des seuils de percolation électrique et rhéologique des NTC dans une matrice PS. On essayera notamment de comprendre pourquoi il y a une différence entre ces deux seuils.

2 Percolation rhéologique

2.1 Comportement rhéologique des polymères

Le comportement rhéologique des polymères est complexe et dépend de beaucoup de facteurs tels que : le taux de cisaillement, la masse molaire, le taux d'enchevêtrements, le taux de réticulation, la température, le polymère dissous en solution ou à l'état fondu…

La plupart des polymères présentent un comportement newtonien pour des taux de cisaillement bas ou, à basses fréquences, lorsque la déformation imposée est oscillatoire. Le comportement newtonien, comme précisé au chapitre 4, illustre une proportionnalité entre le taux de cisaillement et la contrainte, le facteur de proportionnalité étant la viscosité.

Lorsque le taux de cisaillement dépasse un certain seuil, le comportement n'est plus newtonien. La viscosité n'est plus constante mais dépend du taux de cisaillement. Ce comportement est dit pseudo-plastique ou rhéofluidifiant.

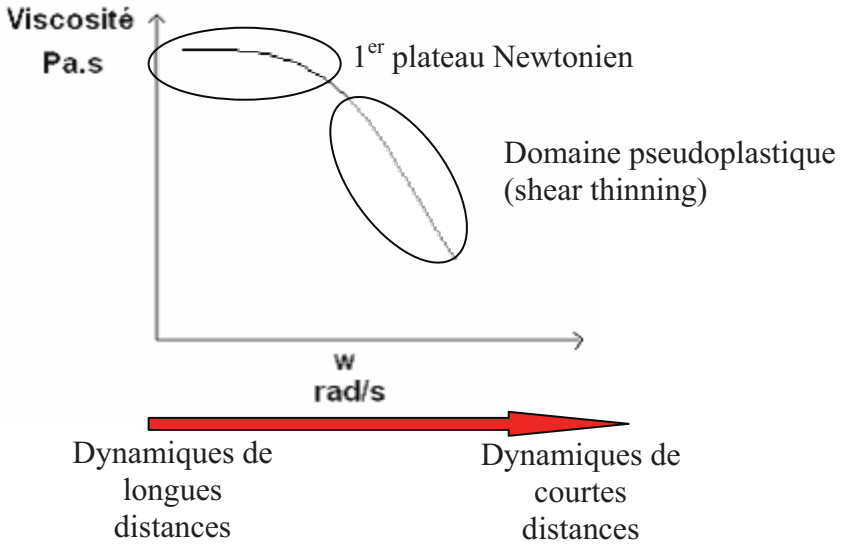


Figure 5.1 *: Comportement général des matériaux polymères.*

La figure 5.1 illustre les deux comportements mentionnés ci-dessus. Le comportement newtonien à faible taux de cisaillement décrit l'écoulement du polymère pour des temps très longs. Ce comportement est plus connu sous le nom de reptation (voir DeGennes [110]) et décrit l'écoulement de la macromolécule le long de son axe. Pour des cisaillements plus élevés, les temps de déformation sont beaucoup plus courts. Les macromolécules subissent alors des élongations brutales et se déplacent par mouvements localisés qui sont fortement dépendants des frottements internes.

2.2 Percolation rhéologique lors d'un procédé de polymérisation

Flory a été le premier à avoir introduit la notion de percolation lors d'un procédé de polymérisation. A l'époque il ne parlait cependant pas de percolation, terme introduit bien plus tard, mais de « gélation ». Ce terme provient du mot gel et est employé pour décrire un procédé entraînant la formation d'un gel tridimensionnel. Ce dernier est défini par un milieu dit « solide » constitué de longues molécules reliées entre elles pour former un réseau tridimensionnel et un milieu « liquide » constitué de petites molécules indépendantes. Parmi les gels, on distingue deux familles : les gels chimiques et les gels réversibles.

Lors de la formation d'un gel chimique, les liaisons entre les longues molécules que l'on peut également appeler points de réticulation, sont des liaisons covalentes. Les gels ainsi formés sont définitifs, le seul moyen de les dissoudre étant de rompre leur liaisons covalentes.

Les gels réversibles sont formés grâce à des liaisons faibles entres les longues molécules. Ces liaisons peuvent être facilement cassées, dans certaines conditions, menant ainsi à la disparition du réseau tridimensionnel sans pour autant détruire les molécules le constituant.[111]

En ce qui concerne les polymères on observe les deux cas. Les thermodurcissables sont formés par un gel chimique, c'est la raison pour laquelle ces matériaux sont dans la plupart des cas non recyclables. Pour ce qui est des polymères thermoplastiques, on se trouve plutôt dans le cas d'un gel physique produit par l'enchevêtrement des macromolécules les unes avec les autres.

Lors d'un procédé de polymérisation, au début de la réaction le milieu contient de petites molécules (monomère et dans certains cas solvant). Au fur et à mesure de la réaction les macromolécules se forment puis grandissent. Lorsqu'elles atteignent une longueur critique les macromolécules s'enchevêtrent formant ainsi un réseau tridimensionnel, on parle alors de gélation.

2.3 Percolation rhéologique lors de l'ajout de charges ou nanotubes de carbone

Cette fois-ci, on s'intéresse au réseau tridimensionnel formé par les charges contenues dans la matrice polymère. On ne traitera ici que le cas des NTC, mais ce raisonnement, peut bien entendu, s'appliquer à d'autres charges.

Suivant la teneur en NTC, le comportement rhéologique du nanocomposite change. Bien que ce comportement soit très complexe, on peut néanmoins différencier trois cas de figure (cf. figure 5.2). Dans un premier temps, lorsque la teneur en NTC est faible on ne remarque pas de changements par rapport au comportement du polymère pur. Les NTC se comportent alors comme des objets isolés et influent peu sur la réponse rhéologique de la matrice polymère.

Lorsque l'on ajoute de plus en plus de NTC, le comportement rhéologique change à partir d'une certaine teneur. Cette dernière est considérée comme le seuil de percolation rhéologique.

Enfin, pour de fortes teneurs, les NTC vont se réaggreger entraînant ainsi la disparition du réseau tridimensionnel qu'ils formaient auparavant.

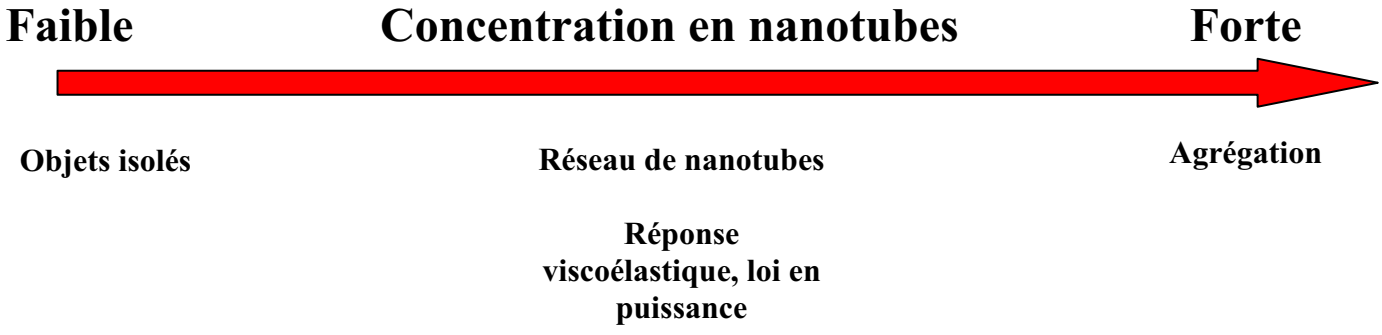


Figure 5.2 *: Différentes structures selon la teneur en NTC dans la matrice polymère.*

Le changement de comportement à partir d'une certaine teneur en NTC est souvent décrit par le passage d'un comportement liquide visqueux à celui d'un comportement de type solide pour une gamme de fréquences donnée.

Ce passage, décrit par la figure 5.3., est un critère en soi pour la détermination du seuil de percolation. Cette méthode repose néanmoins essentiellement sur l'observation graphique des résultats, elle est donc très subjective bien que dans certains cas elle puisse fournir des résultats assez spectaculaires.

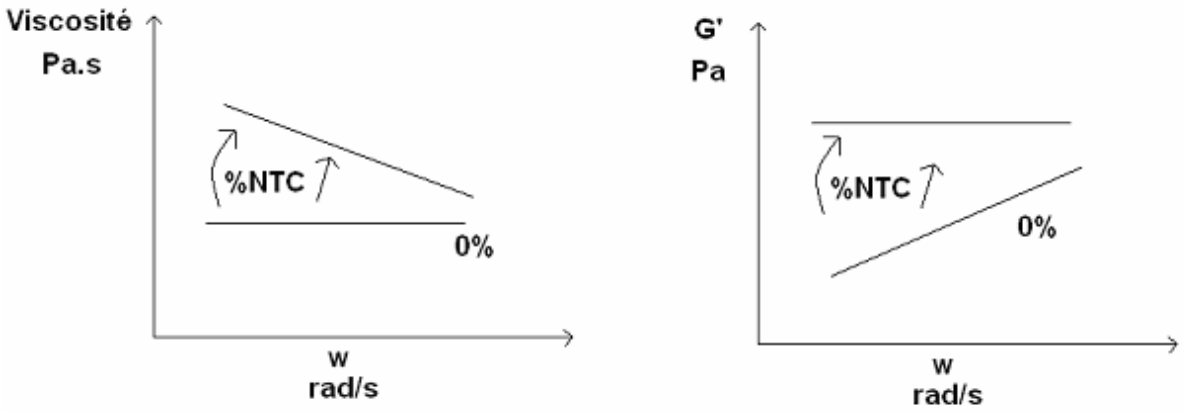


Figure 5.3 *: Passage d'un comportement Newtonien à un comportement de type solide lors du seuil de percolation rhéologique.*

2.4 Critères de détermination du seuil de percolation rhéologique

Le tableau 5.1 décrit différentes méthodes de détermination des seuils de percolation rhéologique. Ces méthodes peuvent être classées suivant deux critères selon que le seuil est déterminé graphiquement ou par calcul.

Tableau 5.1 *: Différentes méthodes de détermination du seuil de percolation rhéologique.*

Critère	Méthode	Références
Graphique	G'=f(ω) $p>p_c$: formation d'un plateau à basses fréquences $p<p_c$: G' ↘ si ω ↘	21,112-121
	G''=f(ω) Id G' mais moins évident	112-116, 118, 119, 121
	η=f(ω) $p>p_c$: comportement de type solide à basse fréquence $p<p_c$: comportement newtonien à basse fréquence	112, 113, 115, 116, 118, 121
	η, G',G''= f(%NTC) à basse fréquence $p>p_c$: η,G',G'' ↗ $p<p_c$: η,G',G''=η,G',G''(polymère pur)	112, 113
	G'=f(G'') $p>p_c$: changement de pente $p<p_c$: même pente que le polymère pur	113, 116
	tan δ = f(ω) $p>p_c$: tan δ ≠ f(ω) $p<p_c$: tan δ = f(ω)	112, 116, 118, 120-122
	dη/dω= f(ω) $p>p_c$: n ↗ $p<p_c$: n faible	112
	tan δ = f(%NTC) pour différentes ω p_c= point d'intersection des différents courbes	116
	Van Gurp-Palmen plot. δ=f(G*) p_c=changement de la courbe	121
	η*= f(G*) $p>p_c$: changement de la courbe $p<p_c$: même courbe que le polymère pur	123
Loi en puissance	$G' \alpha (p-p_{cG'})^{\beta_{G'}}$	123
	$\eta \alpha (p-p_{c,\eta})^{\beta\eta}$	115

Le principal inconvénient des méthodes graphiques est leur subjectivité. En effet, contrairement à la percolation électrique, pour laquelle on observe des écarts de conductivité de plusieurs ordres de grandeur au niveau du seuil de percolation, les écarts observés au niveau du seuil de percolation rhéologique sont beaucoup plus petits. Dans le meilleur des cas on observe 2 ou 3 ordres de grandeur.

En outre, le seuil de percolation peut varier suivant la représentation choisie. Il est important de noter que lors des essais rhéologiques en régime dynamique le rhéomètre mesure un couple associé à une déformation imposée et donc connue. A partir de ces données, ainsi que des données relatives à la géométrie utilisée (plan/plan, cône/plan, Couette…), on obtient les données rhéologiques (la viscosité, le module élastique, le module de perte et l'angle de perte). Les différentes méthodes décrites dans le tableau 5.1 se basent donc toutes sur les mêmes données initiales, ce qui change est la manière dont elles sont traitées et représentées.

La loi de percolation a été adaptée au comportement rhéologique pour obtenir les lois décrites dans les deux dernières lignes du tableau 5.1. Ces lois de percolation permettent d'obtenir un seuil de percolation de manière plus « objective » que les critères graphiques, néanmoins leur précision est également limitée par les faibles écarts observés lors du seuil de percolation rhéologique.

3 Percolation électrique

3.1 Introduction

Lorsque l'on charge une matrice isolante (e.g. polymère) avec des charges conductrices (noir de carbone, NTC, particules métalliques…) on remarque qu'en dessous d'une certaine teneur en charges le composite est isolant. A partir de cette teneur dite critique la conductivité électrique augmente brutalement. Cette teneur critique est plus communément appelée seuil de percolation électrique (p_c). Ce phénomène s'explique par l'apparition d'un chemin de charges conductrices dans la matrice à partir de p_c.

Les NTC sont de très bons conducteurs électriques. En les mélangeants avec une matrice polymère isolante, soit une conductivité de 10^{-11} $S.cm^{-1}$ équivalente à une résistivité de 10^{11} $Ohm.cm^{-1}$, on peut obtenir des matériaux ayant des conductivités suffisantes pour les applications anti-statiques, comme par exemple les pièces automobiles en contact avec le carburant. En général, une conductivité électrique de l'ordre de 10^{-8} $S.cm^{-1}$ est suffisante pour des applications anti-statiques. [124]

3.2 Conductivité électrique des nanotubes de carbone

Le tableau 5.2, donne quelques valeurs de conductivité de plusieurs matériaux. En ce qui concerne les NTC, les valeurs changent d'une équipe à une autre et d'un procédé de mesure à un autre et dépendent également du type de NTC.

Tableau 5.2 *: Conductivité de différents matériaux et des nanotubes de carbone.*

Matériau	Conductivité $S.cm^{-1}$	Référence
Graphite (dans plan)	26000	125
Graphite	772	126
Diamant	$10^{-10} \rightarrow 1000$	
Cuivre	600000	
Nanofibres de carbone (VGCF)	300-600	127
SWNT (dopés $SOCl_2$)	2500	128
SWNT	500	
	3000-5000	127
	885	129
MWNT	10	130
	1850	131
	1000-2000	132
	$6 \rightarrow 200000$	125

Bien que les NTC n'aient pas une conductivité exceptionnelle comparée au cuivre, leur atout provient de la haute densité de courant qu'ils laissent passer avec un faible effet joule.

3.2.1 Critère graphique pour la détermination du seuil de percolation électrique

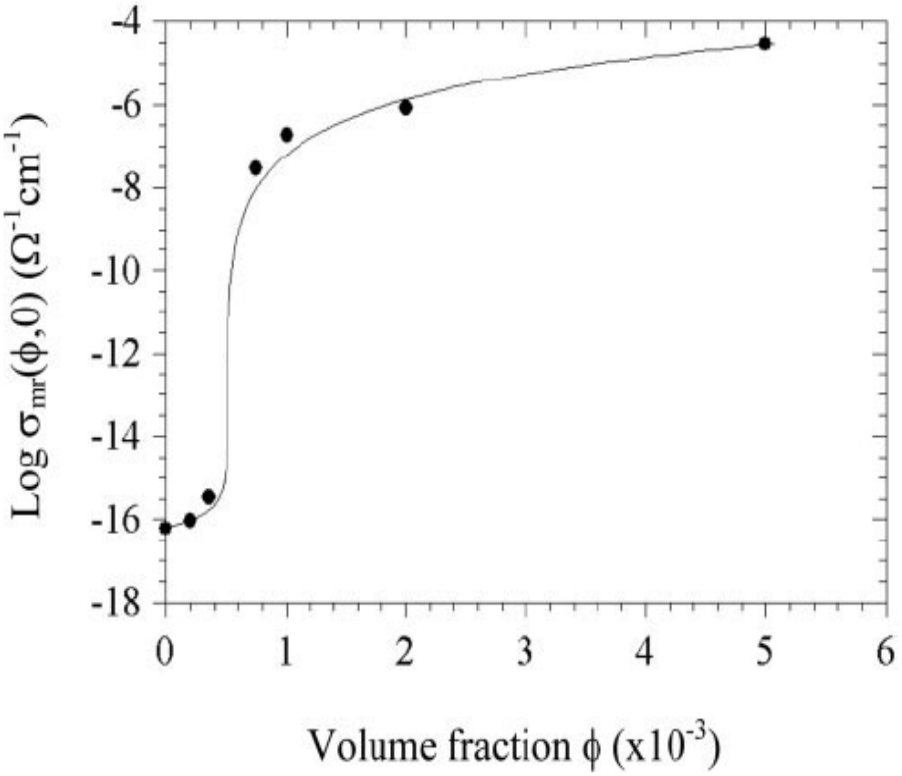


Figure 5.4 *: Exemple de seuil de percolation électrique [133].*

Lorsque l'on trace l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la teneur en charges conductrices dans une matrice isolante, on observe généralement une allure en S (voir figure 5.4). Cette courbe peut être divisée en 3 parties :

- très faible conductivité électrique pour de petites teneurs en charges (matériau isolant)
- seuil de percolation : brusque changement de comportement
- comportement conducteur pour une teneur en charges supérieure au seuil de percolation

On peut donc déterminer graphiquement le seuil de percolation en observant ce changement de comportement.

3.2.2 Détermination du seuil de percolation électrique grâce au modèle du circuit équivalent

Le seuil de percolation électrique peut être déterminé grâce à l'adaptation de la loi de percolation décrite par l'équation (1.1). On obtient alors les équations 5.1 et 5.2.[134] :

$$\sigma_e = \frac{\sigma}{\sigma_0} = (p - p_c)^t \quad p > p_c \tag{5.1}$$

$$\sigma_e = \frac{\sigma}{\sigma_0} = (p_c - p)^{-s} \quad p < p_c \tag{5.2}$$

σ_e est la conductivité effective, σ la conductivité du composite, σ_0 un paramètre ajustable [130].

Les constantes t et s sont assumées universelles i.e. elle dépendent seulement de la dimension du système et non de la géométrie des clusters [134].

Les valeurs de référence (t_{3D}=2 ; s_{3D} =0.73)* sont les valeurs obtenues pour une distribution statistique des charges en contact direct les unes avec les autres [124, 134]. On peut remarquer que la valeur théorique de la constante t_{3D} est bien différente de celle du coefficient $\beta_{3D=}$0.41 [134] utilisé par la loi de percolation générale (cf. équation 1.1). Cette différence est due au fait que toutes les liaisons du cluster infini ne participent pas à la conduction. Ainsi une grande partie de la « masse » dans le modèle général n'est pas prise en compte par le modèle électrique.

Il arrive très souvent que les valeurs des constantes obtenues expérimentalement soient bien différentes des valeurs statistiques. Plusieurs explications sont proposées à cet effet.

3.2.2.1 Contact direct entre les nanotubes

La loi de percolation électrique est inspirée de la loi de percolation générale pour laquelle le cluster percolant est formé par des sites en contact direct les uns avec les autres. Lorsque les valeurs des constantes t et s sont proches des valeurs statistiques on peut conclure que le chemin conducteur est formé par des charges en contact direct les unes avec les autres. Autrement dit, dans ce cas de figure, le courant électrique, transite directement à travers l'interface formée par le contact direct entre les charges. Nous verrons dans la partie suivante qu'une autre forme de transfert de charge est possible.

3.2.2.2 Contact indirect entre les nanotubes : Fluctuation induced tunneling (FIT)

Selon cette théorie FIT il existe un « transfert par saut d'électrons» (hopping transfert) activé thermiquement entre des charges conductrices déconnectées ou faiblement connectées. Les électrons pourraient donc « sauter » sur des distances plus ou moins longues en fonction de la température, d'une charge conductrice à une autre.

Les NTC dans les matrices polymère étant bien souvent entourés par une couche de polymère, ce phénomène serait courant dans ce type de composite, la distance de saut étant de l'ordre de 5nm [115, 118].

* Les indices 3D désignent un système tridimensionnel, les constantes étant différentes pour des systèmes bidimensionnels (t_{2D}=1.3).

4 Double percolation lors de la polymérisation anionique en présence de nanotubes de carbone

4.1 Percolation produite par la réaction de polymérisation

Dans le chapitre 4 nous avons étudié le comportement rhéologique de la PAACL en présence de NTC. Le milieu est initialement composé en majorité de molécules de monomères et a le comportement à la température de réaction (180°C) d'un liquide visqueux. Comme précisé dans la partie 2.2, au cours de la polymérisation on observe un phénomène de gélation provoqué par l'enchevêtrement des macromolécules lorsqu'elles atteignent la longueur critique d'enchevêtrement. Les mesures rhéologiques durant la polymérisation devraient illustrer ce phénomène.

Un des moyens les plus performants de déterminer un phénomène de gélation est de suivre l'évolution de tan δ qui est définie par l'équation :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{5.3}$$

Pour rappel G' le module élastique et G'' le module de perte sont définis par l'équation 5.4 où G* est le module complexe :

$$G^* = G' + iG'' \tag{5.4}$$

Le module élastique caractérise la réponse en phase avec la déformation. Le module de perte est associé à la réponse de type visqueux, en quadrature de phase par rapport à la déformation. Lorsque G''>G', le module visqueux prime sur le module élastique, le comportement du milieu se rapproche plus de celui d'un liquide visqueux. Dans le cas contraire, le comportement est plus proche du cas d'un solide élastique. Lors du phénomène de gélation, l'apparition d'enchevêtrements rigidifie le système qui tend alors vers un comportement de type solide. La gélation peut donc être identifiée lorsque la valeur de tan δ atteint son maximum.

La figure 5.5 présente l'évolution de la tan δ en fonction de la conversion durant la PAACL en présence de NTC.

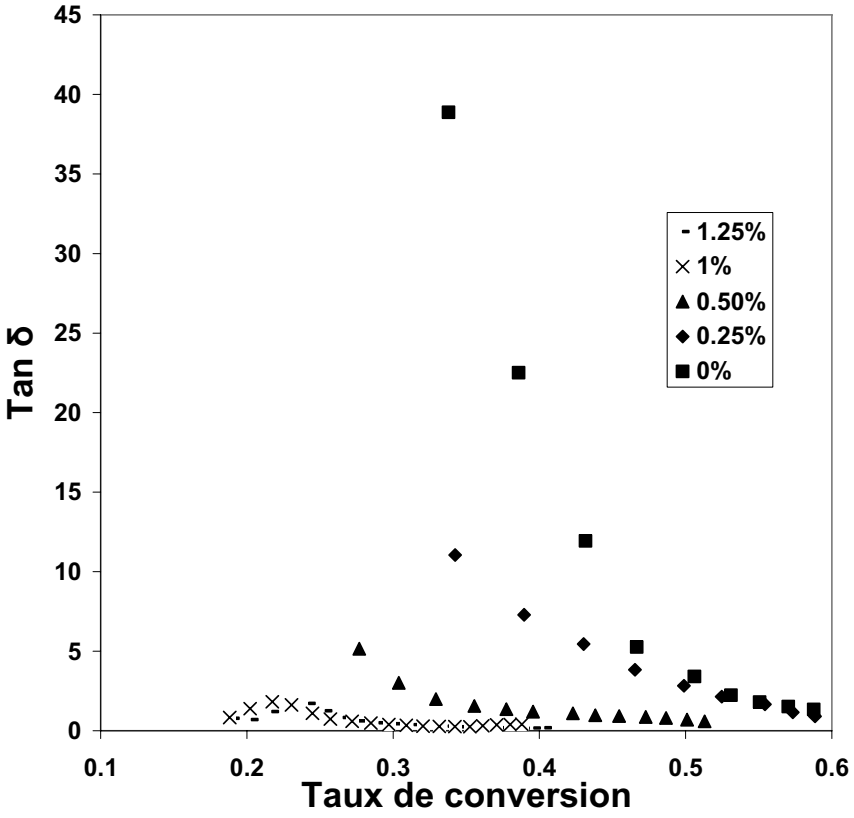


Figure 5.5 *: Tan δ en fonction de la conversion durant la PAACL à 180°C, 0.3% d'amorceur, 0.3% de catalyseur à différentes teneurs de MWNT.*

En examinant les courbes à fortes teneurs (≥1%), on peut remarquer que la tan δ atteint un maximum entre 20 et 30% de conversion. Comme on peut le remarquer les valeurs de tan δ pour de faibles conversions n'ont pas été représentées. Ces valeurs n'ont pas pu être déterminées du fait de la faible sensibilité du rhéomètre aux faibles viscosités évoquée au chapitre 4. Pour cette raison, les pics de tan δ pour de faibles teneurs en NTC n'ont pas pu être identifiés. On peut néanmoins remarquer que le phénomène de gélation déterminé par le maximum de tan δ a lieu pour une conversion maximale de 30% soit une masse molaire critique d'enchevêtrement inférieure à 49000g/mol selon l'équation 4.7.

4.2 Percolation des nanotubes de carbone

Lorsque l'on analyse la figure 4.5, on remarque qu'il y a une différence de comportement entre les échantillons fortement chargés (≥1%) et faiblement chargés (≤0.5%). Cette différence semble être visible également sur la figure 5.5. Pourquoi une telle différence ? Se pourrait il que l'on soit en présence d'un seuil de percolation rhéologique entre 0.5% et 1% des NTC dans la matrice polyamide ?

Pour répondre à cette question, nous avons essayé de déterminer le seuil de percolation rhéologique sur les échantillons obtenus après polymérisation. Ces mesures ont été assez difficiles à réaliser à cause de la dégradation à haute température du polyamide en présence d'oxygène et d'eau. Nous avons finalement pu obtenir les résultats présentés dans la figure 5.6 sur des échantillons contenant encore le monomère résiduel.* Ces essais on été effectués dans le Couette sur des échantillons prélevés tels quels après la PAACL.

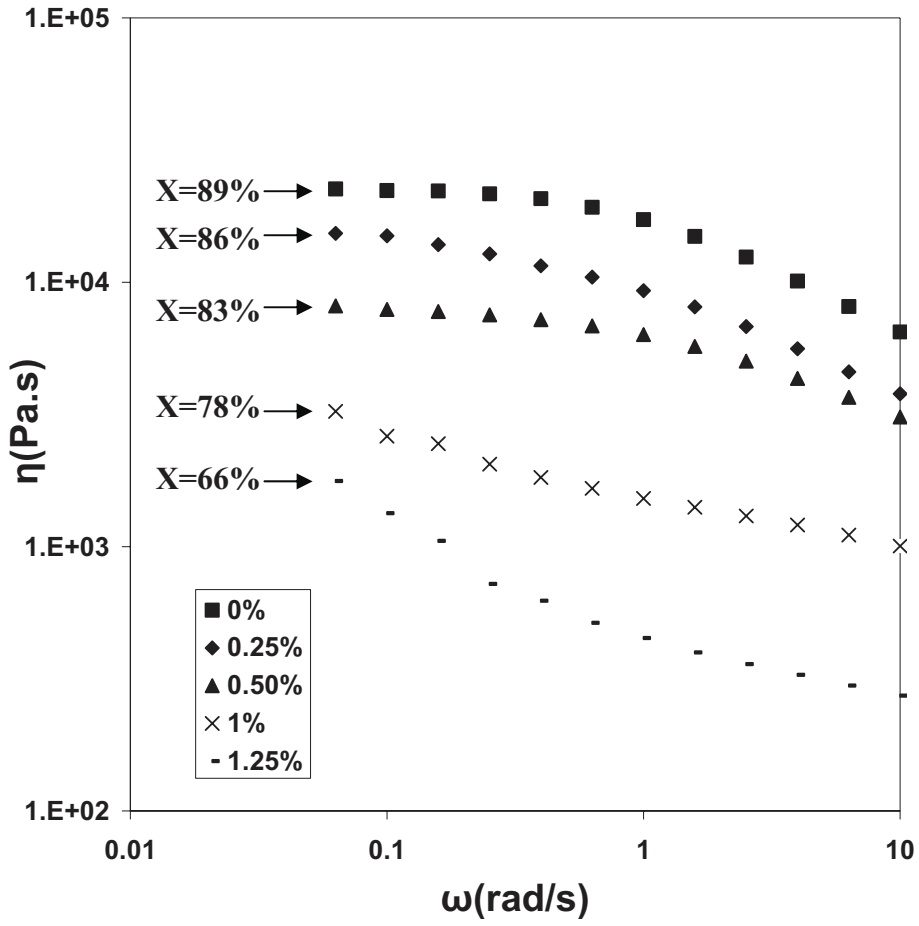


Figure 5.6 *: Evolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence à 240°C sur de NC à matrice PA6 et à avec différents teneurs en NTC dans le dispositif Couette pour une déformation de 2%. Le taux de conversion pour chaque NC est indiqué par une flèche.*

* Les conditions expérimentales ne nous ont pas permis de faire les essais de percolation sur des échantillons sans monomère résiduel, notamment du fait que le PA6 se dégrade lorsqu'on le presse à haute température pour faire des essais en plateaux parallèles. Une autre solution envisagée a été de faire fondre des granulés de NC (dont on avait extrait le monomère résiduel) dans le dispositif Couette, cependant, la viscosité des échantillons est telle que des bulles d'air restent emprisonnées, faussant ainsi la mesure.

En examinant la figure 5.6 on remarque qu'il y a une diminution globale de la viscosité avec l'ajout de NTC. Cela peut sembler paradoxal puisque l'ajout de charges contribue plutôt à l'augmentation de la viscosité. Ce comportement n'est, cependant, pas dû à la présence de NTC mais au fait que la matrice polymère de chaque échantillon est différente. En effet, les échantillons décrits par la figure 5.6 présentent des taux de conversion différents et par conséquent des distributions de masses molaires différentes.* De plus, le monomère résiduel présent encore dans la matrice contribue, lui aussi, à la diminution de viscosité.

Bien que les matrices (macromolécules + monomère résiduel) soient différentes d'un échantillon à un autre, on peut néanmoins remarquer une différence de comportement entre les échantillons faiblement concentrés en NTC (≤0.5%) et fortement concentrés (≥1%). En effet, les échantillons faiblement concentrés semblent avoir un comportement Newtonien à faible fréquence la viscosité ayant tendance à former un plateau. Dans le cas des échantillons fortement concentrés, la viscosité semble au contraire augmenter à basses fréquences ce qui est caractéristique d'un comportement de type solide.

Ce changement de comportement est le même que celui présenté dans la figure 5.3 et qui illustre le seuil de percolation rhéologique. Ce dernier se situerait dans notre cas entre 0.5 et 1%.

4.3 Conclusion

En comparant les différents résultats (rhéocinétiques et rhéologiques), tout porte à croire que le seuil de percolation rhéologique des NTC dans la matrice PA6 est entre 0.5 et 1%. Néanmoins, du fait que la matrice polymère n'est pas la même et contient également du monomère résiduel à différentes teneurs, le seuil de percolation déterminé est à prendre avec précaution. En tout état de cause, le seuil de percolation doit être déterminé en ne faisant varier qu'une seule variable (teneur en NTC).

Pour cette raison et afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la percolation rhéologique, il a été décidé de changer de matrice polymère tout en gardant le même procédé de synthèse de nanocomposites (polymérisation *in situ*).

* Le dispositif expérimental utilisé nécessite l'utilisation d'azote afin de ne pas dégrader le polymère ou inhiber la polymérisation. L'azote est apporté par une bouteille qui a une capacité limitée. L'ajout des NTC ralentissant la polymérisation (cf. chapitres 3 et 4), des taux de conversion plus élevés n'ont pas pu être obtenus du fait de la faible capacité de la bouteille d'azote.

5 Nanocomposites à matrice polystyrène et renforts de nanotubes de carbone : seuils de percolation

5.1 Introduction

Après les difficultés expérminentales rencontrées avec le PA6, on a choisi de travailler avec une matrice PS pour plusieurs raisons. Premièrement, le PS ne se dégrade pas à l'air. Nous avons donc pu effectuer des mesures rhéologiques à des fréquences faibles (<0.1rad/s) pour lesquelles les temps de mesure sont longs (plusieurs minutes voire plusieurs dizaines de minutes). Deuxièmement, la polymérisation radicalaire du styrène en présence de NTC est relativement facile à mettre en oeuvre et ne nécessite pas des conditions aussi drastiques que la PAACL. Enfin, même s'il y a un phénomène d'inhibition dû aux NTC, les temps de polymérisation sont relativement longs (plusieurs heures) et tous les échantillons atteignent des taux de conversion similaires à la fin des essais comme on peut le voir dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3 *: Masses molaires déterminées par GPC et taux de conversion déterminés par mesures gravimétriques des échantillons PS/NTC étudiés.*

%NTC	Mn(g.mol^{-1})	Mw(g.mol^{-1})	I_p	X (%)
0%	112000	270000	2.4	97.6
0.6%	88000	210000	2.4	96.5
0.7%	85000	207000	2.4	96.7
0.9%	100000	241000	2.4	96.5
1%	117000	262000	2.2	97.0
1.5%	85000	269000	3.2	96.7
3%	93000	224000	2.4	97.1

Dans cette partie nous avons étudié les propriétés électriques et rhéologiques de NC à matrice PS et à renforts de NTC en vue de déterminer les seuils de percolation respectifs et comprendre les mécanismes responsables de ces seuils.

5.2 Seuil de percolation électrique

La figure 5.7 montre l'évolution de la résistivité électrique d'échantillons de polystyrène avec différentes teneurs de NTC. On peut y noter une chute brutale de la résistivité pour une teneur critique comprise entre 0.5 et 0.6% ; ces valeurs définissant clairement le seuil de percolation électrique.

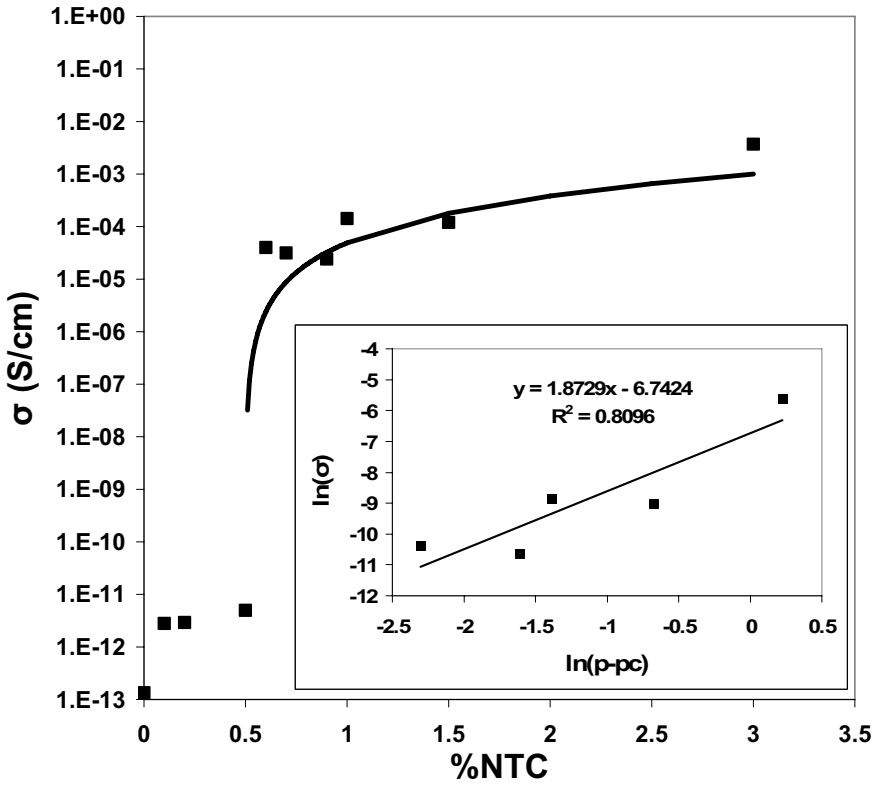


***Figure 5.7** : Conductivité électrique des nanocomposites à matrice PS en fonction de la teneur en NTC. En encart : loi de percolation réalisée avec des fractions volumiques.*

En appliquant la loi de percolation électrique aux résultats illustrés par la figure 5.7 un coefficient de percolation t_{3D} = 1.87, proche de la valeur théorique qui est de 2, a été trouvé. La conduction semble donc se faire à température ambiante par contact direct entre les NTC.

5.3 Seuil de percolation rhéologique

5.3.1 Précautions à prendre lors de la détermination du seuil de percolation rhéologique

5.3.1.1 Régime oscillatoire

Comme il a été mentionné dans la première partie de ce chapitre, la détermination du seuil de percolation rhéologique est un peu plus délicate que celle du seuil de percolation électrique.

Cette détermination a été faite pour l'écoulement du polymère en régime viscoélastique linéaire, pour lequel le module élastique G' ne dépend pas du taux de cisaillement. Pour de grandes fréquences (>100rad/s) et de grandes déformations (>10%), on se trouve dans le régime viscoélastique non linéaire. L'influence des NTC étant visible pour de très faibles fréquences (<1rad/s), c'est la raison pour laquelle nous avons choisi de travailler en régime linéaire.

En outre, la détermination du seuil de percolation rhéologique se fait sur le polymère chargé à l'état fondu. Etant donné que l'on veut observer l'effet des NTC sur l'écoulement, il est donc essentiel de ne pas perturber l'état de dispersion ces derniers pendant la mesure. Le domaine de fréquences (0.01 → 10 rad/s) et de déformation (au maximum 10%) a été choisi afin de ne pas perturber l'état de dispersion des NTC dans la matrice. Dans ces conditions, tous les essais sont répétitifs, indiquant que l'état de dispersion ne change pas au cours de la mesure.

5.3.2 Résultats expérimentaux

La figure 5.8 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence pour différentes teneurs de NTC dans du polystyrène.

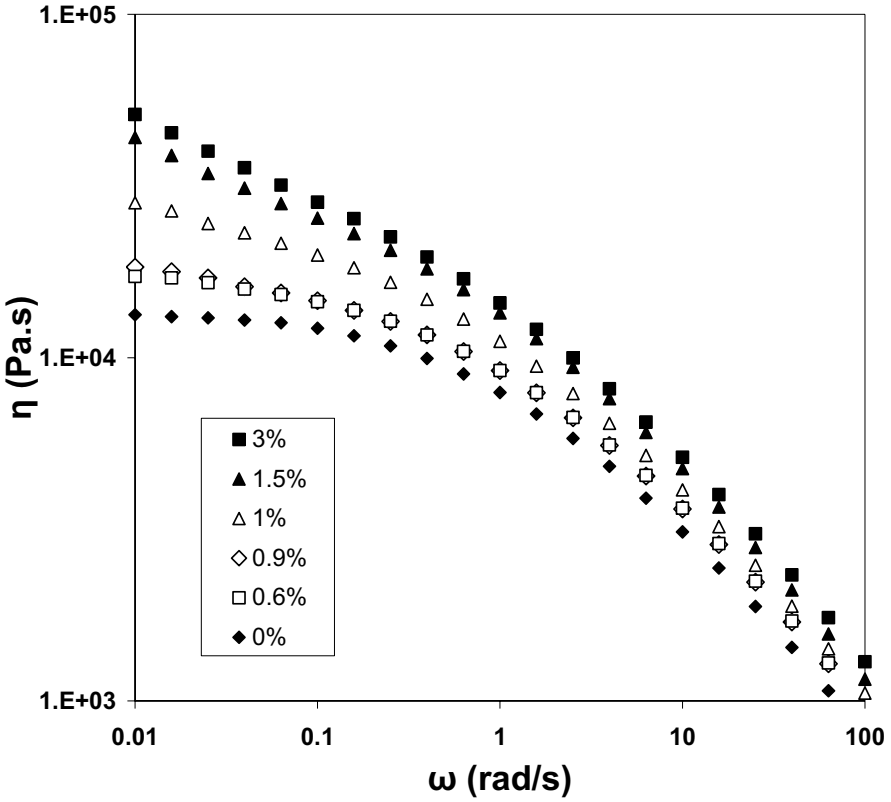


Figure 5.8 *: Viscosité complexe en fonction de la fréquence pour différentes teneurs de NTC. Mesures effectuées à l'aide du dispositif Couette.*

Le PS pur a un comportement typique illustré par un plateau newtonien à faible fréquence et un comportement pseudo plastique à haute fréquence. Avec l'ajout de NTC on remarque, dans un premier temps, que la viscosité globale augmente. Néanmoins, le comportement observé est le même que celui du polymère pur. Ainsi, jusqu'à une teneur en NTC de 0.9% on observe toujours la présence d'un plateau newtonien à faibles fréquences. A partir d'une teneur en NTC de 1% le plateau newtonien semble avoir disparu. Ce phénomène illustre le passage d'un comportement liquide à un comportement de type solide et est considéré comme le seuil de percolation rhéologique.

Le seuil de percolation rhéologique déterminé graphiquement grâce aux résultats expérimentaux présentés dans la figure 5.8 est compris entre 0.9 et 1%. Cette méthode graphique fait partie des méthodes de détermination du seuil de percolation rhéologique les plus courantes. Bien que dans notre cas, le seuil de percolation soit identifiable par cette méthode, cette dernière est en grande partie basée sur l'objectivité de l'observateur.

En utilisant nos résultats expérimentaux nous avons essayé toutes les méthodes de détermination du seuil de percolation décrites dans le tableau 5.1. Les résultats les plus spectaculaires ont été obtenus en observant l'évolution de la tan δ et du module élastique G'. Les autres résultats sont présentés en annexe C.

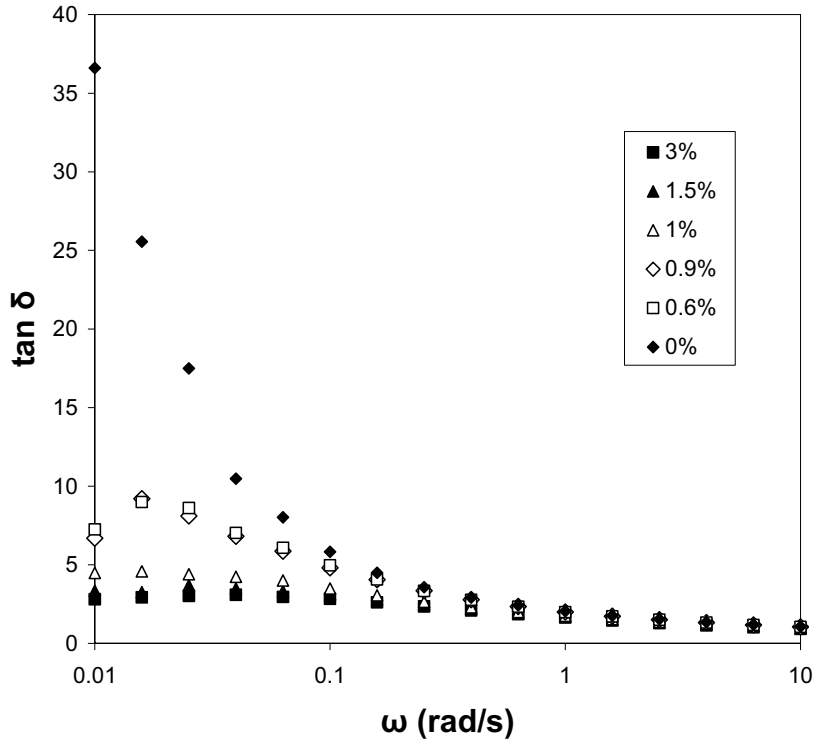


Figure 5.9 *: Tan δ en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en NTC à 180°C. Mesures effectués à l'aide du dispositif Couette.*

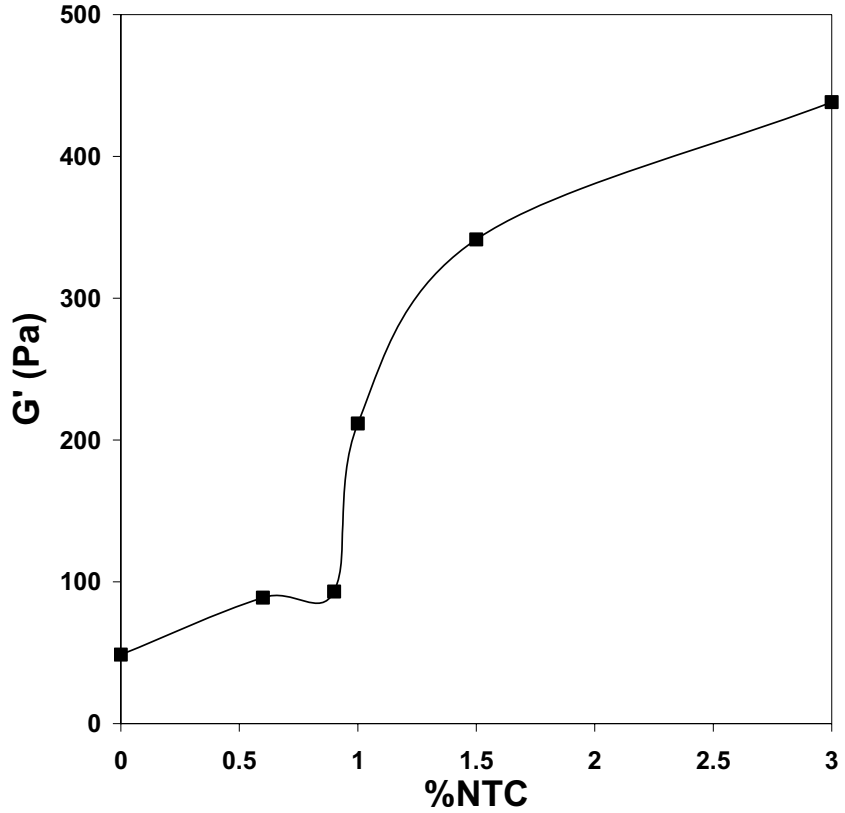


Figure 5.10 *: Module élastique en fonction de la teneur en NTC à une fréquence de 0.039rad.s^{-1}. Mesures effectuées à l'aide du dispositif Couette.*

Les deux graphiques présentés ci dessus illustrent bien la percolation rhéologique. La figure 5.10 représente l'évolution du module élastique en fonction de la teneur en NTC à une fréquence de 0.039 rad/s. La valeur de ce dernier est pratiquement multipliée par 3 lorsque la teneur en nanotubes augmente de 0.9% à 1%.

5.3.2.1 Régime linéaire

La figure 5.11 présente l'évolution du module élastique G en fonction du temps après une déformation instantanée de 10% dans la géométrie Couette. Comme on peut le remarquer, en observant l'évolution du plateau en fonction de la teneur en NTC, le seuil de percolation déterminé par cette méthode est également situé entre 0.9 et 1%.

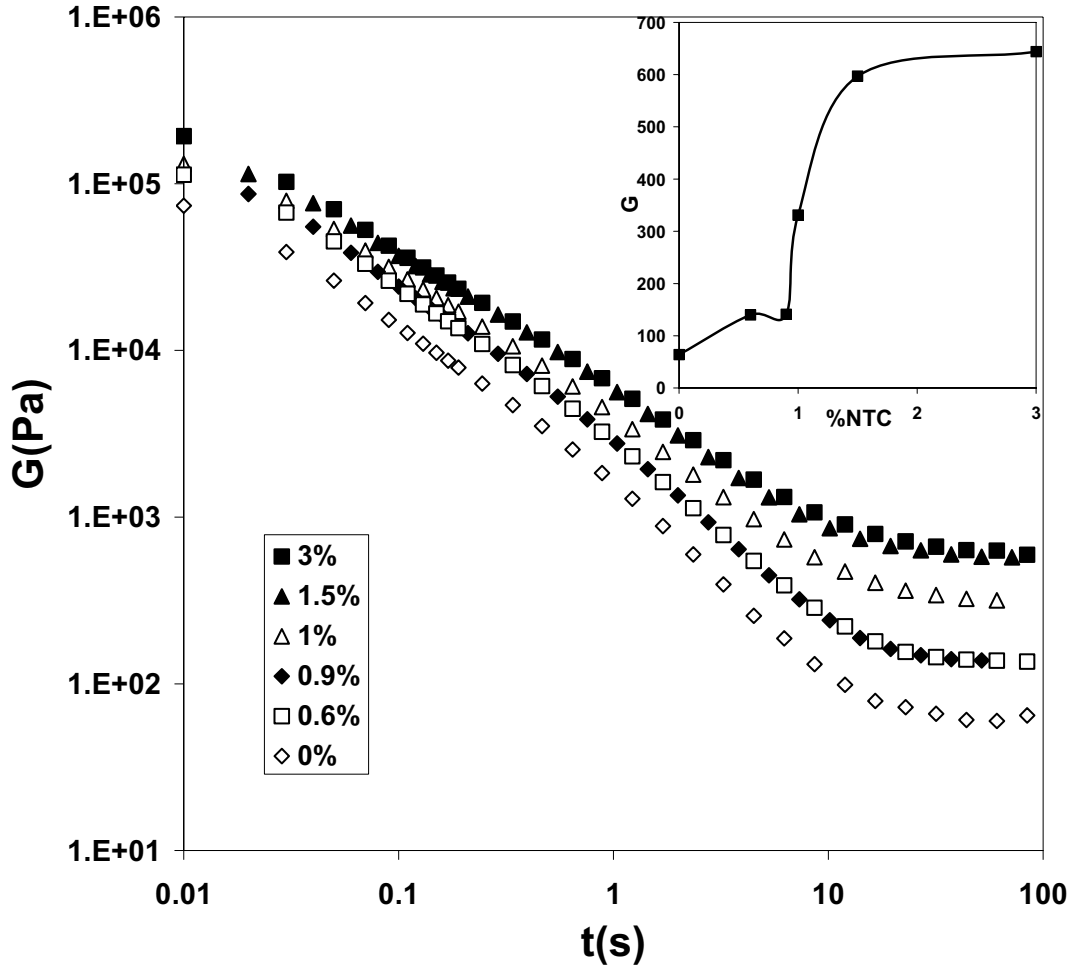


***Figure 5.11** : Evolution du module élastique G en fonction du temps après une déformation instantanée de 10% dans la géométrie Couette. En encart : évolution du module élastique en fonction de la teneur en NTC 80s après la déformation initiale.*

5.3.3 Conclusion

Les essais rhéologiques sur des NC à matrice PS et renforts de NTC ont permis de déterminer un seuil de percolation rhéologique pour une teneur de NTC comprise entre 0.9% et 1%. Pour déterminer ce seuil, la plupart des méthodes disponibles ont été essayées. Dans notre cas, les méthodes ayant permis la détermination du seuil sans ambiguïté sont celles étudiant l'évolution du module élastique G'et la tan δ. De manière générale ces deux méthodes permettent d'évaluer l'élasticité du milieu qui varie fortement d'un comportement visqueux à un comportement solide.

6 Seuils de percolation électrique et rhéologique : pourquoi une telle différence ?

6.1 Introduction

Tableau 5.4 *: Seuils de percolation électrique et rhéologique pour différents nanocomposites*

NC	$P_{c_rhéologique}$	$P_{c_électrique}$	Longueur des NTC (µm)	Diamètre des NTC (nm)	Informations sur la matrice	Date	Réf
MWNT/PC	0.38-0.5 valeur min/max selon malaxeur	0.5-0.75	10-15	10-15	MFI 18g à 300°C 1.2kg	2005	135
	5 (170°C) 0.5 (280°C)	0.99	1-10	5 int. 10-15 ext.	MFI 18g à 300°C 1.2kg	2004	121
	2	1-2			MFI 5.3g à 300°C 1.2kg	2002	113
MWNT/ PA6/ABS	2-4	2-4	1-10	5 int. 10-15 ex	PA6 : Mn=20kg/mol	2004	122
SWNT/HDPE	1.5	4	0.8-2	Ø	Mw=14kg/mol	2006	136
	0.6	0.6	Ø	Ø	Mw=400kg/mol I=2.4 ou 10		120
MWNT/PCL	0.5-0.7 coprecipitation	0.7 thin & thick	Ø	thin 10 thick 25	Mn = 50kg/mol	2007	137
	2 meltblending	1 thick	Ø				
	2	2	10-50	10-20	Ø	2006	138
	0.07	0.09	Ø	Ø	Mw 65kg/mol et Mn 42.5kg/mol	2007	118
MWNT/PE	7.5	7.5	1-10	10-30	MFI 6g à 190°C 2.16kg	2005	116
MWNT/iPP	2	1-2	10-50	10-20	MFI 2.9g à 190°C 5kg	2003	139
MWNT/PET	0.6	0.9	10-20	5-15	Mw=50kg/mol	2006	115
SWNT/PEO	0.09	0.03	Ø	Ø	Ø	2005	140
SWNT/PMMA	0.11 (1rad/s) 0.12 (0.5rad/s)	0.39	Ø	6.9 (paquets)	Mw=100kg/mol	2004	119

Le tableau 5.4 compare les seuils de percolation rhéologique et électrique déterminés pour différentes matrices polymères. Les données de ce tableau peuvent être classées en trois familles selon que le seuil de percolation rhéologique est supérieur, inférieur ou égal au seuil de percolation électrique. Pourquoi observe-t-on de telles différences de comportement ?

6.2 Influence de la méthode de mesure sur le seuil de percolation électrique

Une partie des différences observées provient des différentes méthodes de mesure. Bien que le seuil de percolation électrique soit, à première vue, indépendant de la méthode de mesure, (2 électrodes, 4 électrodes…), des différences peuvent être observées, selon la sensibilité de ces mesures et des appareils. Lux [80] estime que l'erreur usuelle sur la mesure de la conductivité électrique est de ±50%. Il explique cela par le fait que les mesures de très faibles et très fortes conductivités sont très sensibles à l'environnement extérieur, comme par exemple la présence ou l'absence d'antennes ou d'autres effets d'interférences électromagnétiques.

6.3 Influence de la méthode de mesure sur le seuil de percolation rhéologique

En ce qui concerne la détermination du seuil de percolation rhéologique, les conditions opératoires lors des essais rhéologiques doivent être pris en compte et notamment la température et la fréquence des essais dynamiques. La préparation des échantillons peut également influencer la distribution ou l'orientation des NTC dans la matrice et donc modifier le seuil de percolation.

6.3.1 Préparation des échantillons : Couette vs plateaux parallèles

A part la géométrie, Couette dans un cas et plateaux parallèles dans l'autre, la différence majeure entre ces deux méthodes réside dans la préparation des échantillons. Dans le premier cas, les NC obtenus après polymérisation *in situ,* sont juste concassés et introduits dans le Couette sous forme de petit granulés. Dans le second cas, les granulés sont préalablement pressés afin d'obtenir une pastille qui sera placée entre les plateaux parallèles. Lors de la fabrication de la pastille, les granulés sont soumis à un écoulement perpendiculaire à la pression comme le montre la figure 5.12.

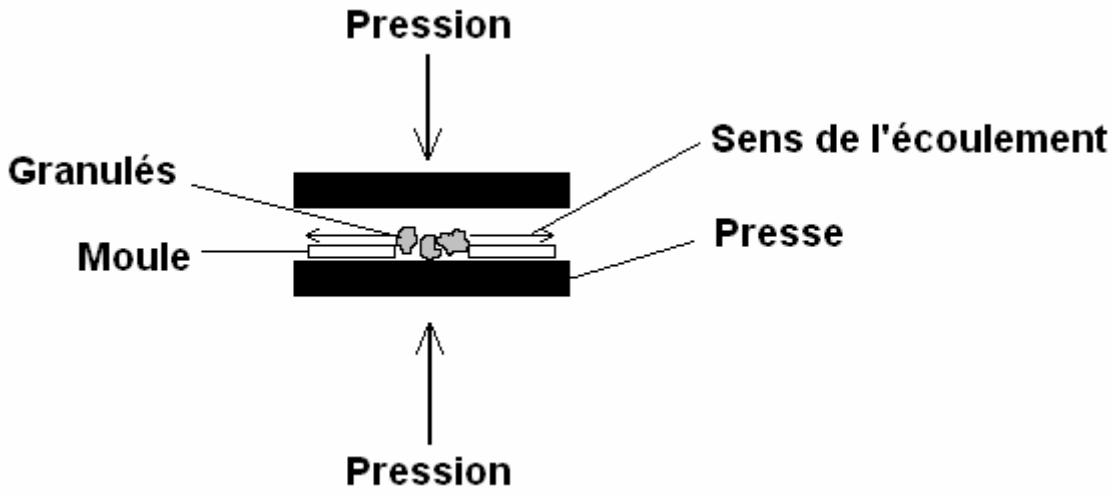


***Figure 5.12** : Fabrication des pastilles de NC en vue des mesures rhéologiques par plateaux parallèles.*

L'écoulement forcé que subit le NC lors de la fabrication des pastilles, peut avoir pour conséquence l'alignement des NTC dans la direction de ce dernier. Ceci aurait pour effet l'augmentation du seuil de percolation, comme il a été précisé dans le chapitre 1.

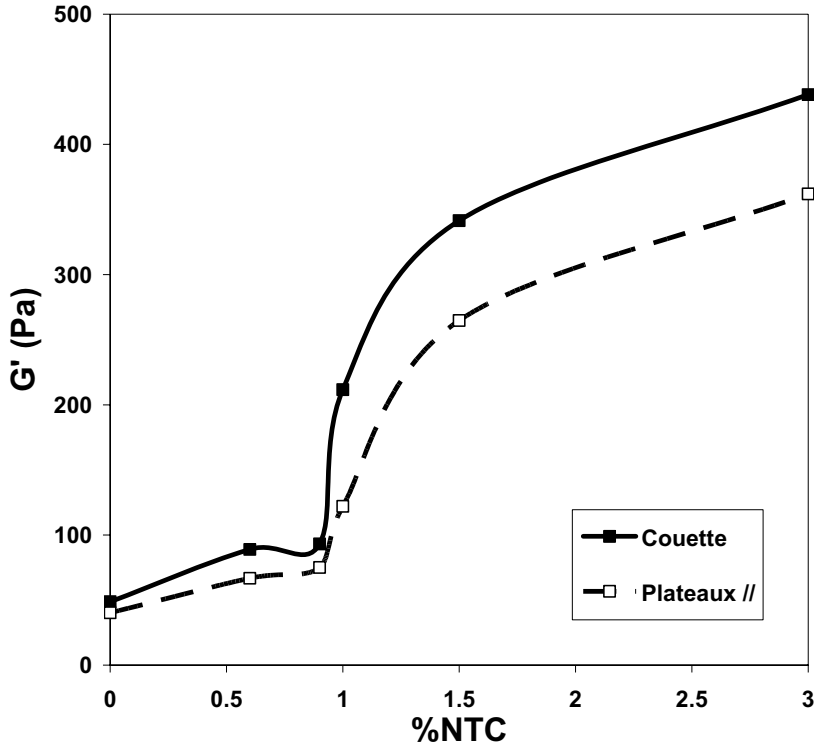


Figure 5.13 *: Evolution du module élastique G' en fonction de la teneur en NTC à une fréquence de 0.039 et un déformation de 10%. Comparaison entre plateaux parallèles et Couette.*

La figure 5.13 compare l'évolution du module élastique G', déterminé par les mesures Couette et par les mesures en plateaux parallèles, pour différentes teneurs de NTC à fréquence constante (0.039 rad.s^{-1}). Comme on peut le remarquer, bien que légèrement différentes, les deux courbes présentent la même évolution. En considérant les résultats obtenus en plateaux parallèles, le comportement change comme dans le cas du Couette à partir d'une teneur en NTC de 0.9%. Toutefois, on peut remarquer que l'écart entre à 0.9% et 1% observé avec les plateaux parallèles, est beaucoup moins important que celui observé avec le Couette.

Au vu de ces résultats et notamment du fait que le seuil de percolation est le même pour les essais en plateau parallèle et en Couette, on peut conclure que l'orientation des NTC dans la matrice n'est, dans l'ensemble, pas modifiée lors de fabrication des pastilles en presse. Une orientation partielle ne peut être exclue, cependant, son influence sur le seuil de percolation est négligeable.

6.3.2 Effet de la température

Comme nous l'avons mentionné plus haut, le seuil de percolation rhéologique décrit un changement de comportement rhéologique du NC pour une teneur en charges donnée. Ce comportement peut être caractérisé par une certaine « rigidification » du système du fait de la présence des charges. Ce phénomène sera d'autant plus visible que la matrice polymère est fluide. Ainsi, plus la température de mesure est élevée, plus l'effet des charges sera visible. Au contraire, plus la température de mesure sera faible, plus il faudra ajouter de charges pour observer une différence de comportement.

Le seuil de percolation rhéologique des NC à matrice PS et à renforts de NTC a été déterminé à 180°C. La figure 5.14 ci-dessous présente l'évolution de la tan δ des mêmes échantillons mais observés cette fois ci à 160°C.

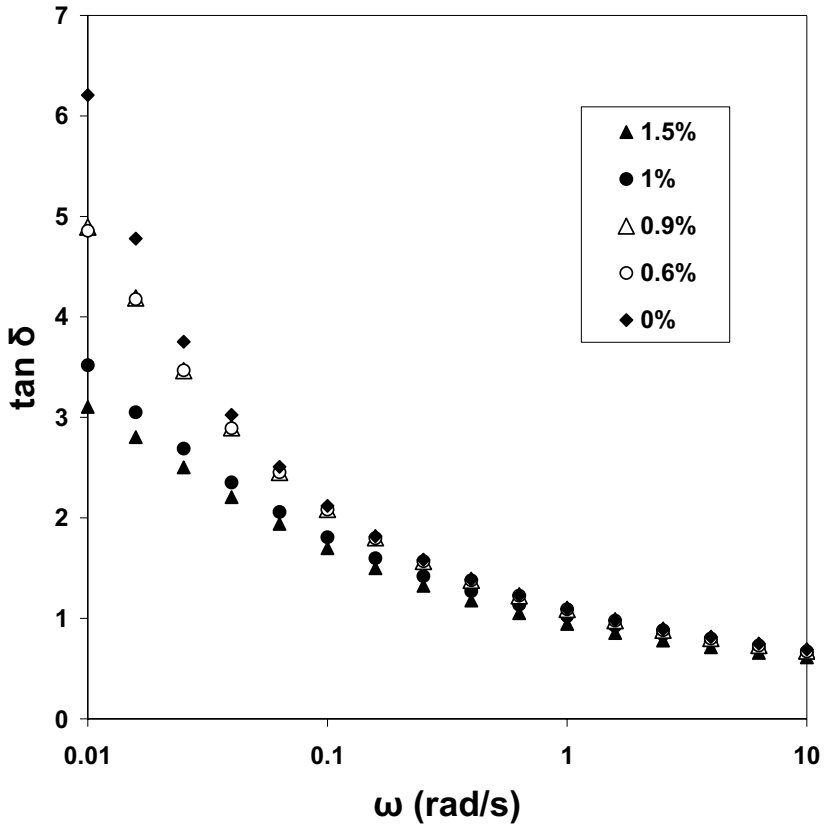


Figure 5.14 *: Tan δ en fonction de la fréquence pour différentes teneurs en NTC à 160°C. Mesures effectuées à l'aide du dispositif Couette.*

Comme on peut le remarquer, le seuil de percolation clairement visible entre 0.9 et 1% de NTC à 180°C n'est plus visible à 160°C. L'influence de la température sur le seuil de percolation rhéologique a également été étudiée par d'autres groupes. Ainsi Pötschke et al [121] ont étudié des NC à matrice PC et à renforts de NTC à différentes températures. Ils ont trouvé que le seuil de percolation rhéologique varie de 5% à 170°C à 0.5% à 280°C.

6.3.3 Effet de la fréquence de mesure

Un autre paramètre très important lors de la détermination du seuil de percolation rhéologique est la fréquence de mesure lors des essais dynamiques. Cet effet est bien visible sur tous nos résultats (figure 5.8 à 5.10), les différences les plus marquantes étant observées à basses fréquences. Ceci s'explique par le fait qu'à basses fréquences, le NC tend vers un comportement newtonien en dessous du seuil de percolation et un comportement de type solide au dessus du seuil. Au contraire à hautes fréquences, le comportement des NC est le même quelque soit la teneur en NTC. L'effet de ces derniers est donc beaucoup moins visible.

Généralement les seuils de percolation sont déterminés sur une large gamme de fréquences, néanmoins certaines méthodes comme celle présentée dans la figure 5.10 comparent l'évolution d'un paramètre rhéologique (G' par exemple) en fonction de la teneur en charges à une fréquence donnée. Comme on peut le voir dans le tableau 5.4, Du et al [119] ont trouvé des seuils de percolation différents, bien que proches, en fonction de la fréquence.

6.4 Influence de la méthode de préparation des nanocomposites sur les seuils de percolation

La méthode de préparation des NC a une influence directe sur le seuil de percolation. Nous avons choisi une procédé de polymérisation *in situ* pour la fabrication des NC car il permet, grâce à l'utilisation des ultrasons, d'assurer un bon état de dispersion des NTC dans la matrice. D'autres méthodes, comme par exemple, les méthodes de synthèse de NC par mélange de NTC avec le polymère à l'état fondu ont un pouvoir dispersif et distributif différent de celui des ultrasons. Les seuils de percolation seront donc différents selon la méthode de fabrication des NC.

En outre, pour une même méthode de fabrication de NC, le seuil de percolation peut dépendre de l'appareil utilisé. Ainsi, Lin et al [135] ont utilisé deux malaxeurs différents pour incorporer des MWNT dans une matrice PC. Les échantillons obtenus grâce à un malaxeur monovis asymétrique (Alberta Polymer Asymetric Minimixer) ont eu un seuil de percolation rhéologique autour de 0.38% alors que le seuil de percolation rhéologique des échantillons obtenus grâce à un malaxeur bi vis (Miniature Batch Mixer) a été de 0.5%. Cette différence a été expliquée par le fait que les champs de contraintes générés par ces deux malaxeurs sont différents. Selon les auteurs, le malaxeur dont l'écoulement élongationnel est le plus important permet d'obtenir une morphologie plus fine.

Les phénomènes de ségrégation et d'orientation durant la préparation des échantillons doivent également être pris en compte pour la détermination des seuils de percolation. L'alignement des NTC a pour conséquence de diminuer le contact entre ces derniers et augmente donc les seuils de percolation. Selon McNally et al [116], l'alignement des NTC, lors de leur passage à travers la filière de l'extrudeuse, est une des raisons pour laquelle ils trouvent de seuils de percolation particulièrement élevés (7.5%). On peut toutefois noter que les autres travaux de la même équipe, dont les NC ont été préparés par extrusion [113, 121], ne présentent pas des seuils de percolation aussi élevés.

Bien que les différences observées entre les seuils de percolation rhéologique et électrique soient en grande partie dues aux conditions expérimentales, plusieurs hypothèses ont été cependant proposées pour décrire le phénomène physique à l'origine du seuil de percolation rhéologique.

6.5 Seuil de percolation rhéologique < seuil de percolation électrique

Le seuil de percolation électrique est atteint pour une teneur en NTC qui permet d'obtenir la formation d'un chemin conducteur « infini » reliant les extrémités de l'échantillon. Comme nous l'avons vu dans la partie 3.3.2, le passage du courant d'un NTC à un autre peut se faire selon deux mécanismes : par conduction directe ou par saut d'électrons. Dans le premier cas les charges sont en contact direct et dans le deuxième elles peuvent être séparées d'une distance allant jusque 5nm.

Un seuil de percolation rhéologique inférieur au seuil de percolation électrique signifie donc que lorsque le seuil de percolation rhéologique est atteint, les NTC ne sont pas en contact les uns avec les autres ou tout du moins qu'il n'y a pas de cluster infini. Lorsque l'on augmente progressivement leur teneur dans la matrice polymère, la distance moyenne entre NTC diminue. On observe le seuil de percolation rhéologique lorsque la distance entre les NTC a atteint une valeur donnée. A quoi correspond donc cette distance ?

En 2006, Hu et al [115] ont associé cette distance à 2 fois le rayon de giration du polymère. En effet, selon eux, lorsque la distance entre deux NTC est inférieure à 2 fois le rayon de giration du polymère à l'état fondu, les NTC sont reliés entre eux par les polymères conformés en pelotes statistiques comme le montre la figure 5.15. Cette distance dépend de la température, et de la masse molaire et oscille généralement autour de quelques dizaines à une centaine de nm. [141]

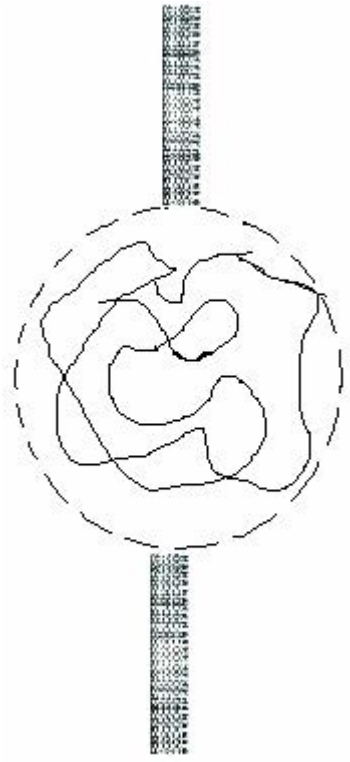


Figure 5.15 *: Représentation d'une macromolécule conformée en pelote statistique encadrée par des NTC.*

Cette hypothèse se base sur la théorie selon laquelle l'écoulement du polymère fondu est décrit par sa conformation en chaîne gaussienne.

L'écoulement des polymères fondus peut être cependant décrit par une autre théorie qui est celle la reptation introduite par le prix Nobel Pierre Gilles de Gennes. Selon ce dernier pour des temps d'observation longs, correspondant à des fréquences faibles, la macromolécule s'écoule le long de son axe à l'aide de petites vibrations un peu à la manière d'un serpent (d'où le nom de reptation). L'écoulement dépendrait donc de la facilité qu'a la macromolécule à avancer le long de son axe. Cette dernière dépend des frottements des segments macromoléculaires entre eux ou avec d'autres macromolécules environnantes.

Afin d'illustrer ce phénomène Pierre Gilles de Gennes a introduit la notion de tube de reptation autour de la macromolécule. Cette dernière pourrait s'écouler seulement le long de son axe tout en vibrant transversalement à l'intérieur du tube de reptation dont le diamètre dépendrait de la présence de macromolécules environnantes et plus précisément du nombre et de la distance entre enchevêtrements, comme le montre la figure 5.16

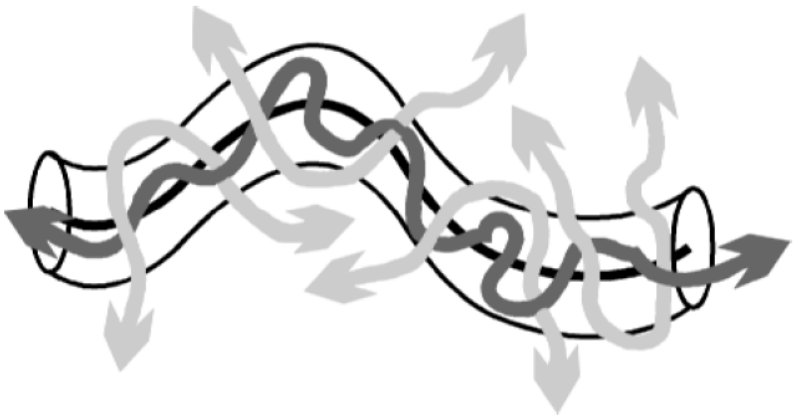


Figure 5.16 *: Représentation d'une macromolécule et de son tube de reptation.*

Plus il y aurait d'enchevêtrements, plus la distance entre ces derniers serait petite, donc plus le mouvement transversal de la macromolécule réptante serait difficile. La présence de nanotubes pourrait jouer le même rôle de ponts physiques que les enchevêtrements comme le montre la figure 5.17.

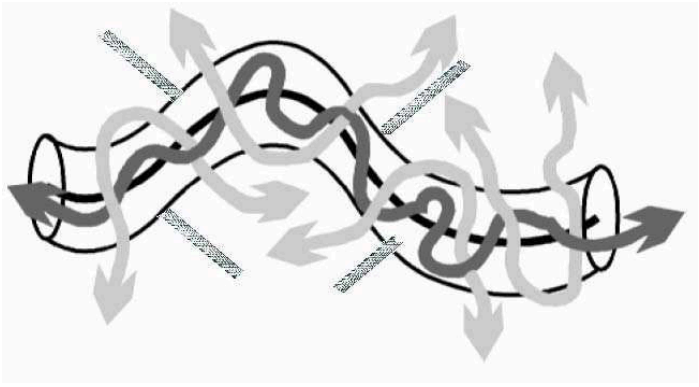


Figure 5.17 *: Représentation d'une macromolécule et son tube de reptation en présence de NTC.*

Lorsque l'on prend en compte ces deux théories, le seuil de percolation rhéologique serait atteint pour une distance comprise entre la distance entre enchevêtrements et deux fois le rayon de giration. La distance entre enchevêtrements dépend du polymère étudié et sa valeur est de quelques dizaines de nm dans la plupart des cas [141]. Le seuil de percolation rhéologique serait donc atteint lorsque la distance entre NTC serait comprise entre une dizaine et une centaine de nm.

6.6 Seuil de percolation rhéologique ≥ seuil de percolation électrique

Si le seuil de percolation rhéologique est supérieur au seuil de percolation électrique, la distance entre NTC lorsque le seuil de percolation rhéologique est atteint est inférieure à 5nm. Dans le cas de la conduction électrique par contact direct entre les charges, le seuil de percolation rhéologique est atteint bien après l'apparition du premier cluster percolant. La différence entre les seuils de percolation électrique et rhéologique s'explique alors par l'apparition du premier cluster percolant lors du seuil de percolation électrique et par la formation d'un réseau plus compact de charges lors du seuil de percolation rhéologique.

En effet, pour que le courant passe d'une extrémité de l'échantillon à une autre, il suffit d'un seul chemin conducteur. Ce premier chemin conducteur caractérise le seuil de percolation électrique. Néanmoins, lorsque ce seuil est atteint, on n'est pas encore en présence d'un réseau compact formé par les charges. Les quelques chemins conducteurs permettent, certes, de connecter les extrémités de l'échantillon mais leur influence sur l'écoulement de l'ensemble de la matrice est assez limitée. Une fois le seuil de percolation électrique dépassé, l'ajout de charges permet de créer de plus en plus de clusters infinis, qui finissent par se rejoindre afin de former un réseau compact de charges. Ce réseau aura alors un effet visible sur l'écoulement du polymère.

Un seuil de percolation dit de « rigidité », caractérisant l'apparition d'un réseau compact de charges et supérieur du seuil de percolation électrique a déjà été établi théoriquement et observé expérimentalement [142]. Selon ces études, le seuil de rigidité et de percolation électrique sont reliés entre eux par un rapport 8/5 comme le montre l'équation (5.5) :

$$\frac{P_{rigidité}}{P_{c_électrique}} = \frac{8}{5} = 1.6 \qquad (5.5)$$

La valeur théorique a été déterminée par le modèle de Kirkwood-Keating, ces deux auteurs étudiant les modes de vibration de longues chaînes moléculaires d'une part [143] et l'élasticité des cristaux d'autre part [144].

Lors des essais de percolation rhéologiques et électriques sur les échantillons de NC à matrice PS et renforts de NTC, nous avons trouvé $P_{c_rhéologique} = 0.9\% > P_{c_électrique} = 0.5\%$. Le rapport entre ces deux valeurs est de 1.8 ce qui est très proche du rapport décrit dans l'équation (5.5). Dans notre cas le seuil de percolation rhéologique peut donc être défini comme un seuil de rigidité.

7 Conclusion

L'étude des seuils de percolation est essentielle pour optimiser la teneur en nanotubes de carbone et plus généralement en charges dans les matériaux composites ou nanocomposites. En outre, en étudiant plusieurs propriétés, chacune ayant son propre seuil de percolation, on peut mieux comprendre la structure interne des nanocomposites. Ainsi lors de l'étude des seuils de percolation des nanocomposites à matrice polystyrène à renforts de nanotubes de carbone, le seuil de percolation rhéologique correspondant en fait au seuil de rigidité a été trouvé supérieur au seuil de percolation électrique.

Néanmoins, bien qu'étant très importante, l'étude des seuils de percolation doit être très rigoureuse. En effet, il a été démontré que les seuils de percolation dépendent de beaucoup de paramètres qui ne sont pas toujours pris en compte par les différents auteurs lors de la comparaison de leurs résultats respectifs. Le simple fait de presser les échantillons afin de pouvoir les observer dans des plateaux parallèles peut avoir pour effet de modifier la structure interne des nanocomposites et donc de modifier les seuils de percolation En tout état de cause, afin de pouvoir comparer les résultats d'une équipe à une autres il faudrait que les échantillons soient préparés et étudiés dans les mêmes conditions.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La dispersion des nanotubes de carbone dans les matrices polymères est aujourd'hui le principal challenge lors de la fabrication des nanocomposites. Le premier objectif de cette thèse a été de choisir un procédé de fabrication de nanocomposites permettant un bon état de dispersion. Afin de replacer ce travail dans son contexte, une partie de l'étude bibliographique décrite dans le chapitre 1 a été consacrée aux différents matériaux nanocomposites ainsi qu'aux différentes nanocharges et leurs emplois avant de s'attarder sur les nanotubes de carbone.

Une autre partie de l'étude bibliographique a consisté à identifier les procédés de fabrication existants afin de pouvoir choisir celui permettant la meilleure dispersion. Grâce aux nombreux avantages qu'il procure, un procédé de polymérisation *in situ* a été choisi. Ce procédé repose sur la polymérisation anionique activée de l'ε-caprolactame en présence nanotubes de carbone.

Le contrôle du procédé de polymérisation nécessite de connaître l'évolution de la vitesse de polymérisation et des propriétés rhéologiques du système pendant la polymérisation. La vitesse de polymérisation et les propriétés rhéologiques pouvant être influencées par la présence de nanotubes de carbone, il a été décidé d'entreprendre une étude cinétique et rhéocinetique.

L'étude cinétique a été réalisée à l'aide de la calorimétrie différentielle, dont les principes de fonctionnement ont été détaillés dans le chapitre 2. Pour l'étude rhéocinétique, un réacteur de type Couette a été conçu sur mesure pour s'adapter à un rhéomètre. Afin d'obtenir des résultats cohérents, le dispositif a été calibré suivant l'analogie Couette. Les méthodes d'analyse des nanocomposites, telles que la chromatographie d'exclusion stérique, la conductivité électrique ou encore la détermination des propriétés rhéologiques ont également été abordées dans ce même chapitre.

L'emploi de la calorimétrie pour une étude cinétique a de nombreux avantages, comme par exemple, un bon contrôle de la température dans le milieu réactionnel. Néanmoins, cette technique présente quelques inconvénients provenant en partie de la faible quantité de matière utilisée lors des essais. De ce fait, les résultats obtenus, ne sont pas répétitifs et présentent quelques fois des écarts considérables. Afin de limiter ces écarts, dus à la méthode de mesure, chaque résultat a été répété plusieurs fois, et l'ensemble des mesures traité à l'aide d'un modèle empirique couplé à un algorithme évolutionnaire.

La présence de nanotubes de carbone a considérablement ralenti la vitesse de polymérisation. De plus, cette inhibition a été d'autant plus importante que les nanotubes ont été mieux dispersés dans la matrice. L'identification des constantes cinétiques, du modèle empirique, a montré que le phénomène d'inhibition est différent suivant que l'on prend en compte la teneur en nanotubes ou la puissance dispersive, En effet, l'augmentation de la teneur en nanotubes se traduit par la diminution du facteur autocatalytique alors que l'augmentation de la puissance dispersive entraîne une diminution du facteur de fréquence.

Un autre paramètre à prendre en compte lors d'un procédé de polymérisation est l'évolution de la viscosité du milieu polymérisant. Le suivi de la réaction de polymérisation en présence de nanotubes de carbone par rhéologie, a permis de confirmer le phénomène d'inhibition observé par calorimétrie différentielle. La présence des nanotubes a contribué également à l'augmentation de la viscosité du milieu surtout après un taux de conversion critique. En outre, pour des taux de conversion inférieurs au taux critique, un modèle rhéocinétique a permis d'estimer la viscosité en fonction de l'avancement de la réaction.

Les études cinétiques et rhéocinétiques sont importantes lors de l'élaboration du procédé, néanmoins, elles ne fournissent aucune explication quant au phénomène d'inhibition observé. Pour essayer de déterminer l'origine de ce phénomène plusieurs hypothèses ont été émises. La mesure des masses molaires a exclu une réaction entre l'activateur utilisé pour la réaction de polymérisation et les nanotubes de carbone. Au contraire, une réaction entre ces derniers et le catalyseur de la réaction semble plausible. Cette réaction pourrait se rapprocher d'un mécanisme de polymérisation anionique des lactames par paires d'ions.

Une grande partie de ce travail a été axée sur les phénomènes de percolation observés dans le cas des matrices polymères renforcées par des charges électriquement conductrices et particulièrement les nanotubes de carbone.

Les résultats ainsi que le modèle rhéocinétique établi lors du suivi de la polymérisation par rhéologie, ont révélé deux comportements distincts entre les nanocomposites fortement et faiblement concentrés en nanotubes. Des mesures rhéologiques réalisées sur les nanocomposites, après polymérisation, ont montré un comportement newtonien à basses fréquences pour les échantillons faiblement chargés. Au contraire, les échantillons fortement chargés ont eu un comportement de type solide à basses fréquences. Cette différence de comportement entre les échantillons fortement et faiblement chargés a mis en évidence la présence d'un seuil de percolation rhéologique entre 0.5% et 1% de nanotubes en masse par rapport au monomère.

La détermination des seuils de percolation sur les nanocomposites à matrice polyamide a été particulièrement difficile du fait de la dégradation de ce dernier à haute température en absence d'atmosphère inerte. Afin de mieux comprendre les mécanismes en jeu lors du phénomène de percolation, il a été décidé de travailler sur une matrice polystyrène. Le seuil de percolation rhéologique des nanocomposites à matrice polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone a été déterminé à 180°C, par des mesures oscillatoires et de relaxation, entre 0.9% et 1%. Ces valeurs sont néanmoins à prendre avec précaution. En effet, il a été démontré que le seuil de percolation rhéologique dépend de plusieurs paramètres, les plus importants étant :

- la température de mesure
- la fréquence de mesure en mode oscillatoire
- la méthode fabrication des nanocomposites
- la méthode de préparation des échantillons
- la méthode de détermination du seuil (graphique, lois…)

Pour cette raison, la comparaison des seuils de percolation trouvés, pour un même nanocomposite (même matrice et nanotubes de carbone), par différents auteurs est très délicate. D'ailleurs, les différents seuils de percolation obtenus d'une équipe à une autre prouvent l'importance des paramètres cités ci-dessus.

La détermination d'un seul seuil de percolation (par exemple rhéologique) n'est pas suffisante pour comprendre l'organisation des nanotubes dans la matrice. C'est la raison pour laquelle, le seuil de percolation électrique des nanocomposites à matrice polystyrène a également été déterminé, sa valeur étant comprise entre 0.5% et 0.6%. La comparaison des deux seuils de percolation ainsi trouvés, a permis d'identifier le seuil de percolation rhéologique au seuil de rigidité. Ce dernier apparaît lors de la formation d'un réseau rigide de nanotubes, bien après la formation du premier chemin conducteur électrique défini par le seuil de percolation électrique.

Un vrai seuil de percolation rhéologique inférieur au seuil de percolation électrique, comme il est mentionné dans la littérature, n'a pas pu être identifié dans notre cas. Son existence ne peut cependant pas être exclue.

Pour conclure, ce travail de thèse n'a pas pu répondre à la question intrinsèque aux nanocomposites à renforts de nanotubes de carbone : « Comment obtenir la meilleure dispersion des nanotubes dans la matrice ? ». Néanmoins, on espère que ce travail a pu apporter quelques informations intéressantes concernant la percolation et l'influence des nanotubes sur un procédé de polymérisation *in situ*.

Une suite à ce travail pourrait consister à appliquer les résultats obtenus à un procédé industriel tel que l'extrusion réactive ou l'injection moulage réactive.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. I. P. G. CIARLET, R. V. KOHN, M. H. WRIGHT, *Theory of composites*, **Editeur**: C. U. Press, 2004.

2. J. H. Koo, *Polymer nanocomposites : processing, characterization, and applications*, **Editeur**: McGraw-Hill, 2006.

3. C. WEISBUCH, *Nanotechnologies*, Encyclopædia Universalis, consulté en août 2008, http://www.universalis.fr/corpus2-encyclopedie/117/0/C040088/encyclopedie/NANOTECHNOLOGIES.htm,

4. F. D. Brian Cantor, Ian Stone, *Metal and Ceramic Matrix Composites*, **Editeur**: Institute of Physics Publishing, 2004.

5. S. T. Fujiwara S, Japanese Kokai Patent, Unitika KKPatent, 1976

6. Y. F. S. Inagaki, *Synthesis of an intercalated compound of montmorillonite and 6-polyamide* **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, 5, 473 (1987).

7. S. G. Advani, *Processing and properties of nanocomposites*, **Editeur**: World Scientific Pub., 2007.

8. Y. C. K. P. Stroeve, *Polymer layerd silicate and silica nanocomposites*, **Editeur**: Elsevier, Elsevier, 2005.

9. T. D. Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*, **Editeur**: Pergamon, Elsevier Science, 1999.

10. M. Inagaki, L. R. Radovic, *Nanocarbons*, **Carbon**, 40, 2279 (2002).

11. M. Monthioux, V. L. Kuznetsov, *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?*, **Carbon**, 44, 1621 (2006).

12. A. K.-T. Lau, D. Hui, *The revolutionary creation of new advanced materials-carbon nanotube composites*, **Composites, Part B: Engineering**, 33B, 263 (2002).

13. M. A. J. Veld *et al.*, "The Wondrous World of Carbon Nanotubes", Rapport (Eindhoven University of Technology, 2003).

14. J. Robertson, *Realistic applications of CNTs*, **Materials Today (Oxford, United Kingdom)**, 7, 46 (2004).

15. A. Muc, M. Jamroz, *Homogenization Models for Carbon Nanotubes*, **Mechanics of Composite Materials (Translation of Mekhanika Kompozitnykh Materialov (Zinatne))**, 40, 101 (2004).

16. E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*, **Composites Science and Technology**, 61, 1899 (2001).

17. S. Berber, Y.-K. Kwon, D. Tomanek, *Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes*, **Physical Review Letters**, 84, 4613 (2000).

18. S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, *Carbon nanotube quantum resistors*, **Science (Washington, D. C.)**, 280, 1744 (1998).

19. M.-F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, R. S. Ruoff, *Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties*, **Physical Review Letters**, 84, 5552 (2000).

20. M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, *Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) composites*, **Advanced Materials (Weinheim, Germany)**, 11, 937 (1999).

21. Y. Y. Huang, S. V. Ahir, E. M. Terentjev, *Rheology of carbon nanotube dispersions*, **Los Alamos National Laboratory, Preprint Archive, Condensed Matter**, 1 (2006).

22. F. D. S. Marquis, L. P. F. Chibante, *Improving the heat transfer of nano-fluids and nano-lubricants with carbon nanotubes*, **Jom**, 57, 32 (2005).

23. M. Ricaud, F. R. D. Lafon, *Les nanotubes de carbone : quels risques, quelle prévention?*, **INRS-Cahiers de notes documentaires ND 2286-210-08**, 210, 43 (2008).

24. ONERA, consulté en août 2008, www.onera.fr/onera/mission.php.,

25. M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes*, **Macromolecules**, 39, 5194 (2006).

26. G.-H. Hu, L.-F. Feng, *Extruder processing for nanoblends and nanocomposites*, **Macromolecular Symposia**, 195, 303 (2003).

27. L. Qu *et al.*, *Soluble Nylon-Functionalized Carbon Nanotubes from Anionic Ring-Opening Polymerization from Nanotube Surface*, **Macromolecules**, 38, 10328 (2005).

28. J. M. Tour, J. L. Hudson, R. Krishnamoorti, K. Yurelki, C. A. Mitchell, *Polymerization initiated at the sidewalls of carbon nanotubes*, Application: WO, (William Marsh Rice University, USA; University of Houston).Patent, 2004-US19769 ; 2005030858, 2005

29. F. Liang *et al.*, *In Situ Polymerization Initiated by Single-Walled Carbon Nanotube Salts*, **Chemistry of Materials**, 18, 4764 (2006).

30. D. Yang, J. Hu, C. Wang, *Synthesis and characterization of pH-responsive single-walled carbon nanotubes with a large number of carboxy groups*, **Carbon**, 44, 3161 (2006).

31. S. Qin *et al.*, *Solubilization and Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water by in Situ Radical Polymerization of Sodium 4-Styrenesulfonate*, **Macromolecules**, 37, 3965 (2004).

32. K. W. Putz, C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, P. F. Green, *Elastic modulus of single-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) nanocomposites*, **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 42, 2286 (2004).

33. J. P. Harmon, L. M. Clayton, P. Muisener, *Transparent polymer carbon nanotube composites and process for preparation*, Application: US, (University of Florida, USA).Patent, 2003-604735 ; 7094367, 2006

34. M. S. P. Shaffer, K. Koziol, *Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes*, **Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)**, 2074 (2002).

35. M. Yudasaka, T. Komatsu, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima, *Pressure Dependence of the Structures of Carbonaceous Deposits Formed by Laser Ablation on Targets Composed of Carbon, Nickel, and Cobalt*, **Journal of Physical Chemistry B**, 102, 4892 (1998).

36. H. Xia, G. Qiu, Q. Wang, *Polymer/carbon nanotube composite emulsion prepared through ultrasonically assisted in situ emulsion polymerization*, **Journal of Applied Polymer Science**, 100, 3123 (2006).

37. D. Blond *et al.*, *Enhancement of modulus, strength, and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes*, **Advanced Functional Materials**, 16, 1608 (2006).

38. C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, F. T. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castano, *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization*, **Chemistry of Materials**, 15, 4470 (2003).

39. J. H. Sung, H. S. Kim, H.-J. Jin, H. J. Choi, I.-J. Chin, *Nanofibrous Membranes Prepared by Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(methyl methacrylate) Composites*, **Macromolecules**, 37, 9899 (2004).

40. S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, M. S. Jhon, *Synthesis and dispersion characteristics of multi-walled carbon nanotube composites with poly(methyl methacrylate) prepared by in-situ bulk polymerization*, **Macromolecular Rapid Communications**, 24, 1070 (2003).

41. Z. Jia *et al.*, *Study on poly(methyl methacrylate)/carbon nanotube composites*, **Materials Science & Engineering, A: Structural Materials: Properties, Microstructure and Processing**, A271, 395 (1999).

42. S. Qin, D. Qin, W. T. Ford, D. E. Resasco, J. E. Herrera, *Polymer Brushes on Single-Walled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization of n-Butyl Methacrylate*, **Journal of the American Chemical Society**, 126, 170 (2004).

43. H. Kong, C. Gao, D. Yan, *Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products*, **Macromolecules**, 37, 4022 (2004).

44. Z. Yao, N. Braidy, G. A. Botton, A. Adronov, *Polymerization from the Surface of Single-Walled Carbon Nanotubes - Preparation and Characterization of Nanocomposites*, **Journal of the American Chemical Society**, 125, 16015 (2003).

45. D. Baskaran, J. W. Mays, M. S. Bratcher, *Polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization*, **Angewandte Chemie, International Edition**, 43, 2138 (2004).

46. A. Nogales *et al.*, *Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Oxidized Single Wall Carbon Nanotubes and Poly(butylene terephthalate)*, **Macromolecules**, 37, 7669 (2004).

47. H. Huang, C.-H. Liu, S.-S. Fan, *Method for manufacturing carbon nanotube composite*, Application: US, (Tsinghua University, Peop. Rep. China; Hon Hai Precision Industry Co., Ltd.).Patent, 2005-143424 ; 2006135677, 2006

48. C. Gao *et al.*, *Polyurea-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes: Synthesis, Morphology, and Raman Spectroscopy*, **Journal of Physical Chemistry B**, 109, 11925 (2005).

49. X. Jiang, Y. Bin, M. Matsuo, *Electrical and mechanical properties of polyimide-carbon nanotubes composites fabricated by in situ polymerization*, **Polymer**, 46, 7418 (2005).

50. C. Park *et al.*, *Dispersion of single wall carbon nanotubes by in-situ polymerization under sonication*, **Chemical Physics Letters**, 364, 303 (2002).

51. J. G. Lavin, H. V. Samuelson, *Single-wall carbon nanotube composites with polymer binders*, Application: US, (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA).Patent, 99-342452 ; 6426134, 2002

52. M. Kang, S. J. Myung, H.-J. Jin, *Nylon 610 and carbon nanotube composite by in situ interfacial polymerization*, **Polymer**, 47, 3961 (2006).

53. R. Haggenmueller, F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Interfacial in situ polymerization of single wall carbon nanotube/nylon 6,6 nanocomposites*, **Polymer**, 47, 2381 (2006).

54. C. Zhao *et al.*, *Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotubes reinforced polyamide 6 via in situ polymerization*, **Polymer**, 46, 5125 (2005).

55. J. Gao *et al.*, *Continuous Spinning of a Single-Walled Carbon Nanotube-Nylon Composite Fiber*, **Journal of the American Chemical Society**, 127, 3847 (2005).

56. H. Zeng *et al.*, *In situ polymerization approach to multiwalled carbon nanotubes-reinforced nylon 1010 composites: Mechanical properties and crystallization behavior*, **Polymer**, 47, 113 (2006).

57. D. H. Shin, K. H. Yoon, O. H. Kwon, B. G. Min, C. I. Hwang, *Surface resistivity and rheological behaviors of carboxylated multi wall carbon nanotube-filled PET composite film*, **Journal of Applied Polymer Science**, 99, 900 (2006).

58. J. Sebenda, in *Comprehensive Polymer Science* U. p. Sir Geoffrey Allen FRS, London, UK ; J.C. Bevington, University of Lancaster, UK, Ed. (Elsevier, 1989), vol. Vol 3, pp. 511-29.

59. C.-L. Zhang, L.-F. Feng, S. Hoppe, G.-H. Hu, *Grafting of polyamide 6 by the anionic polymerization of e-caprolactam from an isocyanate bearing polystyrene backbone*, **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, 46, 4766 (2008).

60. G.-H. Hu, H. Li, L.-F. Feng, *Rate of the activated anionic polymerization of e-caprolactam onto an isocyanate bearing polypropylene in the melt*, **Polymer**, 46, 4562 (2005).

61. H. Cartier, G. H. Hu, *A novel reactive extrusion process for compatibilizing immiscible polymer blends*, **Polymer**, 42, 8807 (2001).

62. C.-L. Zhang, L.-F. Feng, X. Gu, S. Hoppe, G.-H. Hu, *Determination of the molar mass of polyamide block/graft copolymers by size-exclusion chromatography at room temperature*, **Polymer Testing**, 26, 793 (2007).

63. C.-L. Zhang, L.-F. Feng, G.-H. Hu, *Anionic polymerization of lactams: a comparative study on various methods of measuring the conversion of e-caprolactam to polyamide 6*, **Journal of Applied Polymer Science**, 101, 1972 (2006).

64. G.-H. Hu, H. Li, L.-F. Feng, *Follow-up of the course of the anionic ring-opening polymerization of lactams onto an isocyanate-bearing polymer backbone in the melt*, **Journal of Applied Polymer Science**, 102, 4394 (2006).

65. G.-H. Hu, H. Li, L.-F. Feng, *A Two-Step Reactive Extrusion Process for the Synthesis of Graft Copolymers with Polyamides as Grafts*, **Macromolecules**, 35, 8247 (2002).

66. G.-H. Hu, H. Cartier, C. Plummer, *Reactive Extrusion: Toward Nanoblends*, **Macromolecules**, 32, 4713 (1999).

67. G.-h. Hu, H. Cartier, L.-f. Feng, B.-g. Li, *Kinetics of the in situ polymerization and in situ compatibilization of poly(propylene) and polyamide 6 blends*, **Journal of Applied Polymer Science**, 91, 1498 (2004).

68. Z. Bukac, J. Sebenda, *Polymerization of laurinolactam. I. Impurities in industrial laurinolactam and their influence on anionic polymerization*, **Journal of Applied Polymer Science**, 17, 2131 (1973).

69. R. Mateva, O. Ishtinakova, R. N. Nikolov, C. Djambova, *Kinetics of polymerization of e-caprolactam in the presence of inorganic dispersed additives*, **European Polymer Journal**, 34, 1061 (1998).

70. J. Horsky, J. Kolarik, L. Fambri, *One-step synthesis of hybrid composites of poly(6-hexanelactam) combining solid tribological additives and reinforcing components*, **Macromolecular Materials and Engineering**, 288, 421 (2003).

71. S. R. Broadbent, J. M. Hammersley, *Percolation processes. I. Crystals and mazes*, **Proc. Cambridge Phil. Soc.**, 53, 629 (1957).

72. J. Roussenq, *Percolation*, Encyclopedia Universalis, consulté en août 2008, http://www.universalis-edu.com/article2.php?napp=95884&nref=Q927111,

73. M. Weber, M. R. Kamal, *Estimation of the volume resistivity of electrically conductive composites*, **Polymer Composites**, 18, 711 (1997).

74. W. X. Chen *et al.*, *Tribological behavior of carbon nanotube-filled PTFE composites*, **Tribology Letters**, 15, 275 (2003).

75. M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J. M. Kenny, *Thermal and mechanical properties of single-walled carbon nanotubes-polypropylene composites prepared by melt processing*, **Carbon**, 43, 1499 (2005).

76. N. Grossiord, J. Loos, O. Regev, C. E. Koning, *Toolbox for Dispersing Carbon Nanotubes into Polymers To Get Conductive Nanocomposites*, **Chemistry of Materials**, 18, 1089 (2006).

77. C.-W. Nan, *Nan CW. Physics of inhomogeneous inorganic materials.*, **Progress in Materials Science**, 37, 1 (1993).

78. P. Collins, *Carbon multiwall nanotubes*, Hyperion Catalysis consulté en septembre 2007, http://www.fibrils.com/articles2.htm,

79. S. H. Munson-McGee, *Estimation of the critical concentration in an anisotropic percolation network*, **Physical Review B: Condensed Matter**, 43, 3331 (1991).

80. F. Lux, *Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials*, **Journal of Materials Science**, 28, 285 (1993).

81. M. D. L. d. Castro, F. P. Capote, *Analytical applications of ultrasound*, **Editeur**: Elsevier, 2007.

82. A. BIREMBAUT, *Histoire de la thermodynamique*, Encyclopedia Universalis, consulté en août 2008, http://www.universalisedu.com/article2.php?napp=&nref=R173041.

83. P. Claudy, *Analyse calorimétrique différentielle [Texte imprimé] : théorie et applications de la d.s.c.*, **Editeur**: É. T. Doc, 2005.

84. A. Ait-Kadi, P. Marchal, L. Choplin, A.-S. Chrissemant, M. Bousmina, *Quantitative analysis of mixer-type rheometers using the Couette analogy*, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 80, 1166 (2002).

85. E. Jacobi, H. Schuttenberg, R. C. Schulz, *A new method for gel permeation chromatography of polyamides*, **Makromolekulare Chemie, Rapid Communications**, 1, 397 (1980).

86. J. Havlice, J. Brozek, M. Sachova, V. Novakova, J. Roda, *Polymerization of lactams. Part 92. Non-activated anionic polymerization of e-caprolactam initiated with the sodium salt of e-caprolactam*, **Macromolecular Chemistry and Physics**, 200, 1200 (1999).

87. H. K. Reimschuessel, *Lactams*, **Ring-Opening Polym.**, 2, 303 (1969).

88. P. W. Sibal, R. E. Camargo, C. W. Macosko, *Desining nylon-6 polymerization systems for RIM*, **Polymer process engineering**, 1, 147 (1983-84).

89. R. S. Dave, R. L. Kruse, L. R. Stebbins, K. Udipi, *Polyamides from lactams via anionic ring-opening polymerization. 2. Kinetics*, **Polymer**, 38, 939 (1997).

90. A. Rigo, G. Fabbri, G. Talamini, *Kinetic study of anionic polymerization of 6-caprolactam by differential calorimetry*, **Journal of Polymer Science, Polymer Letters Edition**, 13, 469 (1975).

91. A. Luisier, *In-situ polymerization of lactam 12 for liquid moulding of thermoplastic composites*, **Thèse**, Ecole polytechnique de Lausanne (2001).

92. F. Danes, B. Garnier, *Estimation of the heat transfer bias of kinetic measurements for polymers by differential scanning calorimetry with an isothermal mode*, **International Journal of Thermal Sciences**, 42, 583 (2003).

93. R. Rached, S. Hoppe, C. Fonteix, C. Schrauwen, F. Pla, *New developments for modelling and simulation of activated anionic polymerization of lauryllactam*, **Chemical Engineering Science**, 60, 2715 (2005).

94. K. J. Kim, D. S. Hong, A. R. Tripathy, *Kinetics of adiabatic anionic copolymerization of e-caprolactam in the presence of various activators*, **Journal of Applied Polymer Science**, 66, 1195 (1997).

95. C. Fonteix, Bicking, F., Perrin, E., Marc, I., *Haploid and diploid algorithms, a new approach for global optimization: compared performances.*, **International Journal of Systems Science**, 26, 1919 (1995).

96. E. Walter, Pronzato, L., *Identification of Parametric Models from Experimental Data,* , **Editeur**: Springer, Springer, 1997.

97. R. A. Cimini, D. C. Sundberg, *A mechanistic kinetic model for the initiated anionic polymerization of e-caprolactam*, **Polymer Engineering and Science**, 26, 560 (1986).

98. A. I. A. Malkin, S. G. Kulichikhin, *Rheokinetics : rheological transformations in synthesis and reactions of oligomers and polymers*, **Editeur**: Huthig & Wepf, 1996.

99. Y. S. Cherkinskii, *Possible rheokinetic study of polymerization and depolymerization reactions*, **Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A**, 19, 459 (1977).

100. S. G. Kulichikhin, A. Y. Malkin, O. M. Polushkina, V. G. Kulishikhin, *Rheokinetics of free-radical polymerization of acrylamide in an aqueous solution*, **Polymer Engineering and Science**, 37, 1331 (1997).

101. P. W. Sibal, *The anionic polymerization of nylon 6*, **Thèse**, (M.S.Ch.E.), University of Minnesota, 1982. (1982).

102. C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, *Non-isothermal crystallization of in situ polymerized poly(e-caprolactone) functionalized-SWNT nanocomposites*, **Polymer**, 46, 8796 (2005).

103. K. L. Lu *et al.*, *Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound*, **Carbon**, 34, 814 (1996).

104. P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Lerke, E. Johnston, *Synthesis, chemistry, and properties of a monoalkylated buckminsterfullerene derivative, tert-BuC60 anion*, **Journal of the American Chemical Society**, 114, 9697 (1992).

105. G. Viswanathan *et al.*, *Single-Step in Situ Synthesis of Polymer-Grafted Single-Wall Nanotube Composites*, **Journal of the American Chemical Society**, 125, 9258 (2003).

106. G. Champetier, H. Sekiguchi, *Reaction mechanism of the anionic polymerization of lactams*, **Journal of Polymer Science**, 48, 309 (1960).

107. T. M. Frunze, V. A. Kotel'nikov, T. V. Volkova, V. V. Kurashov, *Ions and ion pairs in anionic activated polymerization of e-caprolactam*, **European Polymer Journal**, 17, 1079 (1981).

108. Y. S. Lipatov, L. V. Kosyanchuk, A. E. Nesterov, O. I. Antonenko, *Filler effect on polymerization kinetics and phase separation in polymer blends formed in situ*, **Polymer International**, 52, 664 (2003).

109. J. Sebenda, *Comprehensive chemical kinetics*, **Editeur**: Elsevier, 1976.

110. P. G. De Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, **Editeur**: Cornell University Press, 1979.

111. M. Adam, *Gels*, consulté en août 2008, http://www.universalisedu.com/article2.php?napp=&nref=H980811,

112. M. Abdel-Goad, P. Poetschke, *Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*, **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 128, 2 (2005).

113. P. Potschke, T. D. Fornes, D. R. Paul, *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*, **Polymer**, 43, 3247 (2002).

114. Z. Zhou, S. Wang, L. Lu, Y. Zhang, Y. Zhang, *Preparation and rheological characterization of poly(methyl methacrylate)/functionalized multi-walled carbon nanotubes composites*, **Composites Science and Technology**, 67, 1861 (2007).

115. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, Z. Wang, *Low percolation thresholds of electrical conductivity and rheology in poly(ethylene terephthalate) through the networks of multi-walled carbon nanotubes*, **Polymer**, 47, 480 (2006).

116. T. McNally *et al.*, *Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites*, **Polymer**, 46, 8222 (2005).

117. J. L. Bahr *et al.*, *Functionalization of Carbon Nanotubes by Electrochemical Reduction of Aryl Diazonium Salts: A Bucky Paper Electrode*, **Journal of the American Chemical Society**, 123, 6536 (2001).

118. C. A. Mitchell, R. Krishnamoorti, *Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Poly(e-caprolactone)*, **Macromolecules**, 40, 1538 (2007).

119. F. Du *et al.*, *Nanotube networks in polymer nanocomposites: Rheology and electrical conductivity*, **Macromolecules**, 37, 9048 (2004).

120. Q. Zhang, D. R. Lippits, S. Rastogi, *Dispersion and Rheological Aspects of SWNTs in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene*, **Macromolecules**, 39, 658 (2006).

121. P. Poetschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*, **Polymer**, 45, 8863 (2004).

122. O. Meincke *et al.*, *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene*, **Polymer**, 45, 739 (2004).

123. C. A. Mitchell, J. L. Bahr, S. Arepalli, J. M. Tour, R. Krishnamoorti, *Dispersion of Functionalized Carbon Nanotubes in Polystyrene*, **Macromolecules**, 35, 8825 (2002).

124. Y. S. Song, J. R. Youn, *Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites*, **Carbon**, 43, 1378 (2005).

125. T. W. Ebbesen *et al.*, *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*, **Nature (London)**, 382, 54 (1996).

126. D. Walton, *Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition 2005-2006 by David Lide*, **Editeur**: Chemistry & Industry (London, United Kingdom), 2006.

127. R. Z. Ma *et al.*, *Electrical conductivity and field-emission characteristics of hot-pressed sintered carbon nanotubes*, **Materials Research Bulletin**, 34, 741 (1999).

128. V. Skakalova, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA*, **Synthetic Metals**, 152, 349 (2005).

129. C. A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis, S. Fang, P. C. Eklund, *The 500 MHz to 5..50 GHz complex permittivity spectra of single-wall carbon nanotube-loaded polymer composites*, **Chemical Physics Letters**, 319, 460 (2000).

130. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, A. V. Melezhyk, *Percolation behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*, **European Polymer Journal**, 43, 949 (2007).

131. Y. Ando, X. Zhao, H. Shimoyama, G. Sakai, K. Kaneto, *Physical properties of multiwalled carbon nanotubes*, **International Journal of Inorganic Materials**, 1, 77 (1999).

132. K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W. Y. Cho, Y. Ando, *Electrical conductivities of multi-wall carbon nanotubes*, **Synthetic Metals**, 103, 2543 (1999).

133. D. S. McLachlan *et al.*, *AC and DC percolative conductivity of single wall carbon nanotube polymer composites*, **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, 43, 3273 (2005).

134. D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory*, **Editeur**: Taylor & Francis, 1994.

135. B. Lin, U. Sundararaj, P. Potschke, *Melt mixing of polycarbonate with multi-walled carbon nanotubes in miniature mixers*, **Macromolecular Materials and Engineering**, 291, 227 (2006).

136. Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P. J. Lemstra, *Low percolation threshold in single-walled carbon nanotube/high density polyethylene composites prepared by melt processing technique*, **Carbon**, 44, 778 (2006).

137. J.-M. Thomassin *et al.*, *Multiwalled Carbon Nanotube/Poly(e-caprolactone) Nanocomposites with Exceptional Electromagnetic Interference Shielding Properties*, **Journal of Physical Chemistry C**, 111, 11186 (2007).

138. K. Saeed, S.-Y. Park, *Preparation and properties of multiwalled carbon nanotube/polycaprolactone nanocomposites*, **Journal of Applied Polymer Science**, 104, 1957 (2007).

139. M.-K. Seo, S.-J. Park, *Electrical resistivity and rheological behaviors of carbon nanotubes-filled polypropylene composites*, **Chemical Physics Letters**, 395, 44 (2004).

140. T. Chatterjee, K. Yurekli, V. G. Hadjiev, R. Krishnamoorti, *Single-walled carbon nanotube dispersions in poly(ethylene oxide)*, **Advanced Functional Materials**, 15, 1832 (2005).

141. M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics*, **Editeur**: Oxford University Press, 2003.

142. A. Celzard, M. Krzesinska, J. F. Mareche, S. Puricelli, *Scalar and vectorial percolation in compressed expanded graphite*, **Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications (Amsterdam, Netherlands)**, 294, 283 (2001).

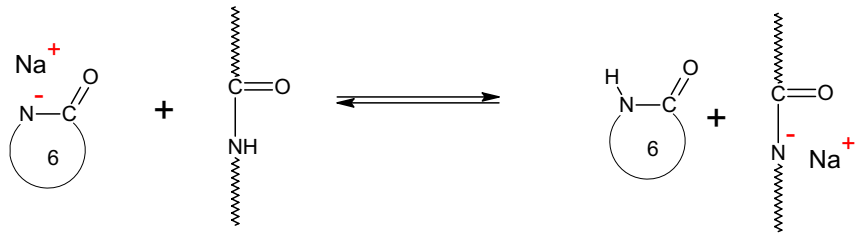
143. H. A. Bethe, J. G. Kirkwood, *Critical behavior of solid solutions in the order-disorder transformation*, **Journal of Chemical Physics**, 7, 578 (1939).

144. P. N. Keating, *Effect of invariance requirements on the elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure*, **Physical Review**, 145, 637 (1966).

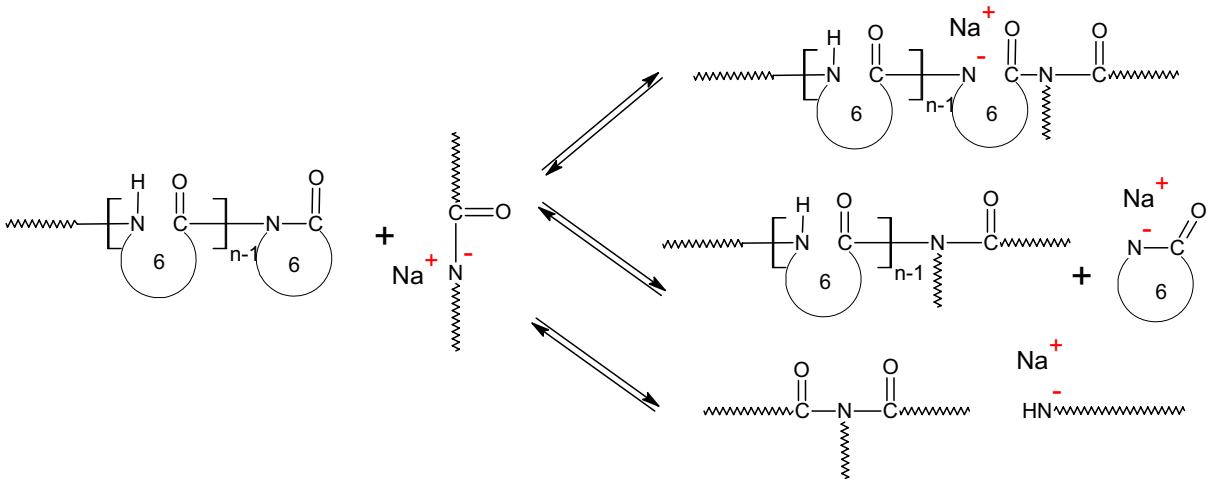
ANNEXES

Annexe A
Réactions secondaires lors de la PAACL

A.1. Transcylation : réactions de branchement



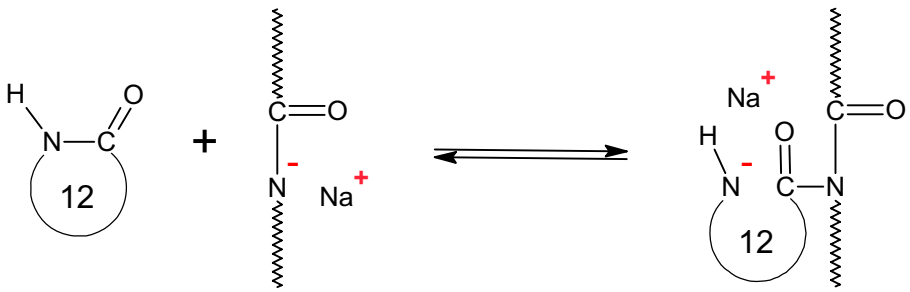
(1)



(2)

(3)

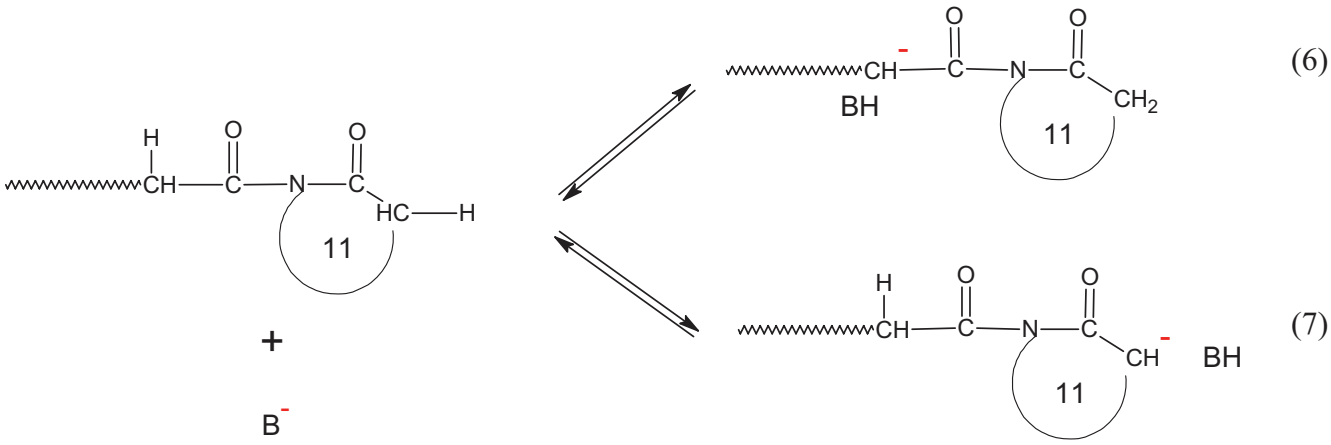
(4)



(5)

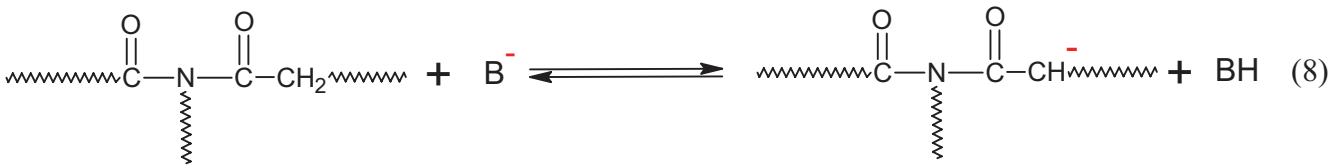
A2. Polycondensation : Réactions de Claisen

- Attaque par une base



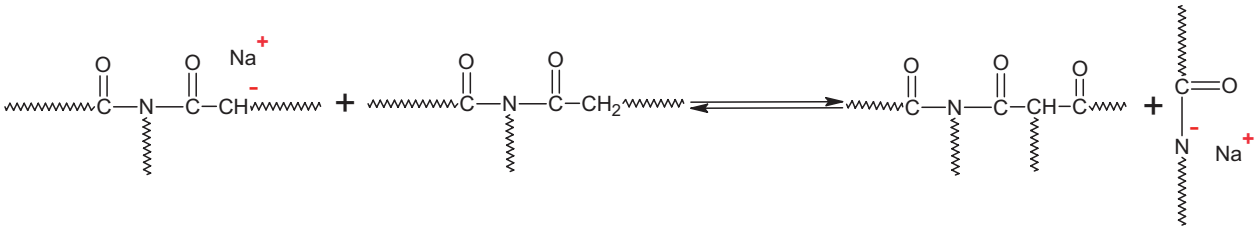
(6)

(7)

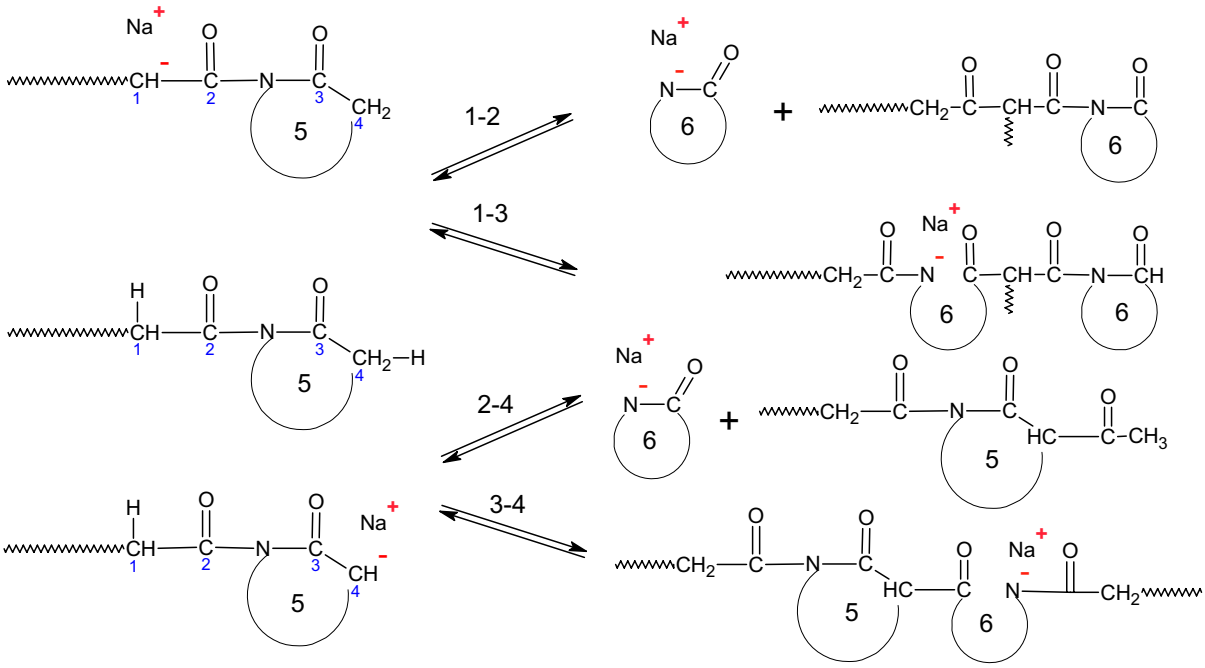


(8)

- Polycondensation



(9)



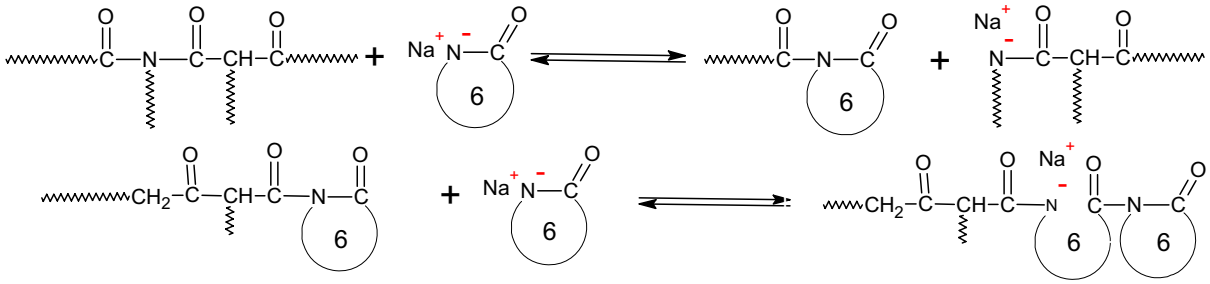
(10)

(11)

(12)

(13)

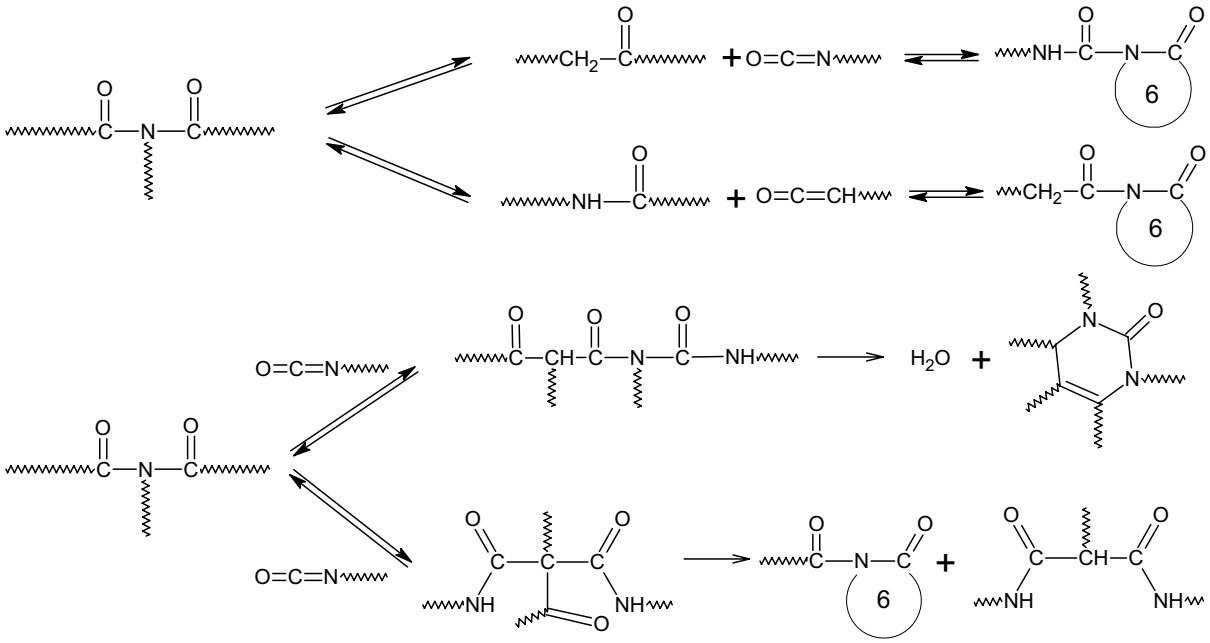
Suite des réactions de condensation provoquées par l'attaque des anions sur les β-cetoimides et les β-cetoamides.



(14)

(15)

A.3. Décomposition d'imides



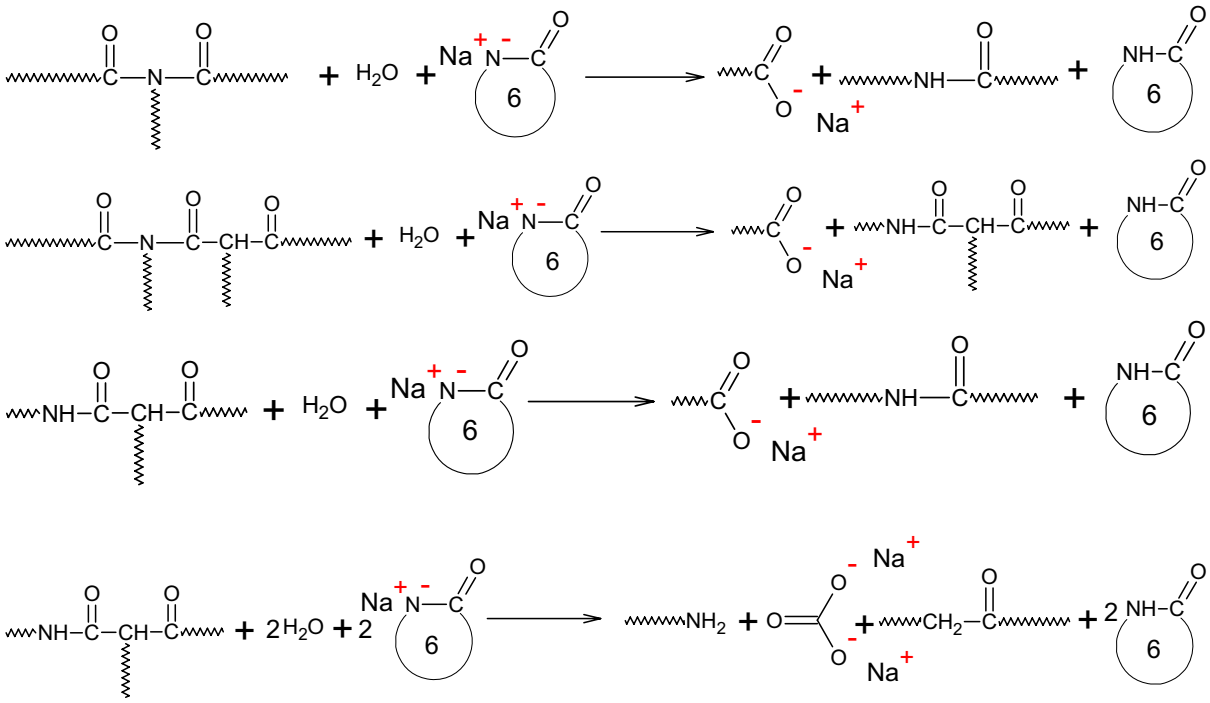
(16)

(17)

(18)

(19)

A.4. Hydrolyse



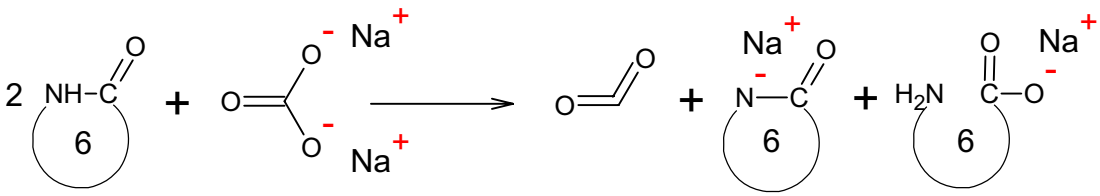
(20)

(21)

(22)

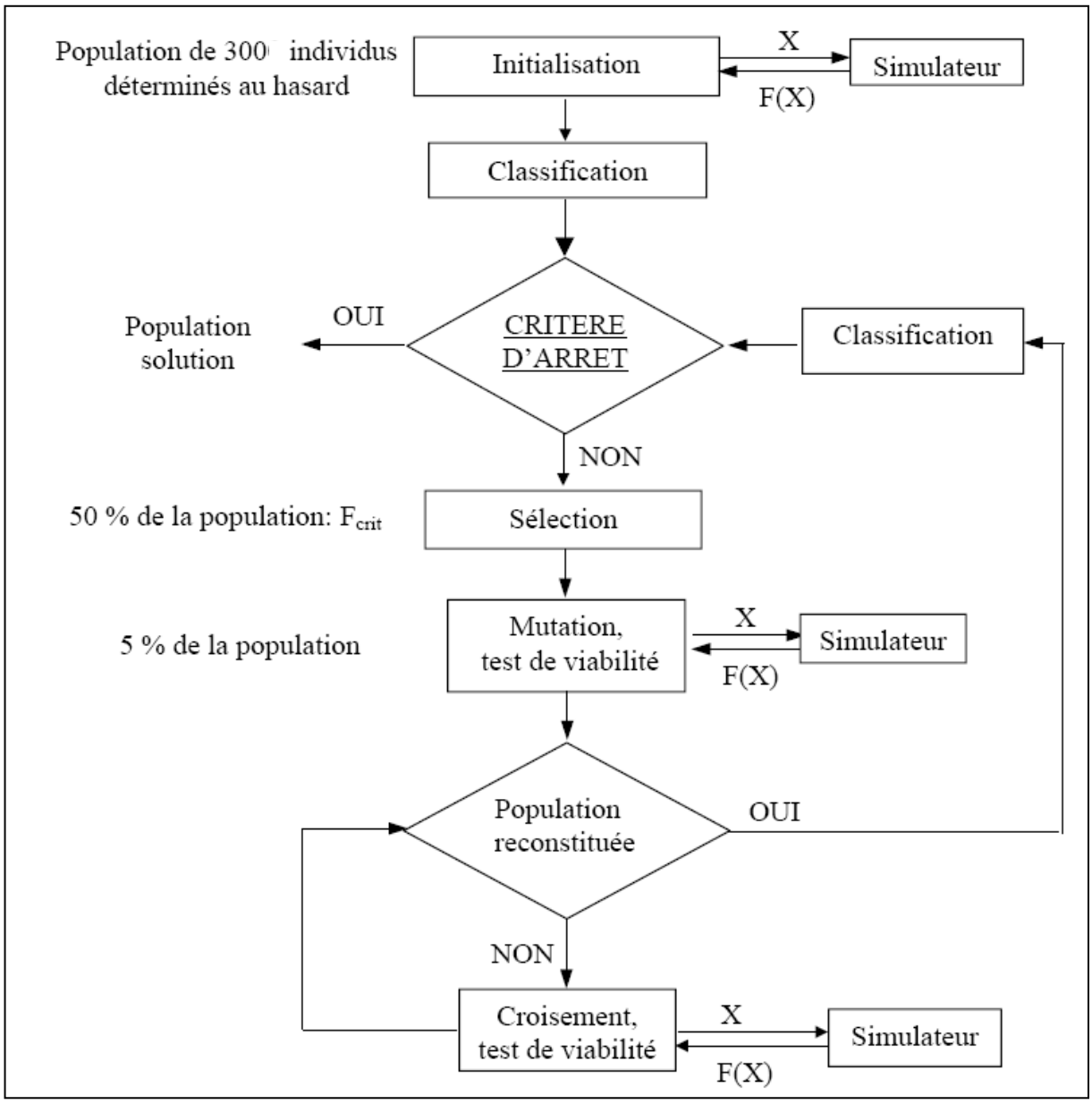
(23)

A.5. Régénération à haute température des anions lactamate à partir des anions carbonate



(24)

Annexe B
Principe de l'algorithme évolutionnaire



Légende : X : vecteur représentant un individu, F(X) : fonction caractérisant la performance d'une individu, F_{crit} : performance du moins bon individu sélectionné

Figure A.1 - *Schéma de l'algorithme génétique.*

- **Codage**

L'une des phases les plus importantes consiste à coder sous la forme d'un chromosome les variables du problème d'optimisation. Il existe deux grands types de codage : le codage binaire qui permet de décrire les variables avec des séries de bits 0 ou 1 (caractéristique des algorithmes génétiques) et le codage réel où les variables ont directement leur valeurs (caractéristiques des algorithmes à stratégie d'évolution). Mais d'autres types de

codages peuvent être utilisés tels que le classement dans des problèmes d'ordonnancement, le type et le nombre d'appareillages dans les problèmes de conception…

- **Génération de la population initiale**

La population initiale peut être générée de façon totalement aléatoire ou suivant une distribution donnée dans l'espace de recherche. On peut également tenir compte des connaissances *a priori* en ajoutant de bonnes solutions manuellement. Dans ce cas, il faut prendre garde à la perte de biodiversité. Enfin, la population initiale peut être le résultat d'une évolution précédente ou la prise en compte de plusieurs populations.

- **Evaluation**

C'est l'étape la plus coûteuse en temps de calcul car la fonction d'évaluation peut être très complexe. Elle peut, par exemple, nécessiter une résolution numérique pour des systèmes d'équations différentielles. Il convient donc d'être vigilant et ne pas calculer inutilement cette fonction d'évaluation.

- **Critère d'arrêt**

Le critère d'arrêt marque la fin de l'algorithme. Trouver l'optimum est le critère idéal mais les temps de calcul peuvent être rédhibitoires et il n'est pas toujours sûr que celui-ci soit atteint. Si une perte de biodiversité se fait sentir au cours des générations et que la fonction d'évaluation semble ne plus s'améliorer, l'algorithme peut être arrêté. Une autre possibilité consiste à arrêter l'algorithme lorsqu'un temps donné s'est écoulé ou lorsqu'un certain nombre de générations a été atteint.

- **Sélection**

Cette étape a pour but de choisir les individus qui se reproduisent en essayant de favoriser les meilleurs. Un compromis doit être trouvé pour éviter la perte de biodiversité si les meilleurs sont excessivement sélectionnés, et la non convergence engendrée par l'insuffisance de sélection des meilleurs.

- **Mutation**

La mutation correspond à une reproduction asexuée et permet un contrepoids pour les enfants vis à vis de leurs parents. C'est un opérateur d'exploration utilisé pour permettre une meilleure variation de la population. En fait, la mutation génère un nouvel individu au hasard dans l'espace des solutions.

- **Croisement**

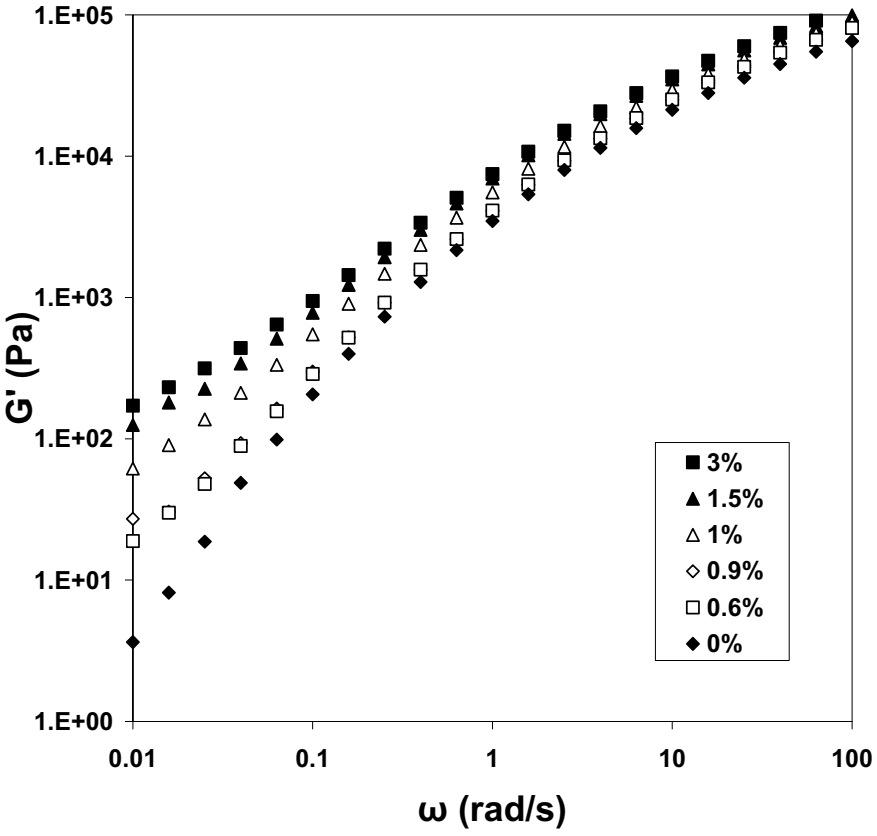
Le croisement correspond à une reproduction sexuée entre les parents sélectionnés. Ainsi, les enfants héritent des qualités de leurs deux parents. C'est un opérateur d'exploitation qui régule la convergence de l'algorithme. Il existe différents types de croisements mais le croisement généralement utilisé est un croisement barycentrique entre les deux parents. Un poids est attribué à chacun des parents, celui-ci pouvant être négatif pour élargir l'exploration de l'espace.

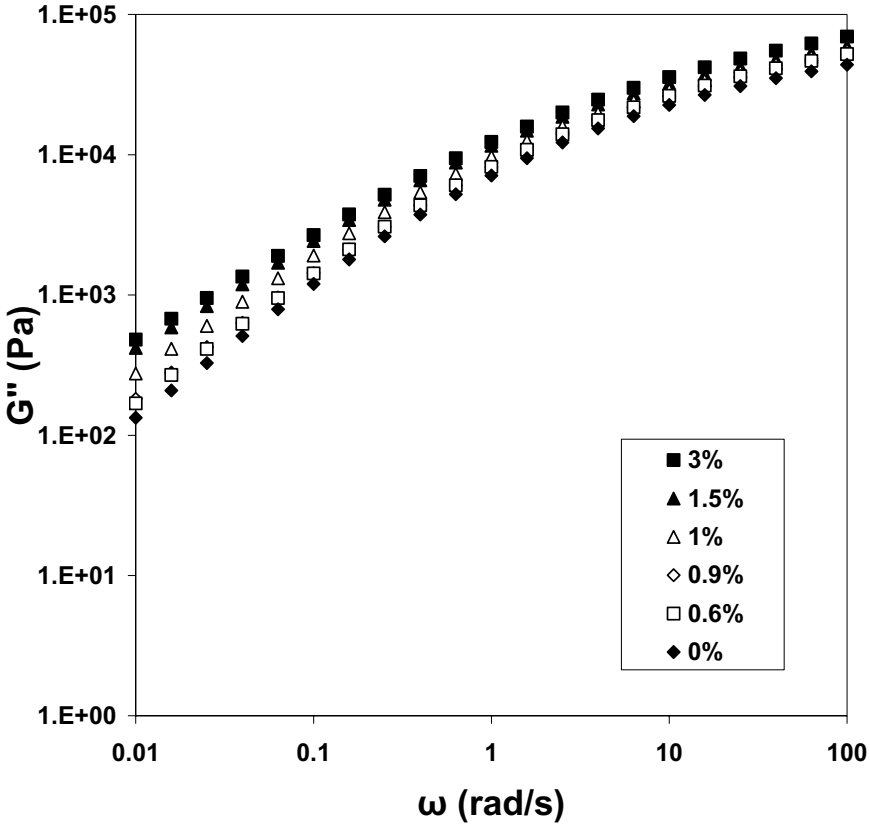
- **Remplacement**

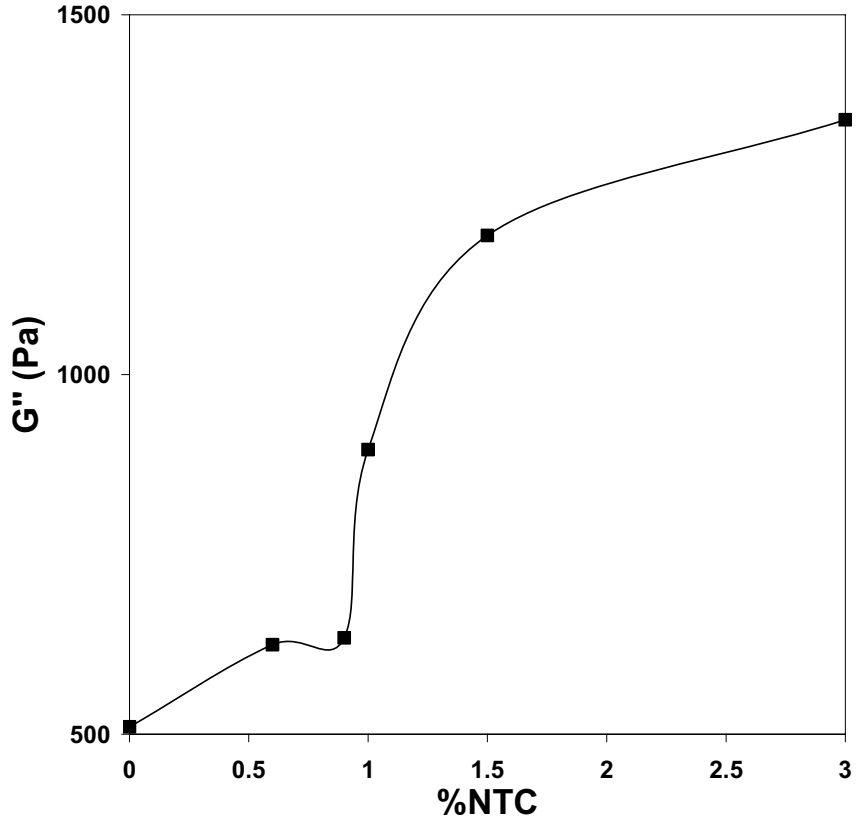
Après la création d'enfants par les divers opérateurs génétiques, une nouvelle génération forme la nouvelle population. Seuls les enfants meilleurs que les parents sont conservés.

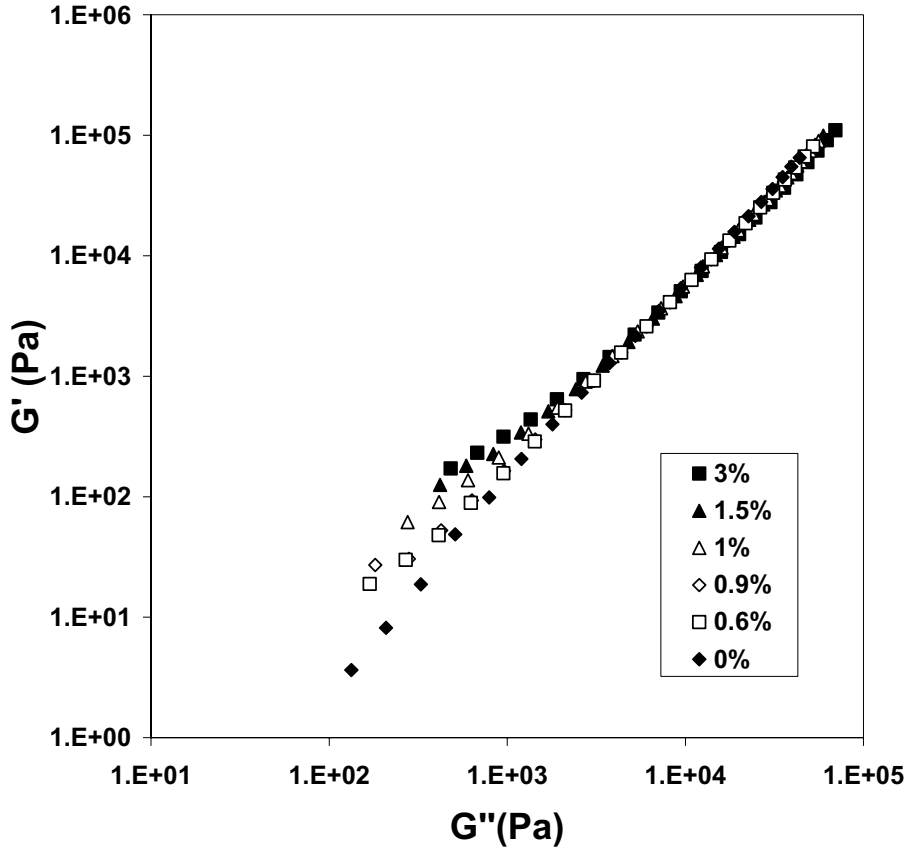
Annexe C
Différentes méthodes de détermination du seuil de percolation rhéologique (voir tableau 5.1)

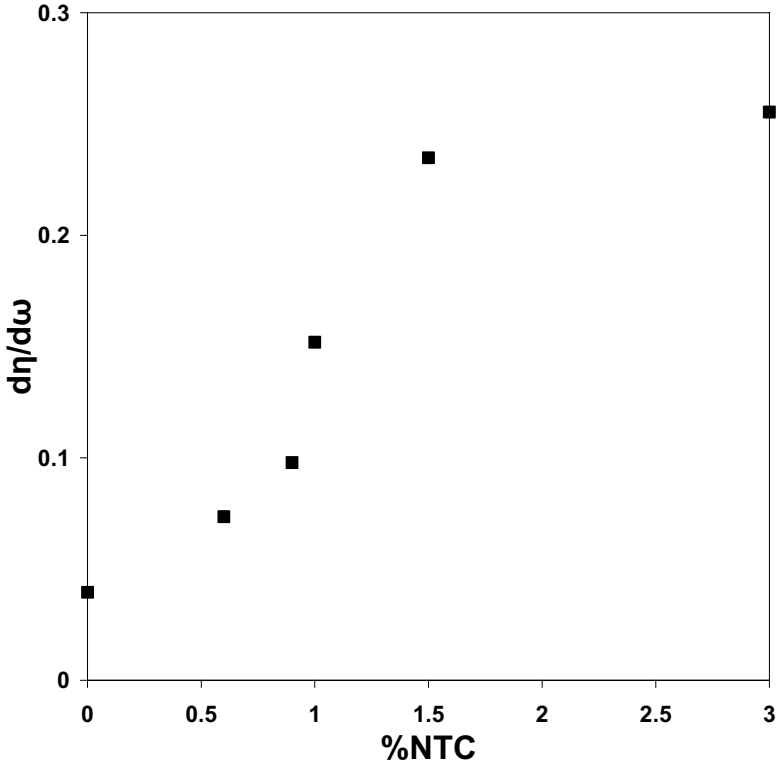
Tous les résultats présentés dans cette annexe ont été obtenus grâce aux mesures rhéologiques réalisées dans le dispositif Couette en mode oscillatoire avec un balayage en fréquence ($100 rad.s^{-1} \rightarrow 0.01 rad.s^{-1}$) à une déformation constante de 10%. Les mesures ont été faites sur des NC à matrice PS et à renforts de NTC.

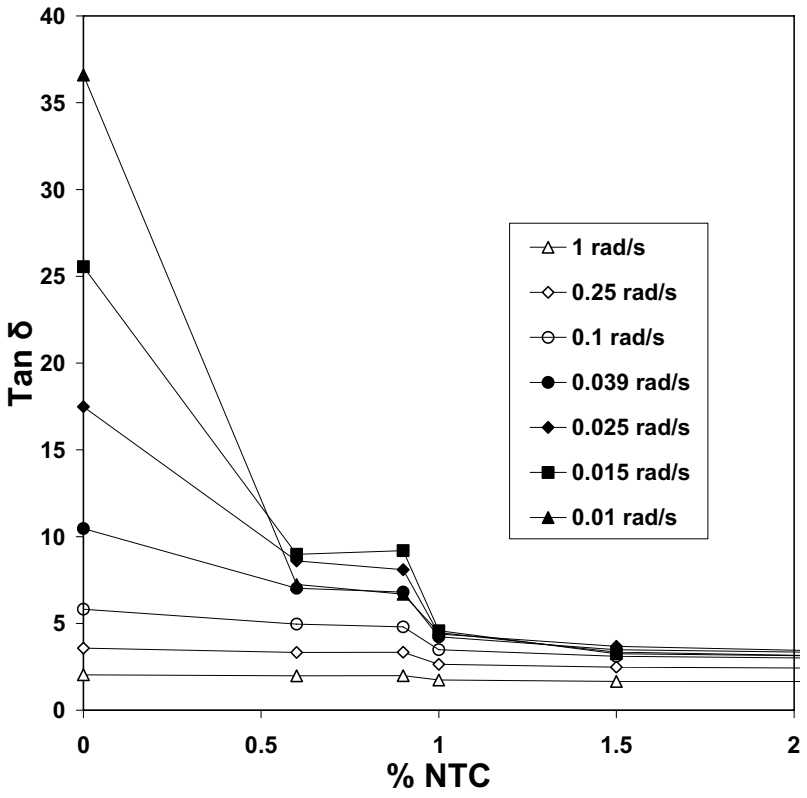


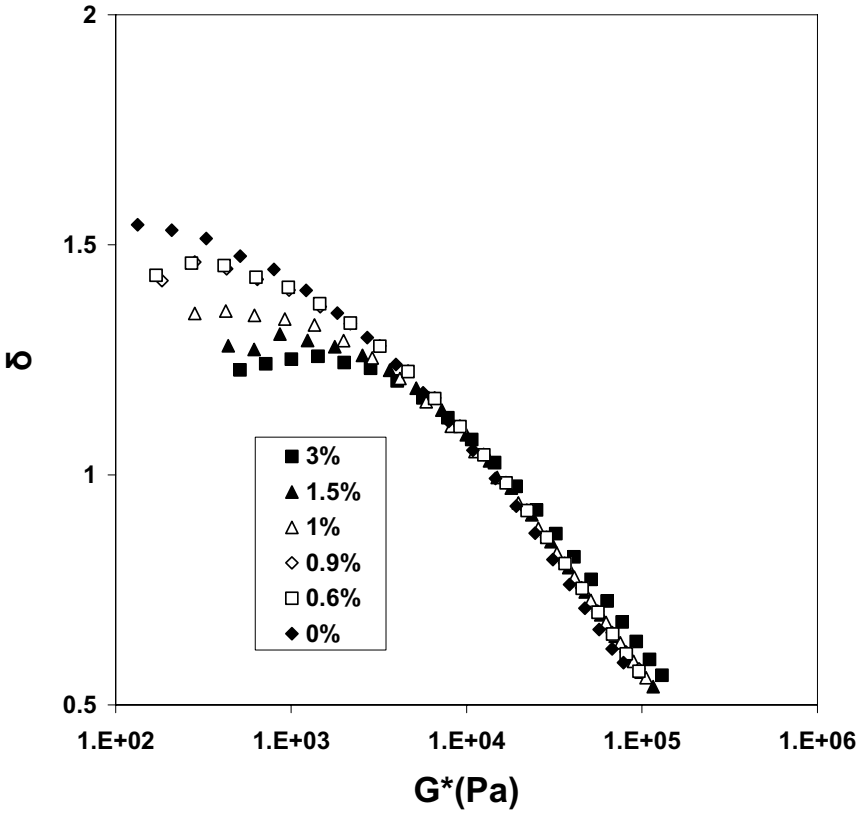

1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
G" (Pa)
0.01
0.1
1
10
100
ω (rad/s)
3%
1.5%
1%
0.9%
0.6%
0%

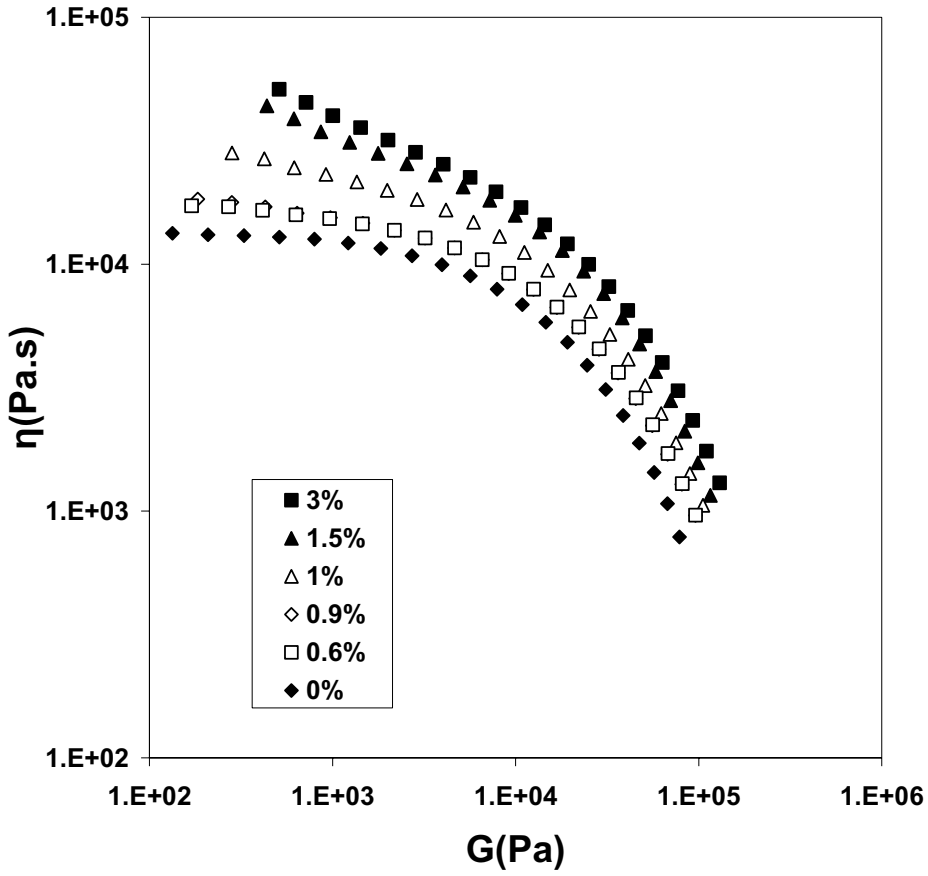

1500
1000
500
G" (Pa)
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
%NTC

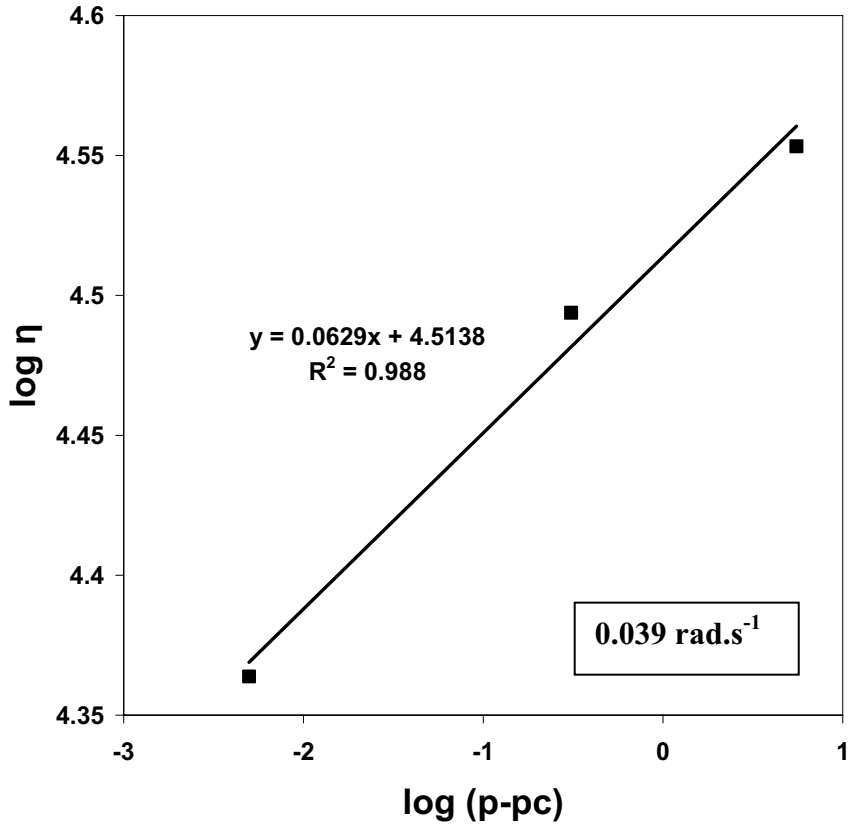

1.E+06
1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
1.E+01
1.E+00
G' (Pa)
1.E+01
1.E+02
1.E+03
1.E+04
1.E+05
G''(Pa)
3%
1.5%
1%
0.9%
0.6%
0%

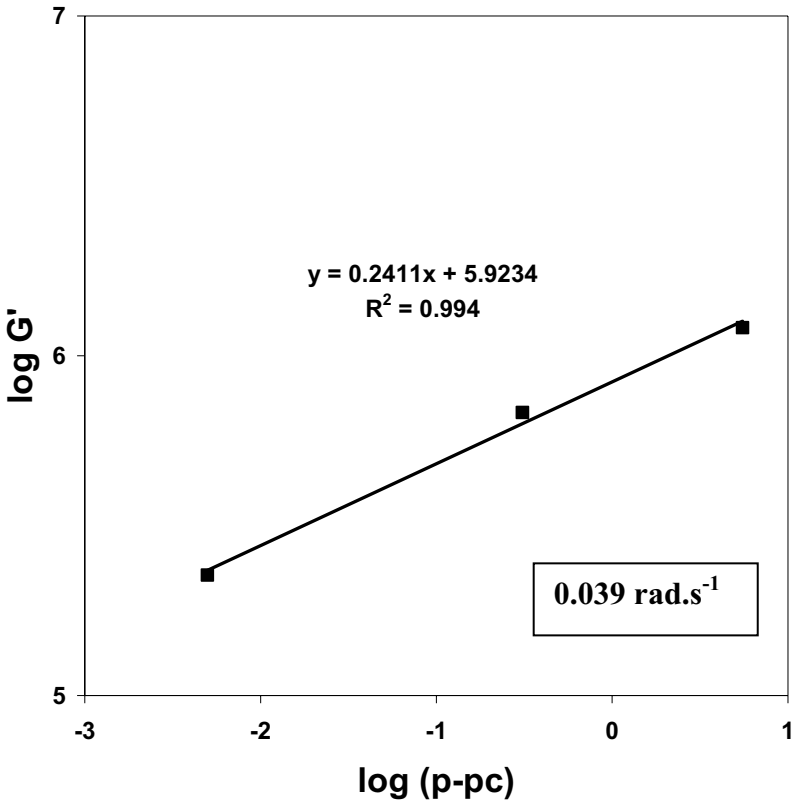

0.3
0.2
0.1
0
dη/dω
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
%NTC


Tan δ
% NTC
1 rad/s
0.25 rad/s
0.1 rad/s
0.039 rad/s
0.025 rad/s
0.015 rad/s
0.01 rad/s


δ
G*(Pa)
3%
1.5%
1%
0.9%
0.6%
0%


1.E+05
1.E+04
1.E+03
1.E+02
η(Pa.s)
1.E+02
1.E+03
1.E+04
1.E+05
1.E+06
G(Pa)
3%
1.5%
1%
0.9%
0.6%
0%


4.6
4.55
4.5
4.45
4.4
4.35
log η
y = 0.0629x + 4.5138
R2 = 0.988
0.039 rad.s-1
-3
-2
-1
0
1
log (p-pc)


y = 0.2411x + 5.9234
R2 = 0.994
0.039 rad.s-1
log G'
log (p-pc)
7
6
5
-3
-2
-1
0
1

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur Christian BAILLY, Professeur, POLY - Croix du Sud, Louvain-la-Neuve, Belgique

Monsieur Pierre LUTZ, Directeur de Recherche, Institut Charles Sadron, Strasbourg

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur PENU Christian

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Nanocomposites à matrice polyamide 6 ou polystyrène et à renforts de nanotubes de carbone : du procédé de synthèse aux phénomènes de percolation"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« Génie des Procédés et des Produits »**

Fait à Vandoeuvre, le 06 novembre 2008
Le Président de l'I.N.P.L.,
F. LAURENT

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55