

# Mise en forme des thermoplastiques chargés de nanotubes de carbone : application à la microinjection de Polyamide 12

Sophie Versavaud

▶ **To cite this version:**

Sophie Versavaud. Mise en forme des thermoplastiques chargés de nanotubes de carbone : application à la microinjection de Polyamide 12. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2012. Français. NNT : 2012ENAM0039 . pastel-00866487

**HAL Id: pastel-00866487**
**https://pastel.hal.science/pastel-00866487**

Submitted on 26 Sep 2013

**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.

ParisTech
INSTITUT DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES
PARIS INSTITUTE OF TECHNOLOGY

N°:
2012 ENAM 0039

ARTS ET MÉTIERS ParisTech

2012-ENAM-0039

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'Ingénieur

# Doctorat ParisTech

# T H È S E

**pour obtenir le grade de docteur délivré par**

## l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

**Spécialité " Mécanique - Matériaux "**

*présentée et soutenue publiquement par*

**Sophie Versavaud**

le 20 Novembre 2012

# Mise en forme des thermoplastiques chargés de nanotubes de carbone : Application à la microinjection de Polyamide 12

Directeur de thèse : **Gilles REGNIER**
Co-encadrement de la thèse : **Michel VINCENT**

**Jury**

| | | |
|---|---|---|
| **M. Jinbo BAI**, Directeur de recherche CNRS, MSSMat, Ecole Centrale Paris | Président |
| **M. Abdesselam DAHOUN**, Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy Université | Rapporteur |
| **M. Philippe POULIN**, Directeur de recherche CNRS, CRPP, Université de Bordeaux | Rapporteur |
| **M. Nour Eddine EL BOUNIA**, Manager, Canbio, Université de Pau et Pays de l'Adour | Examinateur |
| **M. Gwénaël GOUADEC**, Maître de Conférence, LADIR, Université Pierre et Marie Curie | Examinateur |

T H È S E

**Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris**
**Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux PIMM**

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Poulin et M. Abdesselam d'avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que M. Bai, M. El Bounia et M. Gouadec qui ont pris le temps d'examiner le mémoire. Votre intérêt et vos remarques ont été précieuses.

Je remercie Gilles Régnier et Michel Vincent qui m'ont permis d'intégrer le projet MICROPOL en 2008. Ma présence au laboratoire PIMM pendant 4 ans a permis de nous rencontrer souvent avec Gilles pour discuter des résultats et des points de blocages. Je te remercie de ton implication dans ce sujet et de l'aide que tu m'as apportée quand je me posais des questions.

Michel, nos rencontres ont été plus rares mais toujours agréables, je te remercie beaucoup pour tes conseils, tes relectures et d'avoir pris le temps de me montrer comment raconter une histoire lors de ma préparation à la soutenance.

Merci à l'ensemble des collaborateurs des projets MICROPOL et MICROCONNECT pour les discussions scientifique, notamment nos grandes conversations avec Jérôme Heiligenstein sur l'injection.

Merci Paulo pour ton soutien aussi bien technique que psychologique pendant ces 4 années de rire mais aussi de combat devant les presses à injecter.

J'ai été ravie de travailler au PIMM pendant ces quelques années, de pouvoir profiter de l'ambiance de travail compétente au sein du laboratoire créée par la capacité de chacun à se rendre disponible pour des explications, des démonstrations théoriques ou expérimentales. Cette ambiance est d'autant plus agréable qu'il règne au laboratoire un esprit de sympathie qui prend sa source à la cuisine au café dès les premières heures de la journée et se renforce lors de la détente hebdomadaire à la Belette avec Alex, Amin, Nada, Inés, Magali, Paulo, Odile, Albert, Gaëlle… et bien d'autres, ou pendant les barbecues annuels. Bien sûr je pense à Nada, Goschka, Denis, Damien avec qui nous avons partagé plus ou moins longtemps le même bureau qui était presque devenue ma maison ces derniers mois.

J'ai eu aussi beaucoup de plaisir à enseigner dans l'équipe BioEmbal aux côtés d'Anne, Manu, Bruno, Alain, Jérôme.

Il est difficile de remercier tout le monde personnellement alors je transmets un GRAND MERCI général à tous les membres du PIMM avec qui j'ai pu échanger.

Je finirai par remercier Romain d'être venu à ma soutenance, ça a été un grand plaisir de te voir dans l'assistance. Et puis je remercie Christelle, Jennifer, Nathalie, Florie… les carnageuses qui sont toujours là pour discuter, pleurer, boire un verre à Barcelone ou pour la St Patrick et surtout beaucoup rire !!!

Ces remerciements ne seraient pas complets si je ne remerciais pas ma chère famille pour leur soutien, leur patience pour la relecture et leur écoute pendant les répétitions. Je vous adore.

Enfin, un dernier merci à Camilo avec tout mon amour.

# Table des Matières

Table des figures ..... i
Introduction ..... 1
Chapitre I - Étude Bibliographique ..... 5
1. Nanotubes de carbone (NTC) et leurs nanocomposites ..... 5
1.1 Les nanotubes de carbone ..... 5
1.1.1 Structure ..... 5
1.1.2 Production ..... 6
1.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone ..... 7
1.2 Les Nanocomposites à matrices organiques chargés de NTC ..... 9
1.2.1 Les matrices organiques ..... 9
1.2.2 Formulation des nanocomposites ..... 10
2. Mise en forme des nanocomposites NTC à matrices organiques ..... 11
2.1 Propriétés rhéologiques des nanocomposites ..... 11
2.1.1 Propriétés en écoulement ..... 11
2.1.2 Propriétés en rhéométrie dynamique ..... 13
2.2 Mise en forme par injection ..... 14
2.2.1 Influence des conditions de mise en forme sur l'écoulement ..... 14
2.2.2 Microstructures induites ..... 16
3. Relation microstructure/propriétés électriques des nanocomposites ..... 18
3.1 Propriétés électriques ..... 18
3.2 Paramètres influençant la percolation électrique des nanocomposites ..... 21
3.2.1 Notion de percolation ..... 21
3.2.2 Aspects géométriques ..... 24
3.2.3 Percolation dynamique ..... 27
4. Caractérisation des microstructures induites ..... 29
4.1 Microscopies ..... 29
4.2 Détermination des microstructures par spectroscopie Raman ..... 30
4.2.1 Analyses qualitatives des spectres Raman ..... 33
4.2.2 Analyses quantitatives des spectres Raman ..... 35
Chapitre II - Techniques expérimentales : Matériaux, Mise en forme et Caractérisation ..... 40
1. Choix des matériaux ..... 40
1.1 Polyamide 12 ..... 40

1.2 Composites ..... 42
1.2.1 Les nanotubes de carbone multi-parois ..... 42
1.2.2 Formulation des composites ..... 43
2. Mise en forme des échantillons ..... 44
2.1 Mise en forme par compression ..... 44
2.2 Mise en forme par injection ..... 45
2.2.1 Injection des échantillons ..... 45
2.3 Acquisition des données ..... 51
3. Méthodes de caractérisations employées ..... 54
3.1 Rhéologie ..... 55
3.2 Mesures diélectriques ..... 56
3.3 Mesures rhéologiques et électriques couplées ..... 61
3.4 Spectroscopie Raman ..... 63
Chapitre III - Influence de la microinjection sur les nanocomposites PA 12/MWNT ..... 71
1. Caractérisation des nanocomposites PA 12/MWNT ..... 71
1.1 Propriétés rhéologiques des nanocomposites à l'état fondu ..... 72
1.2 Propriétés électriques et diélectriques des nanocomposites hors écoulement ..... 75
1.2.1 Propriétés des nanocomposites à l'état fondu ..... 75
1.2.2 Propriétés des nanocomposites à l'état solide ..... 80
2. Influence de l'écoulement sur les propriétés électriques PA12/MWNT ..... 88
2.1 Influence du cisaillement sur les propriétés électriques à l'état fondu ..... 88
2.2 Influence de la température ..... 97
3. Influence du procédé de microinjection sur les propriétés des nanocomposites PA12/MWNT ..... 100
3.1 Caractérisation de la microstructure par spectroscopie Raman ..... 100
3.1.1 Mesures Raman ..... 101
3.1.2 Estimation de l'orientation des MWNT ..... 102
3.2 Caractérisation des pièces finales à l'état solide ..... 106
3.2.1 Propriétés électriques des pièces injectées et compressées ..... 106
3.2.2 Influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques ..... 112
3.3 Influence d'un recuit des pièces microinjectées ..... 116
Conclusions et Perspectives ..... 118
Références ..... 122

# Table des figures

Figure I.1 : a) Feuillet de graphène b) Description de la chiralité [Thostenson *et al*, 2001] .....5

Figure I.2 : Structures de NTC [Harris, 2004] .....6

Figure I.3 : Evolution de la viscosité d'un nanocomposite PC/MWNT à des teneurs de 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 et 5 wt% mesurée sous écoulement continu [Abbasi *et al*, 2010] .....12

Figure I.4 : Evolution de la viscosité apparente mesurée sous écoulement continu d'une époxy (a) et d'une suspension de 0,3 wt% NTC fonctionnalisés (b) ou pas (c) [Ma *et al*, 2008] .....12

Figure I.5 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la pulsation pour des nanocomposites à matrice polycarbonate chargés de MWNT [Pötschke *et al*, 2002].....13

Figure I.6 : Schéma d'une presse à injecter *(extrait larousse.fr)*.....14

Figure I.7 : Evolution de la pression développée dans le moule pendant le cycle d'injection .....15

Figure I.8 : Représentation des champs de vitesse obtenus dans a) le repère du laboratoire et b) le repère lié au front, lors du remplissage [Mendoza, 2005] .....16

Figure I.9 : Images TEM d'un PC/2wt%NTC injecté ($v_{inj}$ = 150 mm/s ; $P_{maintien}$ = 40 bar ; $T_{inj}$ = 280 °C et $T_{moule}$ = 60 °C) prises à a) 2 µm de la surface, et b) 23 µm [Villmow *et al*, 2008] .....17

Figure I.10 : Echelle des conductivités et domaines d'application ESD (Electrostatic dissipation) ou EMI (Electromagnetic interference) des nanocomposites .....20

Figure I.11 : Mise en évidence du seuil de percolation électrique d'un nanocomposite PC/MWNT [Pötschke *et al*, 2003].....21

Figure I.12 : Représentation schématique du phénomène de percolation .....22

Figure I.13 : Evolution de la probabilité d'accès à un site dans un système percolant .....23

Figure I.14 : Influence de l'orientation des NTC à concentration constante, a) NTC fortement orientés, pas de percolation, état isolant ; b) NTC distribués de façon isotrope, percolation [Du *et al*, 2005]. .....26

Figure I.15 : Spectromètre Raman dans le référentiel du laboratoire (x', y', z') [Martin, 2009].....32

Figure I.16 : Spectre Raman de SWNT [Zhao et Wagner, 2004] .....32

Figure I.17 : Spectres Raman du PA 12, de nanofibres (CNF), de MWNT enchevêtrés (eCGNT) ou alignés (aCGNT) produits par croissance catalytique et de MWNT produits par décharge d'arc électrique (AGNT) [Sandler *et al*, 2004] .....34

Figure I.18 : Représentation des référentiels laboratoire (x', y', z'), échantillon (X, Y, Z) et NTC (x, y, z) ainsi que l'angle de rotation de l'échantillon φ et les angles d'Euler θ, ε, ψ .....35

Figure I.19 : Evolution de l'intensité de la bande RBM enregistrées en polarisation parallèle pour différents angles de rotation de l'échantillon [Hwang *et al*, 2000] ..... 38

Figure II.1 : Molécule de PA 12 [Guérin, 1994]..... 40

Figure II.2 : Thermogramme du PA12 réalisé en DSC, rampe de 10 °C.min$^{-1}$ de 30 à 240 °C ..... 40

Figure II.3 : Evolution de la viscosité en fonction de la pulsation ..... 41

Figure II.4 : Clichés MEB des nanotubes multi-parois Arkema [www.graphistrength.fr] 42

Figure II.5 : Thermogramme réalisé sous air et obtenu par ATG..... 43

Figure II.6 : Mise en forme des échantillons par pressage à chaud ..... 44

Figure II.7 : Représentation des différents éléments de la presse Inserject ..... 45

Figure II.8 : Schéma de la zone de plastification de la presse Inserject ..... 46

Figure II.9 : Vue de l'empreinte ..... 47

Figure II.10 : Pièce injectée avec l'Inserject..... 48

Figure II.11 : Représentation des différents éléments de la micro-presse ..... 49

Figure II.12 : Schéma du découplage des zones de plastification et de dosage en micro-injection..... 49

Figure II.13 : Pièce présentant 3 différentes épaisseurs : 0,5/0,3/0,2 mm de la zone d'alimentation au fond de la pièce ..... 50

Figure II.14: Schéma de connexion des capteurs moule avec le système d'acquisition.... 51

Figure II.15 : Pressions développées dans le moule lors de l'injection du PA12 sur la presse Inserject – Paramètres d'injection : épaisseur moule - 0,5 mm ; Pressions injection et maintien - 1722,7 et 172,27 bar ; Températures matière et moule - 220/245/260 et 100 °C ..... 52

Figure II.16 : Zoom des pressions de la figure II.15 entre 0,15 s et 0,3 s..... 53

Figure II.17 : Représentation des vitesses du front de matière dans les moules d'épaisseur 0,5 mm (losanges) et 0,3 mm (carrés), pour les deux conditions de températures de matière..... 54

Figure II.18 : Evolution du module de conservation du PA12 ..... 55

Figure II.19 : Balayage en déformation du PA 12 ..... 56

Figure II.20 : Schéma de la mesure diélectrique..... 56

Figure II.21: Représentation un circuit parallèle, d'où l'indice *p*, utilisé pour la modélisation d'un échantillon sur l'électromètre ..... 58

Figure II.22 : Schéma du circuit parallèle a) et représentation dans le plan complexe b) de l'admittance $Y^*$ ..... 58

Figure II.23 : Banc de mesures rhéologiques et diélectriques couplées ..... 60

Figure II.24 : Mesure des propriétés diélectriques dans l'épaisseur a), d), dans la direction d'injection b), e) et perpendiculairement à la direction d'injection c), f) .....61

Figure II.25 : Schéma des plateaux annulaires et dénomination .....62

Figure II.26: Schéma d'incidence des faisceaux lors d'une analyse en spectroscopie Raman, configuration de mesure VV : polarisations des faisceaux parallèles à la direction de référence DM .....64

Figure II.27 : Schéma d'incidence des faisceaux laser incident et diffusé en configuration VV après rotation de 90° de l'échantillon par rapport à la direction de référence DM .....64

Figure II.28 : Schéma d'incidence des faisceaux, laser incident et diffusé, dans la configuration HH .....65

Figure II.29 : Schéma d'incidence des faisceaux, laser incident et diffusé, dans la configuration VH .....65

Figure II.30 : Schéma de diffusion .....67

Figure II.31 : Spectres Raman du PA/2wt% analysé à cœur en configuration HV et VH 68

Figure II.32 : Représentation de la direction de coupe d'un échantillon .....68

Figure II.33 : Spectres Raman du PA12 et PA/4wt% MWNT en configuration VV .....69

Figure II.34 : Spectres Raman bruts et recalés enregistrés pour un échantillon injecté de PA/2wt% MWNT d'épaisseur 0.5 mm au niveau du cœur de la pièce .....70

Figure III.1 : Evolutions du module de conservation G', a), et du module de perte G'', b), en fonction de la pulsation $\omega$ mesurées à T = 220 °C.....72

Figure III.2 : Mesure de $\eta'$ par balayage en $\omega$ pour T = 220°C.....73

Figure III.3 : Evolution de G' et $\delta$ en a) et de $\eta'$ et $\delta$ en b) en fonction de la teneur en MWNT.....74

Figure III.4 : Spectre de la conductivité réelle $\sigma'$ à T = 220 °C, hors écoulement .....76

Figure III.5 : Spectres de la partie réelle a) et de la partie imaginaire b) de la permittivité relative mesurée à T = 220 °C, hors écoulement .....77

Figure III.6 : Evolution de la conductivité, a), et de la permittivité relative, b), mesurées pour f = $10^4$ Hz à T = 220 °C, en absence d'écoulement.....79

Figure III.8 : Spectre de conductivité mesurée à 23 °C pour le PA 12 et les nanocomposites chargés à 0.67, 1.33, 2 et 4wt%.....81

Figure III.9 : Spectre de la permittivité mesurée à 23 °C pour le PA 12 et les nanocomposites chargés à 0,67 ; 1,33 ; 2 et 4wt% .....82

Figure III.10 : Evolution à 23 °C en fonction de la teneur en MWNT, de la conductivité $\sigma'$ et de l'angle de phase $\theta$ a) ainsi que de la permittivité relative $\varepsilon'$ et de l'angle de phase $\theta$ b) pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz et hors de toute déformation.....83

Figure III.11 : Spectre électrique de la conductivité $\sigma'$ mesurée à 23 °C par un électromètre dans la gamme de fréquences 20 à $10^6$ Hz et de la conductivité mesurée à 23 °C en courant continu, $\sigma DC$ ..... 84

Figure III.12 : Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en MWNT, en courant continu, $\sigma DC$, à 23 °C et en courant alternatif, $\sigma'$, pour une fréquence de $10^4$ Hz à 23 °C et 220 °C ..... 86

Figure III.13 : Evolution de la permittivité, $\varepsilon'$, en fonction de la teneur en MWNT à 23 °C et 220 °C pour des fréquences de 100 Hz et $10^4$ Hz ..... 87

Figure III.14: Evolution en fonction de la teneur en MWNT de l'angle de perte $\delta$ rhéologique, mesuré à 220 °C pour $\omega$ = 1 rad.s$^{-1}$, et de l'angle de phase $\theta$, mesuré à 23 °C pour f = $10^4$ Hz..... 88

Figure III.15 : Evolutions de la viscosité apparente, $\eta_{app}$, de la conductivité, $\sigma'$, a), puis de la permittivité, $\varepsilon'$, b), du PA 12 obtenues par mesure couplée des grandeurs électriques et rhéologiques, à 220 °C..... 89

Figure III.16 : Evolutions de la conductivité, $\sigma'$, de la permittivité, $\varepsilon'$, du PA/4wt% soumis à des cisaillements de 0,1 s$^{-1}$ ; 1 s$^{-1}$ et 5 s$^{-1}$, appliqués entre 800 et 1000 s, à T = 220 °C et pour f = $10^4$ Hz ..... 90

Figure III.17 : Evolution de la viscosité apparente, $\eta_{app}$, du PA/4wt% soumis à des cisaillements de 0,1 s$^{-1}$ ; 1 s$^{-1}$ et 5 s$^{-1}$, appliqués entre 800 et 1000 s et à T = 220 °C ..... 91

Figure III.18 : Evolution de la viscosité apparente $\eta_{app}$ pendant un cisaillement de 1 s$^{-1}$ (traits colorés) et de 0,02 s$^{-1}$ (traits grisés), pour les nanocomposites PA/0,67wt%, PA/1,33wt% et PA/2wt%..... 92

Figure III.19 : Valeurs maximales de la viscosité apparente représentée en fonction de la teneur en MWNT et enregistrées pour des cisaillements de 0,02 s$^{-1}$ ; 0,1 s$^{-1}$ et 1 s$^{-1}$ ..... 93

Figure III.20 : Représentation les déformations critiques calculées à la viscosité apparente maximale enregistrée en fonction de la teneur en MWNT pour des taux de cisaillement de 0,02, 0,1 et 2 s$^{-1}$ ..... 94

Figure III.21 : Evolution de la conductivité des nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33, PA/2wt% soumis à un taux de cisaillement de 0,02 s$^{-1}$ entre 600 s et 1200 s ..... 96

Figure III.22 : Evolution de la conductivité des nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33, PA/2wt% soumis à un taux de cisaillement de 1 s$^{-1}$ entre 600 s et 1200 s ..... 97

Figure III.23 : Evolution de la conductivité σ' des nanocomposites pour une chute de température de 3 °C.min$^{-1}$ et pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz..... 98

Figure III.24 : Températures de cristallisation mesurées en DSC pour le PA 12 et les nanocomposites PA/0,67, PA/1,33, PA/2 et PA/4wt%..... 99

Figure III.25 : Définition des 3 directions de mesure des échantillons injectés : direction normale (DN), direction d'injection ou machine (DM), direction transverse (DT) ..... 100

Figure III.26 : a) Directions considérées par rapport au référentiel échantillon (X,Y,Z) b) Surface découpée au milieu de la largeur (suivant DT ou Y) analysée en spectroscopie Raman ..... 101

Figure III.27 : Spectres Raman analysé au cœur de la pièce, a), et dans la couche de peau, b), du nanocomposite PA/1,33wt% microinjecté d'épaisseur 0,5 mm ..... 101

Figure III.28 : Valeur du rapport IHHIVV selon l'arrangement des MWNT a) alignés dans la direction de référence DM, b) orientation isotrope et c) alignés dans la direction DT 102

Figure III.29 : Représentation des rapports IHHIVV calculés en couche de cœur et en couche de peau, en fonction de la teneur en MWNT pour l'ensemble des échantillons injectés ..... 103

Figure III.30 : Représentation des valeurs de $P200\cos\theta$ et $P400\cos\theta$ mesurées sur les nanocomposites PA 12/MWNT, à différentes teneurs et différentes épaisseurs ..... 104

Figure III.31 : Fonctions de distribution d'orientation obtenues par des mesures en couche de peau et en couche de cœur sur un PA/2wt% d'épaisseur 0,2 mm..... 105

Figure III.32 : Schéma de mesures des propriétés électriques pour les échantillons microinjectés, a), et compressés à chaud, b)..... 106

Figure III.33 : Spectre de la conductivité à T = 23°C des échantillons mis en forme par a) microinjection d'épaisseur de 0,5 mm et b) compression à chaud d'épaisseur 0,5 ou 1 mm ..... 107

Figure III.34 : Spectre de la permittivité à T= 23°C des échantillons mis en forme par a) microinjection d'épaisseur de 0,5 mm et b) par compression à chaud d'épaisseur 0,5 ou 1 mm ..... 107

Figure III.35 : Schéma de mesure des propriétés électriques dans la direction d'écoulement, a), des échantillons microinjectés, selon DM; b), des pastilles compressées dans la direction radiale ..... 108

Figure III.36 : Spectres de la conductivité (a, c) et de la permittivité (b,d) mesurés pour une différence de potentiel de 1 V dans la direction radiale d'échantillons compressés (a,b) et selon la direction de référence DM pour les échantillons microinjectés en épaisseur 0,5 mm (c,d)..... 109

Figure III.37 : Conductivité des échantillons microinjectés d'épaisseur 0,5 mm mesurée dans la direction de référence DM et compressés mesurée dans la direction radiale en fonction de la teneur en MWNT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C ..... 110

Figure III.38 : Schéma de mesure des propriétés électriques des plaques microinjectées selon DM, a), et DT, b)..... 111

Figure III.39 : Conductivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23°C .... 111

Figure III.40 : Permittivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23°C .... 112

Figure III.41 : Conductivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm et 0,3 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C ..... 113

Figure III.42 : Permittivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm et 0,3 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C ..... 114

Figure III.43 : Conductivité des plaques d'épaisseur 0,5 mm microinjectées avec des seuils de 12×0,5 mm² et 0,5×0,5 mm² mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C ..... 114

Figure III.44 : Permittivité des plaques d'épaisseur 0,5 mm microinjectées avec des seuils de 12×0,5 mm² et 0,5×0,5 mm² mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C ..... 115

Figure III.45 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PA/0,67 ; 1,33 ; 2 et 4wt% injecté en épaisseur 0,5 mm et soumis à une rampe de température de 3 °C/min de 26 à 230 °C ..... 117

# Introduction

L'essor des microsystèmes contraint à développer des techniques qui permettent la production de pièces de plus en plus petites. Parmi ces techniques, la microinjection de pièces thermoplastiques commence à s'implanter dans le milieu industriel, mais des verrous techniques et scientifiques empêchent son développement à plus grande échelle. Conscient de ces problèmes, le CEMEF de MinesParisTech, le PIMM de Arts et Métiers ParisTech et la société GETELEC ont déposé un projet ANR Mat&Pro intitulé Micronnect et un projet InterCarnot Micropol (PI2C) en 2008, tous deux retenus. Le but du projet Microconnect était à la fois de mettre au point un nouveau concept de machine de microinjection, d'étudier la rhéologie à haut taux de déformation et de comprendre et déterminer l'influence des hautes vitesses de déformation sur les microstructures et propriétés induites dans les polymères semi-cristallins qui représentent la grande majorité des polymères aujourd'hui utilisés en microinjection. Cette large étude s'est menée au travers de deux thèses qui vont se soutenir cette année au CEMEF et au PIMM. Le projet Micropol essentiellement constitué autour du travail de thèse que je vais présenter s'est déroulé autour dans ce contexte industriel et d'échanges scientifiques riches, il a pour but de déterminer l'influence du procédé sur les propriétés électriques des polymères renforcés de nanotubes de carbone.

Le domaine d'application des polymères est très large, notamment du fait de leurs faibles masses volumiques, et il peut être étendu en modifiant et en améliorant leurs propriétés par addition de charges. Les polymères conventionnels sont des isolants électriques, présentant des conductivités électriques inférieures à $10^{-10}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$, l'amélioration des propriétés électriques par mélange avec des particules conductrices a fait l'objet de nombreuses recherches depuis des années.

L'introduction de particules conductrices, par exemple du noir de carbone, dans une matrice polymère conduit à l'obtention de composites dont la conductivité électrique est améliorée par rapport à la matrice seule. L'augmentation des propriétés électriques est permise par la formation entre particules voisines de chemins de percolation qui permettent le transport des charges électriques [Frölich, 1958 ; De Gennes, 1976]. La teneur en particules conductrices doit alors dépasser une concentration critique, le seuil de percolation, pour observer un accroissement important de la conductivité électrique du composite. Dans le cas des particules de noir de carbone, 20 à 40% en masse sont nécessaires pour atteindre une variation significative des propriétés électriques, à cause notamment de leurs facteurs de forme proche de 1 [El Bounia et Piccione, 2008]. Les propriétés mécaniques et rhéologiques s'en trouvent alors modifiées et des difficultés de mise en œuvre peuvent être rencontrées. L'utilisation de charges conductrices à plus grand facteur de forme comme les nanotubes de carbone permet de diminuer le seuil de percolation et donc la quantité de charges nécessaire pour l'atteindre.

Les nanotubes de carbone (NTC), observés pour la première fois par Iijima, en 1991, sont constitués d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, dans leur forme la plus simple appelée nanotube simple paroi (SWNT). Ils présentent un diamètre de l'ordre du nanomètre et une longueur qui peut atteindre un micromètre. Une autre forme couramment rencontrée est constituée de tubes enroulés les uns dans les autres, appelée nanotube multi-parois (MWNT). Leur structure tubulaire leur confère un facteur de forme compris entre 10 et 1000 ainsi que d'excellentes propriétés tant sur le plan mécanique que thermique et électrique. Les NTC offrent une gamme de conductivités électriques variant de $10^4$ à $10^8$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ équivalentes à celle du cuivre [Grossiord *et al*, 2008 ; Xie *et al*, 2005]. D'autre part, la densité de courant que peuvent admettre les NTC atteint $10^9$ $A.cm^{-2}$, elle est donc 1000 fois supérieure à celle du cuivre [Wei *et al*, 2001]. De ce fait, les NTC font aujourd'hui l'objet de nombreuses recherches et représentent un potentiel applicatif important pour l'industrie.

L'automobile est un exemple qui réunit une large part des applications électriques des nanocomposites à matrices polymères chargées de NTC. De nombreux éléments des véhicules actuels nécessitent des matériaux capables de dissiper des charges électrostatiques. En effet, la formation d'étincelles par décharges électrostatiques peut être gravement préjudiciable pour les usagers aussi bien que pour les éléments de l'électronique embarquée. Ainsi l'emploi de matériaux à décharge électrostatique (ESD) est incontournable sur la ligne de carburant, le réservoir ou encore les boîtiers des composants électroniques. Ces propriétés sont aussi recherchées pour l'application de peintures électrostatiques en couches plus fines et parfaitement homogènes sur les éléments de carrosserie. Les NTC entrent également dans la composition de films transparents pour écrans tactiles en remplacement des verres ITO dont l'un des composants, l'indium, devient de plus en plus rare [Dan *et al*, 2009].

L'étude que nous menons s'intéresse aux propriétés électriques des nanocomposites PA 12/MWNT mis en forme par microinjection. La matrice polyamide 12 (PA 12) est un thermoplastique, polymère haute performance développé par Arkema. Sa résistance aux produits chimiques tels que les carburants et les solvants en fait un matériau très adapté à la fabrication de flexibles dans le domaine des transports mais il trouve aussi des applications dans l'industrie du sport (du fait de sa faible densité) ou encore dans l'industrie électrique (du fait de sa bonne tenue au feu).

Afin d'avoir des écoulements contrôlés, nous avons utilisé un moule de plaques de faibles épaisseurs, jusqu'à 0,2 mm, comparables à celles d'une pièce microinjectée. L'injection classique des composites thermoplastiques renforcés de charges de type fibre de verre entraîne une microstructure variable dans l'épaisseur des pièces, très orientées dans la couche de peau [Silva *et al*, 2008]. Les taux de cisaillement appliqués aux matériaux durant leur injection sont très élevés, de l'ordre de 1000 $s^{-1}$, et sont d'autant plus élevés que les épaisseurs à remplir sont faibles [Mnekbi *et al*, 2010]. Par analogie, on peut penser que la microinjection des MWNT induit aussi la formation dans la pièce finale d'une microstructure induite qui lui confère des propriétés électriques particulières, mais ceci sera étudié en détail, car les nanotubes de carbone ne peuvent sans doute pas être considérés comme rigides, à la différence des fibres de verre, ni isolés dans l'écoulement. Il faut imaginer des agglomérats qui peuvent évoluer selon les contraintes d'écoulement mais également hors écoulement dans le polymère fondu, les forces de van der Waals n'étant pas négligeables.

L'objectif global de la thèse est donc de déterminer les relations entre écoulement, mise en forme, microstructure et propriétés électriques. Ces dernières ne sont pas seulement étudiées pour caractériser les pièces injectées avec ce type de nanocomposite, mais également comme marqueur de l'évolution de la microstructure.

Le premier chapitre présente l'ensemble des connaissances se rapportant au sujet que nous traitons. Il débute par la description des propriétés des nanotubes de carbone et celle des nanocomposites à matrice thermoplastique. Notre intérêt porte plus particulièrement sur les propriétés électriques des nanocomposites à matrices thermoplastiques. Le concept de percolation définit un changement brutal des propriétés par la création de chemins de percolation pour une concentration critique en charges conductrices, appelé seuil de percolation. Ce dernier varie en fonction des NTC employés, de la matrice considérée ainsi que des conditions de mise en œuvre. Les propriétés électriques dépendent fortement de la microstructure des nanocomposites induite par la mise en forme. Ainsi nous nous sommes intéressés au procédé d'injection sur des composites à fibres courtes et aux microstructures qui en résultent. Les propriétés électriques des pièces injectées sont le résultat d'un arrangement global et pour relier ces propriétés et la microstructure des nanocomposites, nous nous sommes intéressés à la spectroscopie Raman.

Le second chapitre aborde les aspects expérimentaux de l'étude. Dans un premier temps, les principales propriétés des matériaux employés pendant l'étude sont présentées. Les nanocomposites ont été formulés par extrusion. Le mélange maître a été directement mélangé à la matrice dans une extrudeuse bi-vis à profil droit et les nanocomposites, PA/0,67, PA/1,33, PA/2 et PA/4wt%, ont été granulés en ligne. Dans un second temps, nous décrivons les échantillons qui serviront aux tests durant toute l'étude ainsi que les presses à injecter utilisées pour les produire. Les épaisseurs des échantillons produits sont très faibles, nous avons utilisé des moules de différents volumes avec des seuils d'alimentation différents et deux micropresses à injecter. Enfin les échantillons ont été caractérisés par plusieurs méthodes, en rhéologique, par des mesures électriques et diélectriques et par spectroscopie Raman. Nous exposons les différents bancs de mesures et les conditions expérimentales utilisés dans le cadre de ce travail.

Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux pertinents pour apporter des conclusions quant à l'influence de l'injection sur les propriétés électriques des nanocomposites PA 12/MWNT. Pour atteindre cet objectif, nous avons tout d'abord caractérisé les nanocomposites à l'état fondu avant leur mise en forme par injection. Ils ont ensuite été soumis à des cisaillements et des rampes de température contrôlés pour comprendre l'influence des principaux efforts appliqués à la matière pendant l'injection. Puis, les échantillons mis en forme par injection ont été caractérisés à température ambiante par spectroscopie Raman et par des mesures électriques et diélectriques afin d'établir une relation entre propriétés électriques et microstructure et ainsi conforter les conclusions déjà tirées. Enfin, des tests de recuits ont été réalisés pour déterminer la possibilité de modifier les propriétés électriques à partir d'une pièce déjà injectée.

# Chapitre I - Étude Bibliographique

## 1. Nanotubes de carbone (NTC) et leurs nanocomposites

### 1.1 Les nanotubes de carbone

Depuis leur première observation en 1991 par Iijima, [Iijima, 1991], les nanotubes de carbone sont le sujet de nombreuses recherches et font aussi l'objet de travaux et de brevets visant à étudier leurs méthodes de fabrication, leur caractérisation ainsi que le développement de leurs applications. De nombreuses applications sont envisagées dans le domaine des MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) et NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) pour la réalisation de nanomoteurs, d'interrupteurs et d'oscillateurs haute fréquence à l'échelle nanométrique [Kis et Zettl, 2008 ; Baughman *et al*, 2002].

#### 1.1.1 Structure

Tout comme le graphite, les NTC sont une forme allotropique du carbone, représentés par l'enroulement d'un feuillet de graphène. Ce dernier, aussi appelé « graphite 2D », est connu depuis 60 ans et a été largement étudié pour décrire les propriétés des matériaux à base de carbone [Geim et Novoselov, 2007]. Le graphène est un cristal à 2 dimensions dont les atomes de carbone, d'hybridation $sp^2$, s'arrangent en un motif élémentaire hexagonal (figure I.1.a). Cette structure en nid d'abeille est décrite par les vecteurs unitaires $\overrightarrow{a_1}$ et $\overrightarrow{a_2}$ de longueur $|\overrightarrow{a_1}|=|\overrightarrow{a_2}|=$ 2,462 Å et formant un angle de 60°, représentés sur la figure I.1.b. L'enroulement d'un feuillet de graphène constitue un NTC qui sera décrit par :

- le vecteur chiral, $\overrightarrow{C_h} = n\overrightarrow{a_1} + m\overrightarrow{a_2}$ , correspondant à la circonférence d'un tube,
- et l'angle chiral, θ, formé entre $\overrightarrow{C_h}$ et $\overrightarrow{a_1}$ , pouvant varier de 0 à 30°.

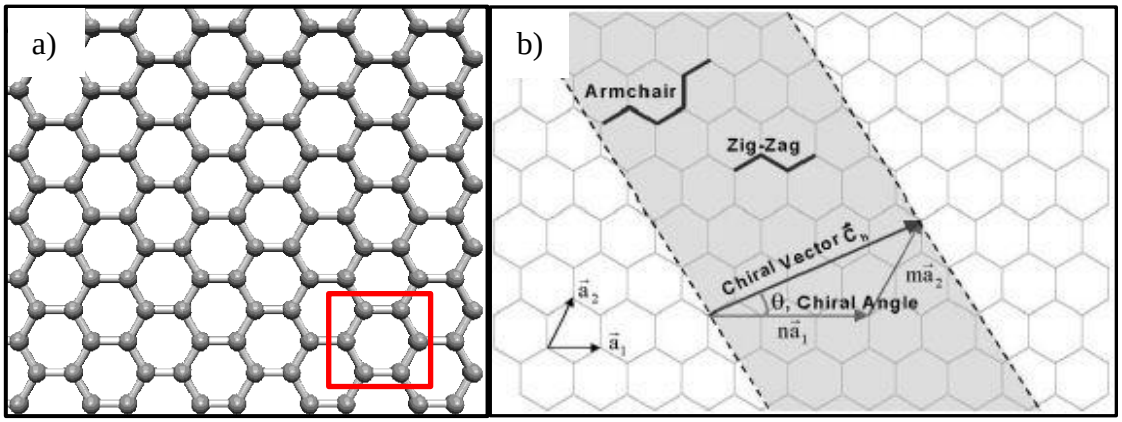



Figure I.1 : a) Feuillet de graphène b) Description de la chiralité [Thostenson *et al*, 2001]

Deux formes principales de NTC sont distinguées :

- les nanotubes de carbone simple paroi (SWNT par le sigle anglais), constitués d'un cylindre creux formé par l'enroulement d'un seul feuillet de graphène, présentent un diamètre compris entre 0,4 nm et 3 nm [Baughman *et al*, 2002],

- les nanotubes de carbone multi-parois (MWNT par le sigle anglais) présentent 2 à 50 cylindres creux concentriques dont le diamètre extérieur moyen est de 10 nm et peut atteindre entre 1,4 et 100 nm [Iijima, 1991 ; Baughman *et al*, 2002 ; Endo *et al*, 2004].

La longueur des NTC est au minimum de quelques centaines de nanomètres et peut atteindre quelques dizaines de micromètres [Dresselhaus *et al*, 2004 ; Kim *et al*, 2001 ; Allaoui *et al*, 2002 ; Harris, 2004 ; Inaba *et al*, 2011 ; Shaffer et Windle, 1999 ; Bhattacharyya *et al*, 2004]. La chiralité ou microstructure des NTC (figure I.2) varie en fonction de l'enroulement du feuillet de graphène [Thostenson *et al*, 2001 ; Saito *et al*, 1992].

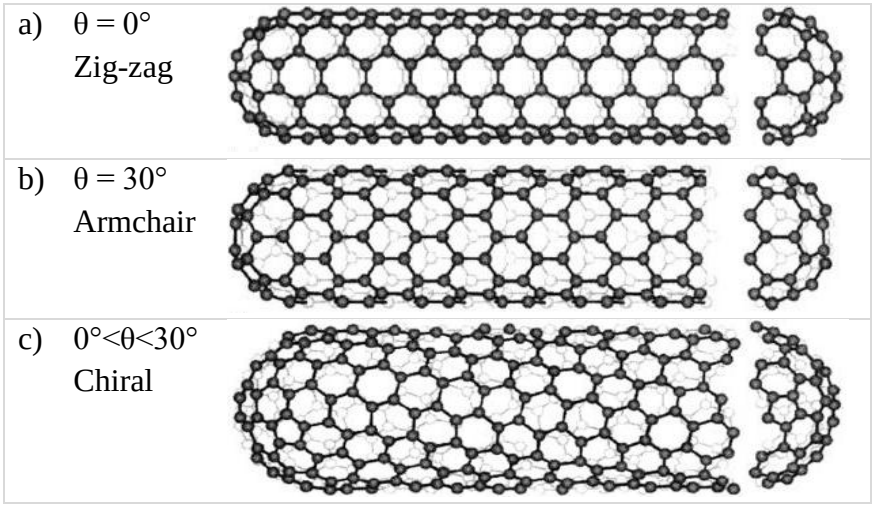



Figure I.2 : Structures de NTC [Harris, 2004]

Les propriétés des NTC varient sensiblement en fonction de leur chiralité, notamment les propriétés électriques sur lesquelles nous reviendrons. La forme tubulaire des NTC leur confère une grande surface spécifique qui pourra entraîner une plus grande attractivité inter-tubes, à l'origine de leur forte tendance à former des agrégats.

### 1.1.2 Production

Les procédés de décharge d'arc électrique, d'ablation laser et de dépôt chimique en phase vapeur (CVD par son sigle en anglais) sont les 3 principaux modes de production des NTC. La technique de décharge par arc électrique est aussi utilisée pour la production de fullerènes dont l'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) a d'ailleurs permis d'observer pour la première fois des MWNT [Iijima, 1991]. Les trois principales méthodes de production des NTC sont présentées dans le tableau I-1.

| | CVD | Arc Electrique | Ablation Laser |
|---|---|---|---|
| Synthèse | -Décomposition par pyrolyse d'un gaz d'hydrocarbure | -Sublimation d'une anode en carbone<br>-Atmosphère He ou Ar<br>- T ~ 4000°C | -Vaporisation d'une cible de carbone par un laser pulsé<br>-Atmosphère He ou Ar |
| Produits | -MWNT<br>-SWNT *(dépend des conditions de procédé)* | -MWNT<br>-SWNT *(si catalyseur Co ou Ni)* | -MWNT<br>-SWNT *(si catalyseur Co ou Ni)* |
| Avantages | -Production en continu<br>-Taille et structure bien contrôlées<br>-rendement > 75% | Procédé :<br>-simple<br>-économique | -Pureté élevée des NTC |
| Inconvénients | -Conditions à contrôler précisément pour obtenir la structure désirée | -Production de petites quantités<br>-Fort taux d'impureté > 25% | -rendement < 75% |

Tableau I-1 : Tableau comparatif des 3 principales méthodes de production des NTC

### 1.1.3 Propriétés des nanotubes de carbone

Les NTC présentent une structure et des propriétés uniques. L'estimation de leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques nécessite des observations et analyses à l'échelle nanométrique.

Propriétés électriques :

Le graphène, tout comme les NTC, présente une conduction balistique : les électrons sont transportés sans diffusion à travers le matériau. Associée à une très haute conductivité thermique, cette caractéristique leur permet de supporter de très hautes densités de courant, jusqu'à $10^{13}$ $A.m^{-2}$ soit 1000 fois plus que le cuivre, sans dissipation excessive de chaleur [Wei *et al*, 2001]. Dans les cas les plus favorables, la conductivité électrique des NTC est similaire à celle du cuivre, quel que soit le nombre de tubes ou l'enroulement [Kaiser, 1998]. Ainsi les NTC sont des candidats sérieusement étudiés pour entrer dans la composition d'émetteurs à effet de champ ou de dissipateurs de charges électrostatiques [Yang *et al*, 2004]. D'où, par exemple, l'intérêt particulier porté aux NTC par les professionnels de l'industrie électronique.

Les SWNT présentent une conductivité électrique qui peut atteindre $10^{8}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ [Li *et al*, 2007]. Cependant, les calculs théoriques montrent que les propriétés électroniques des NTC sont très dépendantes de leur géométrie [Dresselhaus *et al*, 2005]. Les SWNT peuvent avoir les propriétés électriques de semi-conducteurs ou de métaux, selon la chiralité du tube. Celle-ci peut être définie suivant la relation : $n - m = 3i$, qui prédit que le SWNT sera conducteur si i est un entier. Dans tous les autres cas, le SWNT présentera un comportement semi-conducteur [Dresselhaus *et al*, 2001]. Cette distinction géométrique n'est valable que pour les SWNT.

Les MWNT possèdent des tubes de géométries variées, ils ont tous un comportement métallique et leur conductivité peut atteindre $3{,}3\times10^{6}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ [Li *et al*, 2007]. Cependant, l'existence de défauts tels que des pentagones ou heptagones, des lacunes ou des éléments dopants, dans la structure des NTC modifie considérablement leurs propriétés électriques ceci sera d'autant plus vrai dans les MWNT composés de plusieurs tubes. Ces modifications ouvrent de nouvelles perspectives dans la recherche de nouvelles applications en « nano-électronique » mais tendent aussi à minimiser les performances finales des NTC. Ainsi, les caractéristiques électriques des NTC varient dans une large gamme de conductivité comprises entre $10^{4}$ et $10^{8}\ \Omega^{-1}.m^{-1}$ [Grossiord *et al*, 2008 ; Xie *et al*, 2005 ; Brosse, 2009].

Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des NTC peuvent être décrites par les lois de la mécanique classique. Elles sont gouvernées par l'hybridation $sp^2$ des atomes de carbone et les liaisons covalentes qui forment les hexagones. Le graphène présente des valeurs de module d'Young proches de celui du diamant, de l'ordre de 1 TPa. Le module d'Young des NTC ne peut être mesuré de façon conventionnelle mais les calculs montrent qu'il peut atteindre 0,97 voire 1,22 TPa [Kis et Zettl, 2008 ; Hernandez *et al*, 1998]. Ces valeurs sont en accord avec le module d'Young d'un plan de graphite qui est de 1,06 TPa [Kis et Zettl, 2008]. Salvetat *et al*, ont mesuré des modules par MET qui atteignent 1.8 et 1.3 TPa pour des MWNT à 11 et 27 parois respectivement. La forte variation des données peut provenir de la pureté des NTC ou encore de la méthode de calcul ou de mesure employée [Salvetat *et al*, 1999].

Communément, le module d'Young d'un NTC est estimé à environ 1 TPa, il représente alors 19 fois le module spécifique de l'acier, du fait notamment de leur faible masse volumique ($1{,}75\ g.cm^{-3}$ pour les MWNT). De plus, la contrainte à rupture d'un NTC équivaut à 50 fois celle d'un acier [Baughman *et al*, 2002 ; Shaffer et Windle, 1999].

Propriétés thermiques :

Les prédictions théoriques indiquent que les NTC ont une excellente conductivité thermique, de 3000 $W.m^{-1}.K^{-1}$, supérieure à celle du diamant et du graphite. De plus, ils présentent une excellente stabilité thermique et une expansion thermique négligeable. Ainsi, les NTC pourraient entrer dans la fabrication des circuits intégrés pour jouer le rôle de dissipateurs thermiques.

Le tableau I-2 résume les principales propriétés des deux types de NTC décrits précédemment :

| | SWNT | MWNT |
|---|---|---|
| Masse volumique | $\rho = 0,8$ g.cm$^{-3}$ [Gao *et al*, 1998] | $\rho = 1,75$ g.cm$^{-3}$ [Shaffer et Windle, 1999] |
| Module d'Young | E = 1 TPa [Shaffer et Windle, 1999] | E = 0,3 - 1 TPa [Inaba *et al*, 2011] |
| Contrainte à la rupture | $\sigma_R$ = 13 - 55 GPa [Yang *et al*, 2007] | $\sigma_R$ = 11 - 63 GPa [Gojny et Schulte, 2004] |
| Densité de courant | $J = 10^{13}$ A.m$^{-2}$ [Wei *et al*, 2001] | |
| Conductivité électrique | $\sigma = 10^4 – 10^8$ $\Omega^{-1}$.m$^{-1}$ [Grossiord *et al*, 2008 ; Xie *et al*, 2005 ; Brosse, 2009] | |
| Conductivité thermique | $\kappa(T) = 3000$ W.m$^{-1}$.K$^{-1}$ [Kim *et al*, 2001] | |
| Stabilité thermique | > 700 °C, sous air [Shaffer et Windle, 1999] 2800 °C, sous vide [Thostenson *et al*, 2001] | |

Tableau I-2 : Récapitulatif des principales propriétés physico-chimiques des NTC

## 1.2 Les Nanocomposites à matrices organiques chargés de NTC

Le terme nanocomposite désigne les matériaux dont au moins un des composants a une dimension nanométrique. L'addition de NTC dans une matrice organique conduit à la formation d'un matériau structuré dont les propriétés finales dépendent des caractéristiques individuelles des NTC, des propriétés de la matrice ainsi que de l'interface matrice/NTC.

### 1.2.1 Les matrices organiques

Les matrices organiques sont des matériaux polymères parmi lesquels se distinguent deux principales familles : les thermodurcissables et les thermoplastiques. De nombreux composites à matrices thermodurcissables sont employés comme matériaux de structure notamment dans l'aéronautique. Les composites à matrice époxy chargés de fibres de carbone présentent d'excellentes propriétés mécaniques pour une masse volumique faible par rapport aux matériaux métalliques. Ainsi cette matrice fait l'objet d'un intérêt particulier qui s'illustre par la multitude de travaux dédiés aux systèmes époxy/NTC [Bauhofer et Kovacs, 2009 ; Gojny et Schulte, 2004 ; Allaoui *et al*, 2002 ; Sandler *et al*, 1999 ; De la Vega *et al*, 2009 ; Barrau *et al*, 2003].

De leur côté, les matrices thermoplastiques se mettent en forme relativement facilement et leurs applications concernent tous les marchés. Elles ouvrent donc un champ d'investigation très large.

De nombreuses études s'intéressent à l'addition de NTC dans des matrices telles que le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP), le polystyrène (PS), le polycarbonate (PC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), dont les propriétés physico-chimiques sont connues [Harris, 2004 ; Lee *et al*, 2008 ; Logakis *et al*, 2010 ; Prashantha *et al*, 2009 ; Alig[1] *et al*, 2007 ; McClory *et al*, 2011 ; Sun *et al*, 2010 ; Villmow *et al*, 2008 ; Pötschke *et al*, 2005 ; Pegel *et al*, 2008 ].

Les propriétés résultantes du mélange avec des NTC sont liées à leur affinité avec la matrice, fortement influencée par la polarité de cette dernière. Elles dépendent aussi de l'arrangement des charges, conditionné notamment par la cristallisation d'une matrice semi-cristalline.

D'autres polymères dits techniques, tels que le polyamide 6 (PA6), le polyamide 12 (PA12) et le polyfluorure de vinylidène (PVDF), sont largement étudiés afin d'améliorer les propriétés de la matrice et de diversifier les applications [Meincke *et al*, 2004 ; Bose *et al*, 2009 ; Fuse *et al*, 2009 ; Logakis *et al*, 2009 ; Wang *et al*, 2008 ; Bhattacharyya *et al*, 2004 ; Chávez-Medellín *et al*, 2010 ; Perrot *et al*, 2009 ; El Bounia et Piccione, 2008].

### 1.2.2 Formulation des nanocomposites

| | Voie Fondue | Voie Solvant | Polymérisation in-situ |
|---|---|---|---|
| Forme des NTC | - Brut<br>- Mélange maître | - Brut<br>- Mélange maître | - NTC greffé<br>[Spitalsky *et al*, 2010] |
| Matrice | Granulés | En solution | Sous forme monomère |
| Mélange | Dispersion mécanique<br>- par application de $\dot{\gamma}$<br>[Leboeuf *et al*, 2008] | Dispersion mécanique<br>- en réacteur,<br>- par ultrasonication | Dispersion mécanique<br>- en réacteur |
| Moyens d'obtention | - Extrusion<br>- Mélangeur interne | - Evaporation du solvant<br>- Coagulation de la solution composite<br>[Poulin *et al*, 2002] | - Polymérisation à partir des sites greffés sur les NTC<br>[Spitalsky *et al*, 2010] |
| Forme du composite | - Joncs<br>- Plaques/Films | - Films<br>- Fibres | -Formes variables |
| Avantages | - Méthode simple,rapide<br>- Problème de sécurité réduit si utilisation d'un mélange maître<br>- Méthode adaptée aux procédés industriels<br>[Logakis *et al*, 2009] | - Bonne dispersion<br>- Problème de sécurité réduit si utilisation d'un mélange maître | - Méthode très flexible<br>- Synthèse de composites sur mesure<br>- Excellente adhésion matrice/charges |
| Inconvénients | - Contrôle précis en temps et cisaillement : éviter l'altération des NTC [Lin *et al*, 2006]<br>- Dispersion dépendante de la matrice utilisée<br>- Procédés : forte augmentation viscosité | - Défauts des NTC [Grossiord *et al*, 2008]<br>- Grandes quantités de solvants [Prashantha *et al*, 2009]<br>- Addition de surfactant donc résidus [Xie *et al*, 2005] | - Petites productions<br>- Nécessité de traiter les NTC avant la formulation |

Tableau I-3 : Comparaison de 3 méthodes de formulation des nanocomposites

Le tableau I-3 rassemble et présente les 3 principales techniques de mélange.A l'état brut, les NTC tendent à former des agrégats défavorables à une distribution homogène des charges dans la matrice. Ces agrégats se forment sous l'effet des forces de van der Waals développées par l'intermédiaire des liaisons π [Logakis *et al*, 2009 ; Bose *et al*, 2009 ; Du *et al*, 2004 ; Lin *et al*, 2006 ; McClory *et al*, 2011 ; Pegel *et al*, 2008 ; Pötschke *et al*, 2003 ; Skipa *et al*, 2010 ; Socher *et al*, 2011 ; Spitalsky *et al*, 2010 ; Zhihua *et al*, 2008 ; Wu *et al*, 2000].

Différents procédés comme le traitement de surface, l'encapsulation ou le dés-enchevêtrement mécanique, permettent d'améliorer la dispersion [Bhattacharyya *et al*, 2004 ; Yang *et al*, 2009].

# 2. Mise en forme des nanocomposites NTC à matrices organiques

## 2.1 Propriétés rhéologiques des nanocomposites

### 2.1.1 Propriétés en écoulement

Les essais de rhéologie présentent l'intérêt de renseigner à la fois sur l'aptitude à la mise en forme tout comme sur l'état microstructural d'un composite. L'addition de NTC dans une matrice organique tend à augmenter sa viscosité. Cet effet est très visible aux faibles taux de cisaillement et montre que les NTC s'organisent en une structure s'opposant à la contrainte appliquée à l'échantillon.

La figure I.3 représente l'évolution de la viscosité d'un nanocomposite PC/MWNT sous écoulement continu. Le nanocomposite à la plus forte teneur affiche la plus forte valeur de viscosité pour un taux de cisaillement de 30 $s^{-1}$ mais cette valeur chute alors que le taux de cisaillement augmente révélant un fort effet rhéofluidifiant. D'après Abbasi *et al*, cet effet rhéofluidifiant reflète l'orientation des MWNT dans la direction d'écoulement, par analogie avec l'interprétation de la rhéofluidification sur les macromolécules [Abbasi *et al*, 2010]. Cependant, il est à noter que l'inflexion de la courbe est inversée par rapport à la courbe de rhéofluidification d'un polymère seul. D'autres phénomènes pourraient donc intervenir durant l'écoulement.

Des essais similaires ont été menés par Ma *et al*, sur des suspensions de SWNT dans une matrice époxy [Ma *et al*, 2008]. La fonctionnalisation des NTC implique une forte chute de la viscosité de la suspension (figure I.4), même aux faibles taux de cisaillement. Ce résultat couplé à des observations microscopiques de la suspension indique une dispersion des SWNT dans la matrice. Ma *et al*, supposent que la rhéofluidification observée sur la suspension de NTC fonctionnalisés est due à l'orientation de NTC individuels [Ma *et al*, 2008]. Au contraire, le comportement observé sur la suspension de NTC non fonctionnalisés dépend non seulement de l'orientation mais aussi de la déstructuration du réseau sous l'effet de la déformation pour s'orienter ensuite dans l'écoulement.

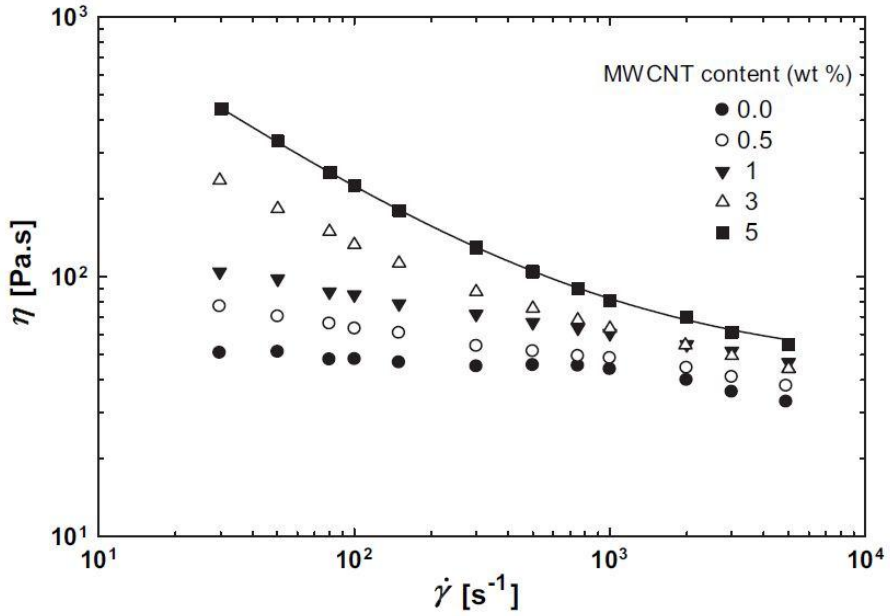



Figure I.3 : Evolution de la viscosité d'un nanocomposite PC/MWNT à des teneurs de 0 ; 0,5 ; 1 ; 3 et 5 wt% mesurée sous écoulement continu [Abbasi *et al*, 2010]

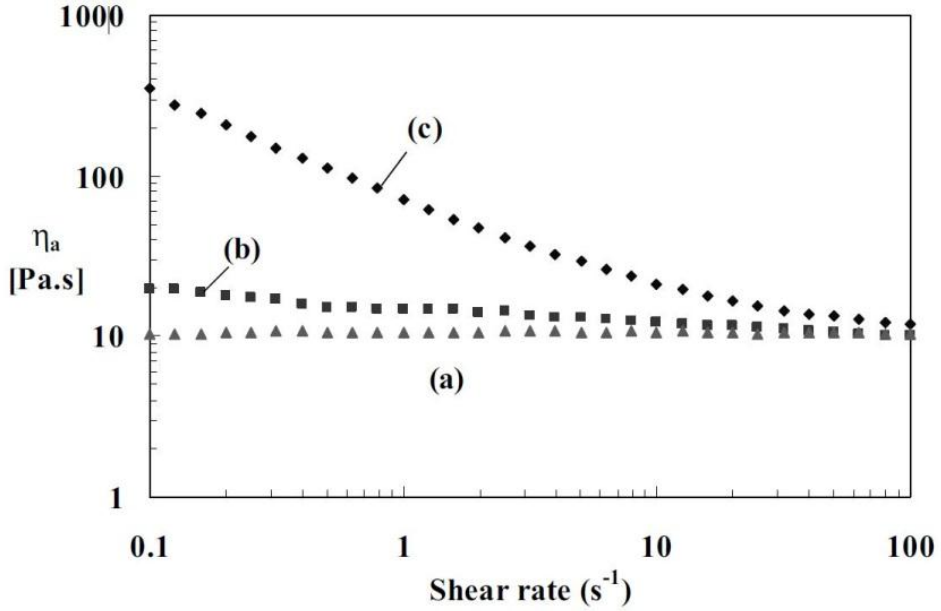



Figure I.4 : Evolution de la viscosité apparente mesurée sous écoulement continu d'une époxy (a) et d'une suspension de 0,3 wt% NTC fonctionnalisés (b) ou pas (c) [Ma *et al*, 2008]

### 2.1.2 Propriétés en rhéométrie dynamique

A l'état fondu et aux basses fréquences de sollicitation, les modules de conservation (*G'*) et de perte (*G''*) d'une matrice polymère suivent souvent un comportement de fluide de Maxwell décris par : $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega$, et l'angle de déphasage $\delta$ est proche de 90° ($\omega$ est la pulsation exprimée en rad.s$^{-1}$). *G'* et *G''* représentent respectivement le stockage et la dissipation d'énergie mécanique par le matériau.

L'addition de NTC tend à limiter les mouvements des chaînes polymères et, sous l'effet des fortes interactions inter-particules, les essais rhéologiques se traduisent par une diminution des pentes de *G'* et *G''* de même que du déphasage. Ainsi, aux faibles pulsations et pour un taux de NTC dépassant 5 wt%, les valeurs de module tendent à décrire un plateau qui est caractéristique du comportement d'un gel (figure I.5).

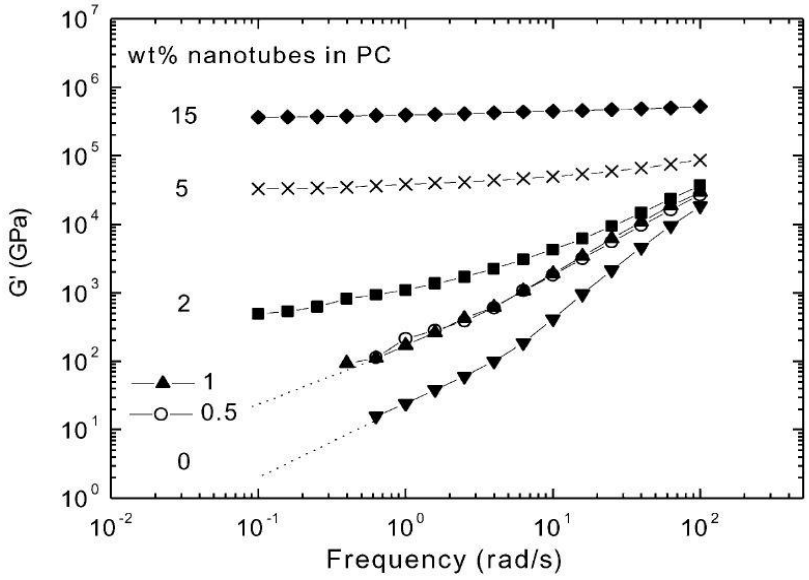



Figure I.5 : Evolution du module de conservation G' en fonction de la pulsation pour des nanocomposites à matrice polycarbonate chargés de MWNT [Pötschke *et al*, 2002]

Des essais de rhéologie réalisés sur des polymères chargés de noir de carbone ont révélé qu'à faible pulsation, le module de conservation présente un plateau qui correspond à la formation d'un réseau 3D des particules dans la matrice [Wu *et al*, 2000]. Un plateau similaire est observé aux faibles pulsations pour un composite PP chargé à fort taux de MWNT (de l'ordre de 5 % en masse), révélant un comportement de type solide [Prashantha *et al*, 2009]. Cette observation indique la formation d'un réseau physique de NTC dans la matrice, après le franchissement du seuil de percolation rhéologique du composite [Wang *et al*, 2008].

Le seuil de percolation rhéologique dépend du type de NTC ainsi que de la matrice considérée. En effet, selon la viscosité de la matrice considérée, la qualité de la dispersion des NTC lors de la formulation du nanocomposite est très variable. Les matrices thermoplastiques présentent de fortes viscosités ce qui constitue un obstacle à la dispersion mais un avantage pour limiter la réagrégation des nanoparticules sous l'effet des forces de van der Waals [Pötschke *et al*, 2002]. Ainsi, les nanocomposites à matrice thermoplastiques mis en œuvre par voie fondue présentent des seuils de percolation de l'ordre de 1 % en masse (wt%) de NTC [Prashantha *et al*, 2009 ; Wang *et al*, 2008 ; Pötschke *et al*, 2002 ; Abdel-Goad et Pötschke, 2005].

L'évolution de la viscosité varie selon le taux de NTC ajouté à une matrice polymère. A des taux de NTC supérieurs au seuil de percolation, les interactions inter particulaires ou particules-matrice sont renforcées. La viscosité chute suivant une loi puissance qui traduit la résistance d'un réseau physique de NTC à la déformation imposée [Prashantha *et al*, 2009 ; Wang *et al*, 2008 ; Pötschke *et al*, 2002]. En revanche, aux faibles teneurs en NTC, la viscosité mesurée est très proche de celle de la matrice seule voire légèrement inférieure. Cette observation s'expliquerait par la formation d'une couche visqueuse autour des tubes qui entraînerait une augmentation du volume libre et faciliterait l'écoulement du système [Wu *et al*, 2000].

## 2.2 Mise en forme par injection

### 2.2.1 Influence des conditions de mise en forme sur l'écoulement

Une presse à injecter est composée de 4 zones spécifiques, représentées en rouge sur la figure I.6 :

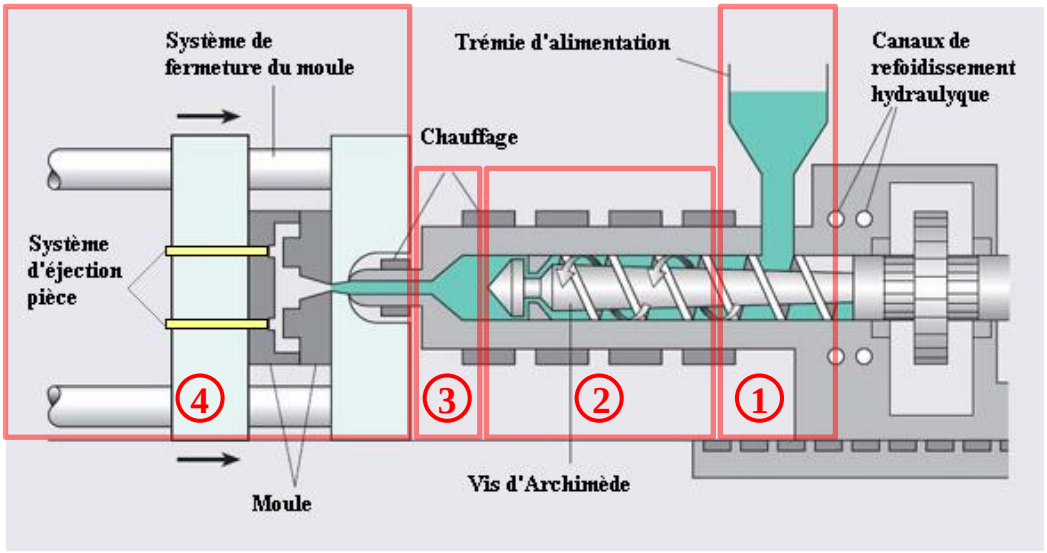



Figure I.6 : Schéma d'une presse à injecter *(extrait larousse.fr)*

1- Zone d'alimentation : Les granulés sont introduits à l'état solide dans l'ensemble vis-fourreau.

2- Zone de plastification : Il s'agit de l'ensemble vis-fourreau. Le fourreau est régulé en température. Sous l'effet de sa rotation, la vis d'Archimède produit un effort de cisaillement sur la matière et entraîne un auto-échauffement par friction entre les macromolécules. Les deux apports thermiques assurent une meilleure fusion du matériau.

3- Zone de dosage : La matière fondue en zone 2 est convoyée en tête de vis sous l'effet de sa rotation. Tandis que la matière est accumulée au niveau de la buse, la vis recule jusqu'à ce que le volume souhaité soit atteint. Alors la rotation est stoppée.

4- Moule : A la fin du dosage, la vis qui joue alors le rôle d'un piston, pousse la matière à grande vitesse et la transfère dans le moule via la buse d'injection.

Depuis son entrée jusqu'à son éjection du moule, la matière est soumise à plusieurs phases. La figure I.7 représente ces phases en suivant l'évolution de la pression mesurée dans un moule en fonction du temps.

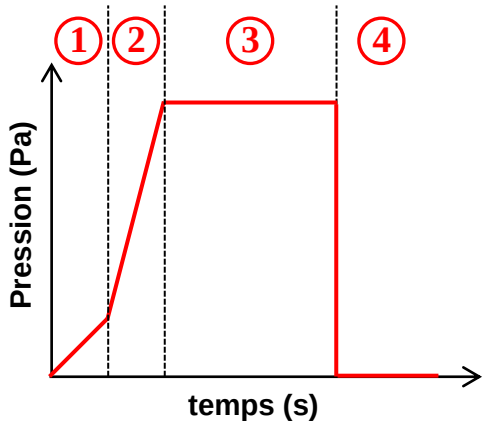



Figure I.7 : Evolution de la pression développée dans le moule pendant le cycle d'injection

1- Remplissage : La matière dosée est transférée de l'ensemble vis-fourreau au moule

2- Compactage : La vis impose une pression sur la matière. La pression dans la cavité s'homogénéise, entraînant une augmentation rapide en un point donné.

3- Maintien et refroidissement: La pression est maintenue constante pour minimiser le retrait de la pièce qui refroidit dans le moule

4- Ejection : Le moule est ouvert et la pièce éjectée

Le temps de réalisation des 4 phases correspond au temps de cycle. L'alimentation, la plastification et le dosage correspondant au cycle suivant sont exécutés pendant la phase d'éjection du cycle en cours.

La phase de remplissage est primordiale et conditionnée par les paramètres machine. Durant ce temps très court (quelques 1/10$^{ème}$ de seconde à quelques secondes pour les grandes pièces), le polymère fondu est injecté à débit contrôlé dans le moule dont les parois ont une température très faible comparée à la sienne. Il subit des contraintes élongationnelles et de cisaillements très fortes en même temps qu'un refroidissement très rapide aux parois. La figure I.8 représente le champ de vitesse au front de matière lors du remplissage :

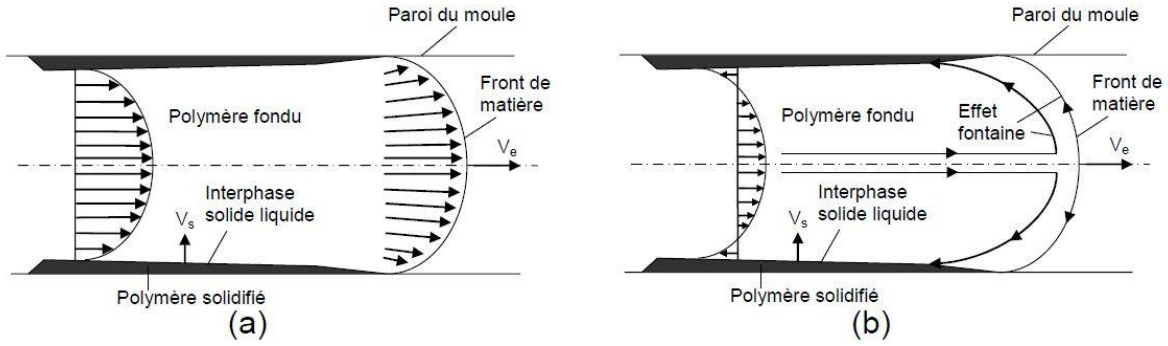



Figure I.8 : Représentation des champs de vitesse obtenus dans a) le repère du laboratoire et b) le repère lié au front, lors du remplissage [Mendoza, 2005]

La solidification aux parois tend à créer un écoulement convergent, dominé par le cisaillement, en amont de la couche solidifiée et un écoulement divergent, avec une composante élongationnelle dominante, au front de matière. L'écoulement observé au front de matière sur la figure I.8 dirige le flux de matière du cœur vers la peau, il est appelé effet fontaine. Il n'a d'impact que sur les microstructures en peau et est fortement lié aux conditions d'injection.

### 2.2.2 Microstructures induites

La solidification sous écoulement, ou très peu de temps après, engendre une microstructure particulière des macromolécules du polymère mais surtout des charges, d'autant plus si elles présentent un grand facteur de forme, par exemple les fibres de verre ou de carbone. En général, une pièce injectée est caractérisée dans sa demi-épaisseur par au moins deux couches distinctes : une couche de peau, avec une orientation des fibres parallèle à l'écoulement, et une couche de cœur, avec une orientation perpendiculaire à l'écoulement. Un nombre plus élevé de couches est souvent décrit en injection classique. Ces couches intermédiaires présentent alors un gradient d'orientation de la peau au cœur dépendant de l'épaisseur du moule [Vincent *et al*, 2005], de la géométrie et des conditions de procédé [Silva *et al*, 2008 ; Bay et Tucker, 1992].

Si l'on considère un écoulement dont la composante élongationnelle domine, alors l'orientation des fibres pourra être transversale ou parallèle à l'écoulement selon le signe du taux d'élongation [Vincent *et al*, 2005 ; Silva *et al*, 2008 ; Bay et Tucker, 1992 ; Crowson *et al*, 1980 ; Gupta et Wang, 1993]. A la surface du moule, sous l'effet du cisaillement, les fibres s'alignent dans la direction de l'écoulement, direction principale de cisaillement [Silva *et al*, 2008]. L'orientation des fibres de cette couche et son épaisseur dépendent des effets non isothermes et de l'effet fontaine.

Les contraintes élongationnelles et de cisaillement varient dans la pièce et entraînent des variations de la distribution d'orientation des fibres suivant la longueur d'injection [Silva *et al*, 2008]. La vitesse d'injection a une forte influence sur la morphologie des pièces. Elle conditionne le profil de vitesse développé dans l'épaisseur de la pièce, qui est aussi très dépendant de la rhéologie du matériau, notamment de son caractère rhéofluidifiant, de sa viscosité ainsi que des transferts de chaleur avec le moule, sachant que les températures d'injection et de moule n'ont pas ou peu d'influence sur l'orientation des fibres [Bay et Tucker, 1992]. Plus le cisaillement augmente et plus l'alignement augmente.

Dans le cas des nanocomposites chargés de NTC, les observations de pièces injectées montrent le même type de microstructures que pour les composites à fibres courtes [Lellinger *et al*, 2008]. Les NTC semblent très orientés et même individualisés en extrême peau (figure I.9.a). Cette orientation est d'autant plus prononcée pour une grande vitesse d'injection qui assure une grande force de cisaillement et, pour une température faible qui implique une augmentation de la viscosité renforçant l'effet de la vitesse [Villmow *et al*, 2008]. Si l'on observe leur organisation légèrement plus en profondeur, ils dévoilent une structure plus isotrope, marquée par l'apparition d'agrégats (figure I.9.b).

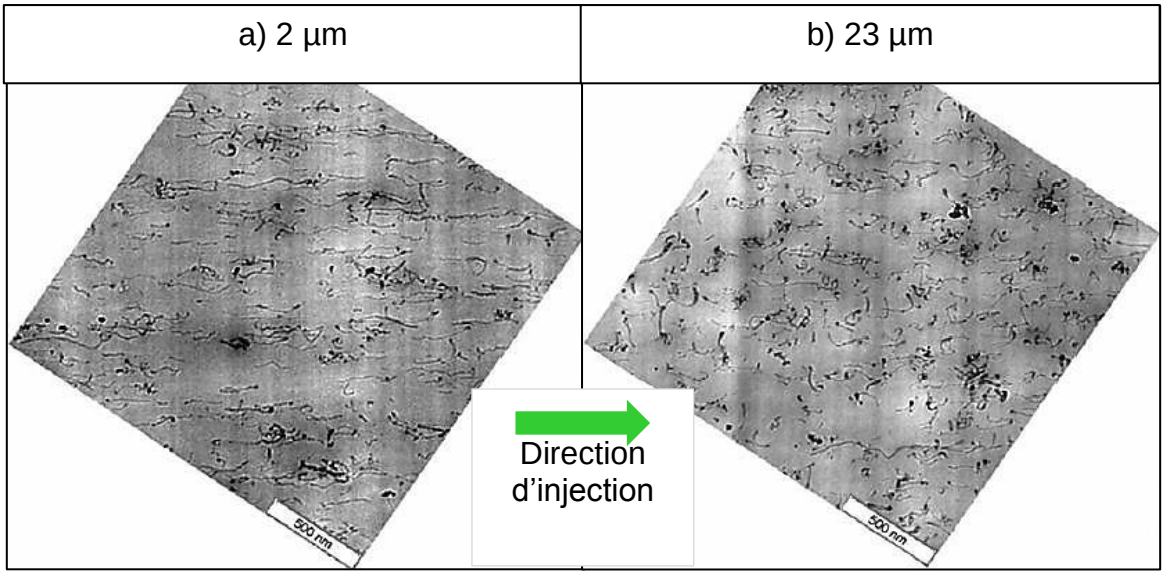



Figure I.9 : Images TEM d'un PC/2wt%NTC injecté ($v_{inj}$ = 150 mm/s ; $P_{maintien}$ = 40 bar ; $T_{inj}$ = 280 °C et $T_{moule}$ = 60 °C) prises à a) 2 µm de la surface, et b) 23 µm [Villmow *et al*, 2008]

L'agrégation des NTC est gouvernée par la température d'injection [Rios *et al*, 2011]. En effet, à haute température, la viscosité du polymère fondu chute et facilite l'attraction des NTC par les forces de van der Waals [Villmow *et al*, 2008]. Cet effet est beaucoup plus marqué au cœur de la pièce qui solidifie plus lentement que la peau. En revanche, la température de moule ne semble pas avoir d'influence sur la microstructure des nanocomposites. Enfin, Abbasi *et al*, observent que les nanocomposites PC/MWNT mis en forme par microinjection présentent, suivant l'écoulement, une meilleure orientation des MWNT que les pièces mises en forme par injection classique, elles-mêmes plus orientées que les pièces compressées [Abbasi *et al*, 2010]. Ces observations semblent en bon accord avec l'accroissement des vitesses de cisaillement estimées pour les procédés d'injection et de microinjection [Abbasi *et al*, 2010]. L'augmentation du cisaillement consécutive à la réduction d'épaisseur en microinjection semble alors favoriser l'orientation des MWNT. Ainsi, l'orientation des MWNT semble être maximale au niveau des parois du moule et augmente avec la vitesse de cisaillement, conditionnée par la vitesse d'injection et l'épaisseur d'injection. A cœur, l'arrangement des MWNT devient plus aléatoire, dû à l'agrégation des NTC favorisée par les forces de van de Waals.

# 3. Relation microstructure/propriétés électriques des nanocomposites

## 3.1 Propriétés électriques

La différence entre matériaux isolants et conducteurs a été mise en évidence par Stephen Gray au 18$^{ème}$ siècle. Elle n'est expliquée qu'en 1928 par le théorème de Bloch qui introduit la notion de bandes. Cette théorie localise les déplacements d'électrons dans une bande de conduction d'énergie déterminée. Les isolants, matériaux diélectriques, ne présentent pas de bande de conduction, ils ne disposent donc pas de porteurs de charges libres [Molinié, 2006]. Cependant, l'absence de transport de charges ne signifie pas que leur activité électronique soit nulle.

Sous l'effet d'un champ électrique, les électrons ont des mouvements élastiques, formant des dipôles. Le matériau connaît alors une polarisation dite électronique qui est indépendante de la fréquence [Frölich, 1958]. La variation de potentiel peut entraîner l'apparition d'un courant de masse [Molinié, 2006].

Au contraire, les matériaux conducteurs disposent d'une bande de conduction, donc des porteurs de charges libres. Dans ce cas, le courant est généré par migration des porteurs de charges dans le matériau soumis à un champ électrique, la conduction est dite ohmique.

L'analyse du courant électrique circulant à travers un matériau sous l'effet d'un champ électrique revient à s'intéresser à la propagation d'ondes électromagnétiques. Ce phénomène est décrit par les équations de Maxwell dont sont extraites les lois de comportement de l'induction électrique $\vec{D}$ et de la densité de courant $\vec{J}$ en fonction du champ électrique $\vec{E}$ :

$$\vec{D} = \varepsilon^* \cdot \vec{E} \qquad \text{Eq. I-1}$$

$$\vec{J} = \sigma^* \cdot \vec{E} \qquad \text{Eq. I-2}$$

Les équations I-1 et I-2 s'expriment indifféremment dans le domaine temporel ou fréquentiel. Les facteurs de proportionnalité $\varepsilon^*$ et $\sigma^*$ sont respectivement la permittivité électrique, exprimée en $F.m^{-1}$ (F signifie farad, et est homogène à $L^{-2}M^{-1}T^{-3}I^{-2}$), et la conductivité électrique, exprimée en $S.m^{-1}$ (S signifie siemens, homogène à $L^{-2}M^{-1}T^{3}I^{2}$). La valeur de ces paramètres dépend de la température, de la pression, de l'intensité du champ électrique et de sa fréquence. Par la suite la permittivité et la conductivité seront présentées sous forme complexe. En effet, l'analyse de grandeurs dans le domaine fréquentiel permet d'accéder à des informations sur le caractère électrique du matériau.

La permittivité électrique

La permittivité électrique, $\varepsilon^*$, désigne l'aptitude d'un matériau à accumuler des charges sous forme d'énergie électrostatique lorsqu'il est soumis à un champ électrique $\vec{E}$. Elle est définie sous sa forme complexe par la relation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad \text{Eq. I-3}$$

où $\varepsilon'$ représente un transfert d'énergie par des courants de déplacement qui reflètent la polarisation et où $\varepsilon''$ correspond à la perte d'énergie due au retard de la polarisation.

Cette grandeur caractérise les matériaux diélectriques et représente la polarisation ou la polarisabilité du milieu.

La conductivité électrique

En parallèle, la conductivité électrique $\sigma^*$ plus souvent employée pour décrire les propriétés électriques des matériaux conducteurs désigne la capacité du matériau à conduire le courant lorsqu'il est soumis à un champ électrique $\vec{E}$. Elle est définie sous sa forme complexe par la relation suivante :

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \qquad \text{Eq.I-4}$$

où $\sigma'$ représente un transfert d'énergie par migration des porteurs de charge et $\sigma''$ correspond à une perte d'énergie par dissipation thermique.

Les polymères étant des matériaux isolants, ils présentent des valeurs de conductivité très faibles, souvent inférieures à $10^{-11}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$. La figure I.10 met en évidence les propriétés électriques de matériaux purs et de matériaux. Les nanocomposites se positionnent sur une large gamme de conductivité, ils présentent des comportements aussi bien conducteurs que semi-conducteurs. Les nanocomposites chargés de NTC peuvent donc être employés dans des domaines d'application tels que des peintures électrostatiques, des revêtements à décharges électrostatiques, des coques de téléphones ou ordinateurs pour la protection électromagnétique.

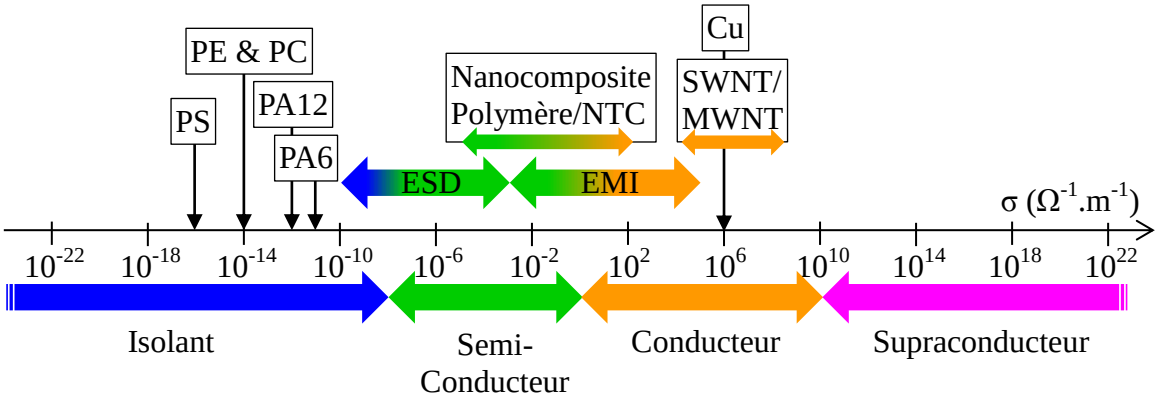



Figure I.10 : Echelle des conductivités et domaines d'application ESD (Electrostatic dissipation) ou EMI (Electromagnetic interference) des nanocomposites

L'addition de NTC, charges conductrices dans le cas des MWNT, dans une matrice isolante permet le transport d'électrons entre deux points du matériau soumis à une différence de potentiel [Wu *et al*, 2000]. Ainsi le composite connaît une transition d'un comportement isolant à celui d'un conducteur qui se traduit par une forte variation de conductivité pouvant atteindre plusieurs décades. La concentration à laquelle se produit le saut de conductivité est désignée comme le seuil de percolation électrique du nanocomposite. Pötschke *et al*, ont étudié un composite PC/MWNT pour lequel le seuil de percolation $p_c$ est clairement repéré sur la figure I.11 par un saut de 10 décades de la conductivité statique mesurée en courant continu, $\sigma_{DC}$ [Pötschke *et al*, 2003].

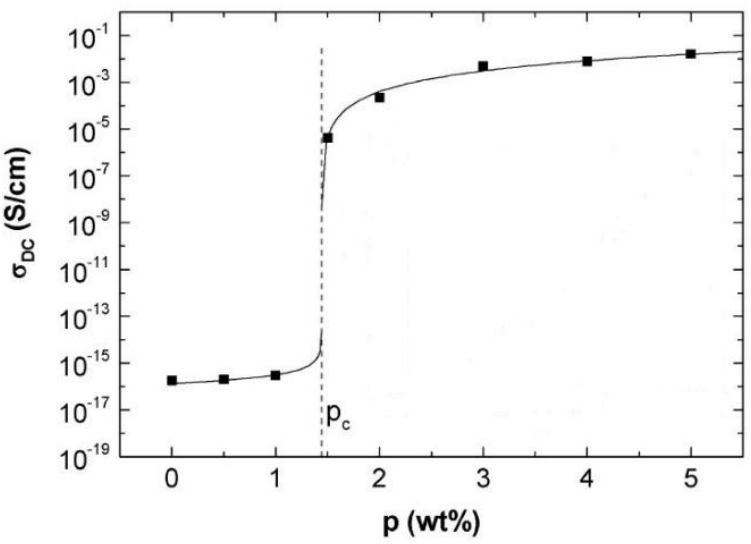



Figure I.11 : Mise en évidence du seuil de percolation électrique d'un nanocomposite PC/MWNT [Pötschke *et al*, 2003]

Le seuil de percolation électrique du nanocomposite PC/MWNT a été estimé à 1,44 wt% de MWNT. Les taux de percolation électrique pour des nanocomposites chargés de NTC varient de 0,1 wt% à quelques wt% de NTC [Grossiord *et al*, 2008 ; Bose *et al*, 2009 ; Du *et al*, 2004 ; Pötschke *et al*, 2002, 2003 ; Abdel-Goad et Pötschke, 2005 ; Abbasi *et al*, 2009 ; Alig[1] *et al*, 2007 ; Barrau *et al*, 2003 ; Bauhofer et Kovacs, 2009 ; Chauvet *et al*, 2004 ; Deng[1,2] *et al*, 2009 ; Du *et al*, 2005 ; Dalmas *et al*, 2006 ; Pegel *et al*, 2009 ; Satapathy *et al*, 2007]. Les nanocomposites à matrices thermoplastiques présentent des seuils de percolation électrique considérablement augmentés, par rapport aux nanocomposites à matrice thermodurcissable, et généralement de l'ordre de 1 wt% de NTC et leur conductivité atteint quelques dixièmes de $\Omega^{-1}.m^{-1}$ pour les composites chargés à environ 5 wt% de NTC [Grossiord *et al*, 2008 ; Pötschke *et al*, 2002, 2003 ; Abdel-Goad et Pötschke, 2005 ; Abbasi *et al*, 2009 ; Alig[1] *et al*, 2007 ; Barrau *et al*, 2003 ; Bauhofer et Kovacs, 2009 ; Dalmas *et al*, 2006 ; Satapathy *et al*, 2007]. Tout comme le seuil de percolation rhéologique, le seuil de percolation électrique est très dépendant de la dispersion des NTC dans la matrice, dispersion notamment conditionnée par la nature des NTC et par la viscosité de la matrice.

## 3.2 Paramètres influençant la percolation électrique des nanocomposites

### 3.2.1 Notion de percolation

Le concept de percolation permet une description statistique des systèmes constitués d'un grand nombre d'objets pouvant être reliés entre eux. Il s'applique, par exemple, au phénomène d'écoulement aléatoire d'un fluide à travers un milieu poreux [Broadbent et Hammersley, 1957]. En plus d'une répartition aléatoire, le comportement du fluide peut être influencé par des forces extérieures. L'écoulement de l'eau à travers une roche poreuse, sous l'effet de la gravité, en est un exemple.

Le fluide évoqué peut être de nature très diverse. Il peut s'agir d'un soluté qui diffuse dans son solvant aussi bien que d'électrons migrant au travers d'une maille d'atomes. Cette notion s'applique également à l'étude d'une maladie infectant une communauté [De Gennes, 1976].

Ce phénomène peut être considéré comme un processus de diffusion ou, alternativement, comme un processus de percolation. Il existe cependant une différence entre les phénomènes. La diffusion implique que le fluide passe par tous les sites du milieu traversé alors que seul un nombre limité de sites sera traversé lorsqu'il s'agit de la percolation. Par conséquent, lors du processus de percolation, le parcours du fluide dépend de l'état du milieu traversé [Broadbent et Hammersley, 1957].

La percolation dans un système désordonné se caractérise par un changement brusque des propriétés lorsque l'un des constituants du système atteint une concentration critique. Elle résulte alors de la formation soudaine d'un réseau, ou amas, infini qui présente une connectivité à grande distance [Lu et Mai, 2008].

Percolation par sites

Ce phénomène est décrit mathématiquement en considérant un réseau régulier dont les sites sont occupés avec une probabilité $p$. La probabilité pour un site d'être inoccupé est alors $1-p$. Les deux éléments, site occupé et site inoccupé, représentent des entités dont les propriétés physiques sont très différentes, voire même opposées [Bunde et Dieterich, 2000 ; Stauffer et Aharony, 1985 ; Kirkpatrick, 1973 ; Jonscher, 1981 ; Bowen et Almond, 2006].

La figure I.12 représente les 3 états d'un système percolant.

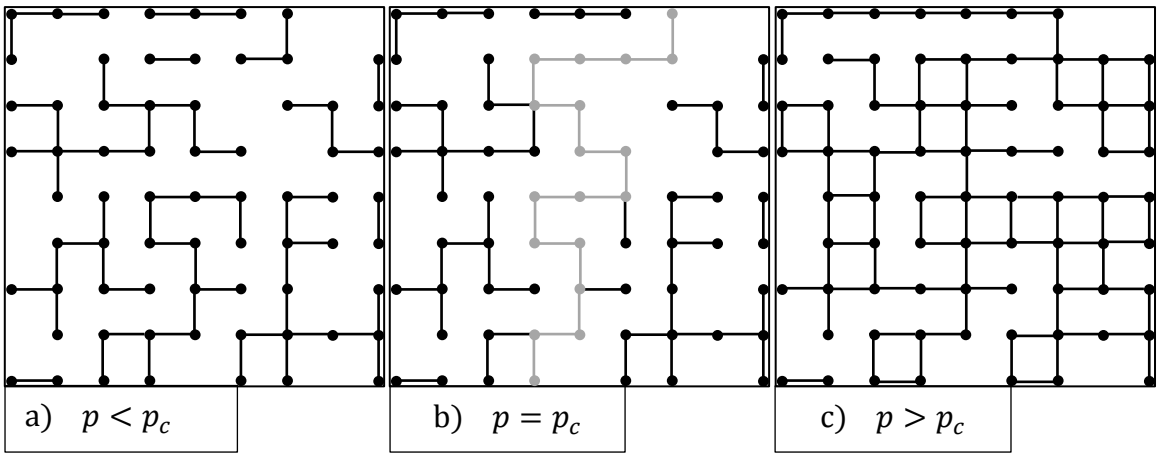



Figure I.12 : Représentation schématique du phénomène de percolation

Lorsque la probabilité $p$ est faible (figure 12.a), seuls de petits amas de sites occupés sont formés dans la maille. Il existe une probabilité critique $p_c$, pour laquelle il apparaît un amas de taille suffisante pour connecter deux bords opposés de la maille. Cet amas dit infini comprend le premier chemin de percolation, représenté en gris sur la figure 12.b). Au-delà de $p_c$ (figure 12.c), la densité de l'amas infini augmente avec la concentration de sites occupés $p$ alors que la taille des amas finis formés à $p < p_c$ décroît.

Percolation de liens

Dans le cas où $p$ = 1, les sites de la maille sont alors tous occupés, et si on considère que les liens entre sites sont aléatoirement distribués, alors de la même façon qu'une percolation de sites, il existera une probabilité critique d'occurrence des liaisons $q_c$ qui permettra l'écoulement d'un « fluide » entre deux bords opposés de la maille. Le procédé de polymérisation illustre très bien cette percolation, les monomères, molécules de petite taille, s'assemblent en une macromolécule par la formation de liaisons. De même, le caractère conducteur d'un réseau aléatoire de résistances obéit au modèle de percolation par liens. Si l'on considère les sites comme des conducteurs alors un courant électrique pourra passer par liaisons entre sites voisins [Bunde et Dieterich, 2000 ; Stauffer et Aharony, 1985 ; Kirkpatrick, 1973 ; Jonscher, 1981 ; Bowen et Almond, 2006].

Percolation mixte

Enfin, il existe une 3ème configuration de la maille régulière, dans laquelle, les sites et les liens ont des probabilités d'existence $p$ et $q$. Ce système suit le modèle de percolation corrélée site-liens. Alors deux sites occupés sont considérés dans le même amas s'ils sont connectés par une liaison.

Quel que soit le modèle considéré, la probabilité $P\infty$ pour qu'un site fasse partie de l'amas infini est représentée sur la figure I.13. Elle est nulle pour $p < p_c$ et augmente avec $p$ quand p $> p_c$ , en suivant une loi puissance de la forme : $P\infty \sim (p - p_c)^{\beta}$.

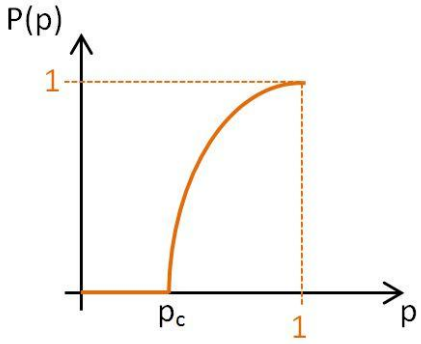



Figure I.13 : Evolution de la probabilité d'accès à un site dans un système percolant

L'amas infini est caractérisé par sa longueur de corrélation $\xi$ qui représente la distance moyenne entre deux sites. Elle est définie par $\xi \sim |p - p_c|^{-\nu}$. $\beta$ et $\nu$ sont des coefficients universels, ils ne dépendent que de la dimension de la maille et $\nu$ est le même lorsque $p < p_c$ ou $p > p_c$. Par exemple, pour une maille de dimension 3, $\beta = 1.99$ et $\nu = 0.875$ [Pötschke *et al*, 2003 ; Barrau *et al*, 2003]. Il est important de noter que le comportement universel de ces coefficients ne prend en compte ni la structure de la maille ni le type de percolation. Leur valeur est uniquement conditionnée par la dimension du système [Bunde et Dieterich, 2000 ; Stauffer et Aharony, 1985 ; Kirkpatrick, 1973 ; Jonscher, 1981 ; Bowen et Almond, 2006].

Percolation continue

Les trois modèles de percolation sont basés sur l'occurrence de sites ou de liaisons en des points fixes d'une maille. Or cette représentation s'applique peu aux systèmes rencontrés dans la nature. A l'état naturel, les composants d'un système binaire aléatoire (ou désordonné) ne sont pas restreints aux sites discrets d'un réseau régulier. Le phénomène est alors nommé percolation continue et décrit par le « modèle du fromage suisse » (« Swiss Cheese Model ») qui s'applique à de nombreux systèmes naturels. Il permet notamment de décrire la perméabilité d'une roche poreuse au passage d'un fluide [Bunde et Dieterich, 2000 ; Stauffer et Aharony, 1985 ; Kirkpatrick, 1973 ; Jonscher, 1981 ; Bowen et Almond, 2006].

### 3.2.2 Aspects géométriques

Nous considérons les nanocomposites à matrices organiques chargées de NTC. Les deux composants de ce mélange binaire ont des propriétés électriques antagonistes. Le polymère est isolant alors que les NTC considérés sont conducteurs. Les propriétés du nanocomposite final seront donc très dépendantes de la proportion de chaque constituant. Un premier chemin de percolation favorable au passage d'un courant va être formé pour une concentration critique de NTC, correspondant au seuil de percolation. Au-delà du seuil de percolation, pour un système binaire désordonné et quand le matériau est soumis à un champ électrique continu, la théorie de la percolation définit l'évolution de la conductivité statique selon une loi puissance du type $\sigma_{DC} \sim (p - p_c)^t$. La courbe $\sigma_{DC} = f(p)$, représentée sur la figure I.13, décrit une asymptote aux grandes concentrations. La conductivité au plateau représente alors un optimum électrique pour le système considéré. De même que $\beta$ et $\nu$, l'exposant de conductivité $t$ permet de décrire la percolation quel que soit le mélange binaire considéré, sa valeur est universelle et vaut également 1.99 pour un système 3D [Pötschke *et al*, 2003].

D'après Lu et Mai, (2008), il semble que la valeur de l'exposant critique de conductivité *t* soit valable pour tout système dont les constituants ont un rapport de forme égal à 1 [Lu et Mai, 2008]. Or, l'étude de plusieurs composites chargés de différents noirs de carbone montre que leur seuil de percolation, et par conséquent leur exposant *t*, ne sont pas identiques. Le noir de carbone est souvent représenté par des particules de facteur de forme égal à 1. L'observation des lots de noir de carbone a montré que certains présentent des particules de forme ellipsoïdale et non sphérique. Il semble alors que la variation du facteur de forme induise un changement des valeurs de $p_c$ et $t$ par rapport à celles de la théorie [Balberg, 2002]. La théorie de la percolation peut donc être utilisée en première approximation mais il est nécessaire de considérer d'autres paramètres.

Le facteur de forme

Les NTC présentent un facteur de forme pouvant théoriquement atteindre 1000 alors que le facteur de forme du noir de carbone est proche de 1. Les observations montrent que le seuil de percolation diminue quand le facteur de forme augmente. Ainsi les seuils de percolation enregistrés dans le cas des composites chargés de noir de carbone peuvent être deux fois supérieurs, voire bien plus, comparés à ceux de nanocomposites chargés de NTC [Socher *et al*, 2011 ; Slumfeth *et al*, 2009 ; El Bounia et Piccione, 2008].

Dans une étude menée en 1984, Balberg *et al*, se sont intéressés à la relation entre seuil de percolation et volume exclu [Balberg *et al*, 1984]. Le volume exclu d'un objet représente le volume autour duquel le centre d'un autre objet similaire ne peut se trouver, interdisant tout contact entre ces deux objets. Dans le cas d'une barre cylindrique rigide, ils montrent que le volume exclu, $V_{ex}$, est directement lié au facteur de forme (L/2R) et à $\gamma$, angle entre deux barres, par la relation :

$$V_{ex} = \frac{32\pi}{3} \cdot R^3 \left[1 + \frac{3}{4}\left(\frac{L}{R}\right) + \frac{3}{8\pi}\langle \sin\gamma \rangle \left(\frac{L}{R}\right)^2\right] \qquad \text{Eq. I-5}$$

où $L$ est la longueur de barre, $R$ le rayon de la barre et $\gamma$ l'angle entre deux barres.

Par conséquent, le volume exclu dépend à la fois de :

- la géométrie d'une barre, définie par le rapport L/R,
- la géométrie formée par l'ensemble des barres, définie par $\gamma$.

Puis ils établit la relation inversement proportionnelle entre le seuil de percolation et le volume exclu : $p_c = V/Vex$ , dont ils extraient la relation : $p_c \sim 1/(\frac{L}{R})$ [Balberg et al, 1984].

Cette relation est valable pour

- L/R >> 1 et monodispersé,
- une distribution isotrope des particules [Balberg *et al*, 1984].

Enchevêtrement et dispersion

Considérer un grand facteur de forme revient à assimiler les NTC à des barres cylindriques rigides or l'observation des NTC en microscopie électronique révèle une forte tortuosité [Pötschke[2] *et al*, 2004]. Lorsque celle-ci augmente, le rayon de giration des NTC augmente aussi et le facteur de forme effectif tend à diminuer [Dalmas *et al*, 2006]. De plus, l'enchevêtrement des NTC tend à réduire d'avantage leur facteur de forme effectif ce qui a pour effet d'altérer la dispersion des charges au sein de la matrice. D'un point de vue statistique et dans un système statique, la conductivité d'un nanocomposite augmente et son seuil de percolation diminue lorsque les NTC ne sont pas enchevêtrés et présentent un bon état de dispersion [McClory *et al*, 2011 ; Pötschke *et al*, 2003 ; Bauhofer et Kovacs, 2009].

Orientation

Dans le cas de particules correctement dispersées et à fort facteur de forme, les possibilités de distribution d'orientation sont très variées allant d'une isotropie à une orientation parfaite dans une direction. Si l'on considère les NTC comme des barres rigides très orientées (figure I.14.a), alors leur probabilité de contact est faible. Avec une distribution plus isotrope (figure I.14.b), la probabilité de contact augmente donc la conductivité se trouve améliorée, et le seuil de percolation diminue par rapport à la situation précédente.

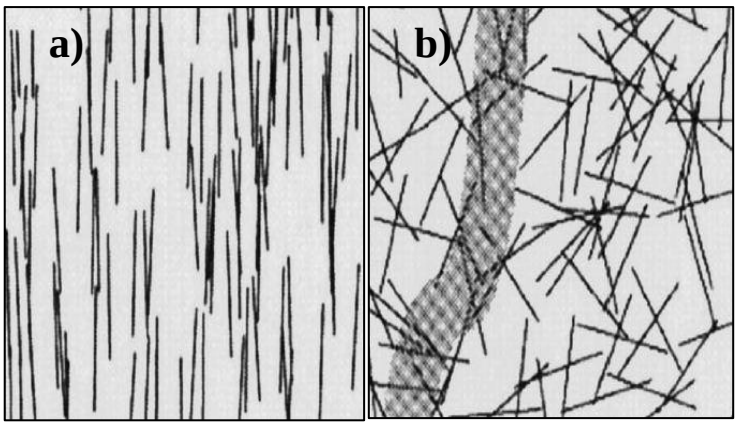



Figure I.14 : Influence de l'orientation des NTC à concentration constante, a) NTC fortement orientés, pas de percolation, état isolant ; b) NTC distribués de façon isotrope, percolation [Du *et al*, 2005].

Cependant, on imagine aisément que l'influence de l'alignement décroît lorsque la concentration en tubes augmente. Ce résultat est confirmé par des simulations Monte Carlo en 2D qui montrent que l'angle critique nécessaire entre les tubes pour avoir percolation diminue quand le nombre de tubes augmente [Du *et al*, 2005].

Ainsi la percolation est favorisée dans le cas d'un composite disposant de charges à grand facteur de forme dispersées de façon homogène et qui présentent une distribution d'orientation plutôt isotrope.

La matrice polymère

La nature de la matrice peut aussi altérer la conductivité des nanocomposites. En effet, les seuils de percolation mesurés pour des NTC de même nature sont très dépendants de la matrice utilisée. Les nanocomposites à base d'époxy présentent des seuils de percolation de l'ordre de 0,01 wt% de NTC voire inférieurs alors que l'utilisation d'une matrice thermoplastique conduit à des seuils de percolation de l'ordre de 1 wt% de NTC [Barrau *et al*, 2003 ; Bauhofer et Kovacs, 2009 ; Grossiord *et al*, 2008 ; Dalmas *et al*, 2006]. La faible viscosité des matrices époxy permet l'utilisation d'ultrasons, technique très puissante pour la dispersion des NTC en comparaison de l'extrusion souvent employée pour la formulation des nanocomposites à matrices thermoplastiques. Cependant, l'étape de mélange qui conditionne la dispersion des NTC doit être précisément contrôlée afin d'éviter qu'une fois dispersés, les NTC ne se réagrègent sous l'effet des force de van der Waals [Alig[2] *et al*, 2007].

### 3.2.3 Percolation dynamique

Le seuil de percolation, la conductivité et la permittivité dépendent de la géométrie des particules mais aussi de leur arrangement dans la matrice. Les conditions de mise en œuvre ou de formulation des nanocomposites entraînent une modification de l'arrangement des NTC et auront une influence directe sur les propriétés électriques du produit, qui varieront au cours du temps en fonction des conditions de mise en forme.

La température

A l'état solide, on considère que le réseau de NTC est figé dans la matrice polymère. Quand la température appliquée au nanocomposite augmente, la matrice connaît plusieurs transitions thermiques au cours desquelles la capacité de mouvement des macromolécules augmente, ainsi que celle des NTC. Au-delà de la température de transition vitreuse, $\varepsilon''$ augmente par effet joule du fait de l'accroissement de la conduction et l'évolution de $\sigma_{DC}$ dépend alors principalement des mouvements de chaînes [Logakis *et al*, 2009 ; Fuse *et al*, 2009 ; Alig[2] *et al*, 2007]. La conduction s'effectue essentiellement dans la phase amorphe du polymère. Lorsque la température augmente au-dessus de la température de transition vitreuse pour les polymères amorphes ou au-dessus de la température de fusion pour les polymères semi-cristallins, la viscosité diminue alors que l'agitation thermique des NTC augmente. Sous l'effet des forces browniennes, leurs mouvements sont accrus et l'attraction inter-tubes causée par les forces de van der Waals contribue à leur agrégation [Pegel *et al*, 2008 ; Leboeuf *et al*, 2008 ; Abbasi *et al*, 2009 ; Pötschke[1] *et al*, 2004] ce qui a pour conséquence une augmentation de la conductivité dans le temps [Lellinger *et al*, 2009]. Dans le cas d'une matrice semi-cristalline, les NTC jouent le rôle d'agents nucléants et lors d'un refroidissement, la phase amorphe est réduite. La croissance des lamelles et sphérolites forme une couche transcristalline autour des NTC qui bloque la formation des chemins de percolation empêchant le flux des électrons entre NTC. Alors la conductivité décroît de quelques décades [Alig[1] *et al*, 2007]. Cependant, la conductivité n'est pas supprimée si la distance entre NTC est inférieure à 100 nm. En effet, la structure électronique particulière des NTC leur confère la possibilité de transmettre le courant par effet tunnel [Barrau *et al*, 2003 ; Satapathy *et al*, 2007 ; Logakis *et al*, 2009 ; Bose *et al*, 2009 ; De la Vega *et al*, 2009].

Les expériences menées par Lebœuf *et al*, montrent que les propriétés électriques d'un PA 12 chargé de noir de carbone sont améliorées pour les composites formulés à haute température [Lebœuf *et al*, 2008]. Dans ce cas, la viscosité du PA12 diminue favorisant ainsi l'agrégation des particules de noir de carbone et la formation de chemins de percolation. Bien sûr le temps de mélange joue aussi un rôle important quant au niveau de conductivité final du composite.

Le même type de mécanisme se retrouve dans les expériences menées par Alig *et al*, sur des échantillons extrudés puis recuits d'un composite à matrice PP chargé de 2 wt% de MWNT [Alig² *et al*, 2007]. La conductivité mesurée sur le composite recuit dépasse celle du composite extrudé et celle des échantillons compressés montrant ainsi que la mise en température a permis de former une structure percolante par agrégation des MWNT. L'augmentation de la conductivité après recuit d'échantillons mis en forme par des procédés de compression, d'extrusion ou d'injection est plus marquée pour des teneurs en MWNT inférieures ou proches du seuil de percolation attendu pour un composite à la dispersion isotrope [Alig[1, 2] *et al*, 2008]. Ce résultat est contradictoire avec les conclusions tirées dans la section 3.2.2 qui suggèrent, d'un point de vue statistique, un seuil de percolation minimum et une conductivité maximale pour des systèmes statiques à la dispersion homogène. L'agrégation résultant de la mise à l'état fluide de la matrice, réduit globalement le facteur de forme des particules impliquées dans la conduction électrique et devrait altérer les propriétés électriques. Or la mise en forme par injection ou compression implique un écoulement du nanocomposite et donc une orientation des charges. Cette orientation pourrait être préjudiciable à la conduction (figure I.14.a). Mais à l'état fondu le matériau peut évoluer vers une microstructure plus enchevêtrée et plus favorable.

La vitesse de déformation du matériau

Les procédés employés pour la formulation et la mise en œuvre supposent l'application de contraintes qui favorisent la dispersion. Les NTC peuvent alors subir des ruptures qui altèrent leur facteur de forme en conséquence le seuil de percolation des composites tend à augmenter [Lin *et al*, 2006]. Cependant il apparaît que l'application d'un cisaillement puisse avoir un effet contraire.

A l'état fondu un nanocomposite préalablement dispersé qui est soumis à un cisaillement peut voir sa conductivité augmenter. En effet, lorsque les NTC dispersés sont soumis à un effort maintenu pendant un temps suffisamment long, ils se déplacent dans le polymère fondu ce qui favorise un rapprochement statistique [Zhang *et al*, 2006]. Alors et sous l'effet des forces entropiques provenant du cisaillement mais aussi des forces de van der Waals, les NTC vont pouvoir former des agrégats qui pourront participer à un accroissement de la conductivité. On parle alors de percolation dynamique dans le nanocomposite [Skipa *et al*, 2009].

Dans le cas d'un nanocomposite qui présente des agrégats, des chemins de percolation existent au sein des agrégats et aussi entre eux. La mise en forme ou le mélange des nanocomposites entraîne une chute de la conductivité qui traduit la rupture des chemins de percolation, elle est attribuée à une désagrégation [Alig[2] *et al*, 2008 ; Bauhofer *et al*, 2010 ; Lellinger *et al*, 2008 ; Zhang *et al*, 2006 ; Skipa *et al*, 2009 ; Skipa *et al*, 2010].

L'impact de la vitesse d'écoulement sur la dispersion est conditionné par les transferts d'efforts entre matrice et particules et plus particulièrement par la contrainte appliquée aux agrégats qui est proportionnelle à la viscosité du système. La cinétique de la rupture des agrégats dépend alors de la nature de la matrice et de la vitesse de déformation appliquée [Pegel *et al*, 2008]. La chute de conductivité induite par la désagrégation n'est pas le seul phénomène mis en jeu, elle est suivie d'une nouvelle augmentation de la conductivité par rapprochement sous écoulement d'agrégats (issus des agrégats préexistants rompus) ou de MWNT individuels.

Ainsi l'écoulement, appliqué à un nanocomposite initialement dispersé, conduit par rapprochement statistique des NTC à la formation d'agrégats qui participent à améliorer la conductivité électrique. Ce phénomène se développe aussi lors de l'écoulement d'un nanocomposite initialement agrégé. Il entre alors en compétition avec la désagrégation de la structure initiale. Dans un premier temps, le cisaillement altère la structure agrégée et rompt ainsi des chemins de percolation ce qui se traduit par une chute de la conductivité qui n'est pas compensée par la formation des nouveaux agrégats dans l'écoulement. Dans un deuxième temps, après rupture des agrégats initiaux, la formation de nouveaux chemins de percolation devient le phénomène dominant et la conductivité augmente. Il est à noter que la percolation dynamique sera d'autant moins marquée que la vitesse de déformation sera grande car alors le temps de « contact » entre particules est trop court pour établir la conduction électronique. L'influence de la réorganisation des NTC dans le fondu après arrêt du cisaillement est surtout marquée pour les nanocomposites à fort taux de NTC et l'apparition de chemins de percolation par agrégation des NTC est fortement dépendante de la concentration en NTC.

## 4. Caractérisation des microstructures induites

### 4.1 Microscopies

Les NTC sont observés aux différentes étapes de la transformation des nanocomposites, ils présentent des tailles variables allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Les techniques les plus largement utilisées sont le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope électronique à transmission (MET) et le microscope à force atomique (AFM) [Grossiord *et al*, 2008 ; Pötschke[2] *et al*, 2004 ; Logakis *et al*, 2010 ; Richter *et al*, 2009].

La formulation des composites engendre un arrangement particulier qui pourra ensuite varier tout au long de la transformation du matériau. Ainsi Lin *et al*, et Pegel *et al*, se sont intéressés à l'influence des conditions de mélange sur la dispersion des NTC dans une matrice PC [Lin *et al*, 2006 et Pegel *et al*, 2008].

Le moulage par injection constitue le procédé le plus sévère pour les matériaux et les charges connaissent un gradient d'orientation dans l'épaisseur des pièces. Il est primordial alors d'étudier l'influence des conditions d'injection sur l'arrangement des NTC qui conditionnent ensuite les propriétés finales du nanocomposite [Abbasi *et al*, 2010 ; Abbasi *et al*, 2011 ; Richter *et al*, 2009 ; Villmow *et al*, 2007]. En général, les observations microscopiques sont utilisées pour des analyses qualitatives et comparatives mais il est possible de quantifier l'orientation ou la distribution d'agrégats par des analyses d'images [Pegel *et al*, 2009 ; Noll et Burkhart, 2011]. La préparation des échantillons est essentielle lors d'essais de microscopie électronique et peut influencer grandement l'observation. La plupart des observations par microscopie électronique implique des coupes microtomées or les NTC ne sont pas rigides et leur grande longueur, comparée à l'échelle d'observation, entraîne un risque de coupure qui pourrait les rendre invisibles et entraîner ainsi des erreurs d'interprétation [Pötschke[2] *et al*, 2004]. Dans le cas de l'AFM, la caractérisation de l'arrangement des NTC se base souvent sur deux modes d'acquisition des mesures, le mode hauteur et la mode tapping, permettant ainsi de préciser les observations [Abbasi *et al*, 2010 ; Abbasi *et al*, 2009 ; Lin *et al*, 2006 ;]. Cependant, il existe d'autres techniques d'analyse des NTC incorporés dans une matrice organique. La spectroscopie Raman offre une analyse indirecte de l'arrangement des NTC dans un nanocomposite mais sa mise en œuvre semble plus aisée.

## 4.2 Détermination des microstructures par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman s'inscrit dans le domaine de la spectroscopie vibrationnelle. Elle permet d'étudier les états vibrationnels d'une molécule lorsqu'elle est soumise à un faisceau laser monochromatique.

Les molécules possèdent une polarisabilité $\alpha$ qui représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique. Alors apparaît un dipôle induit définit par l'Eq.I-6, produit d'une constante de proportionnalité et du champ électrique de fréquence f = $2\pi\nu_0$ (Eq.I-7).

$$\vec{P} = \bar{\bar{\alpha}} \cdot \vec{E} \qquad \text{Eq. I-6}$$

$$\vec{E} = \overrightarrow{E_0} \cos(2\pi\nu_0 t) \qquad \text{Eq. I-7}$$

Au niveau moléculaire, la polarisabilité varie par rapport à l'orientation du champ électrique vis-à-vis de l'axe de la molécule, il s'agit donc plutôt d'un tenseur d'ordre 3. Si une molécule vibre à une fréquence $\nu$, elle décrit un déplacement $q$ par rapport à sa position d'équilibre $q_0$ (Eq.I-8).

$$q = q_0 \cos(2\pi\nu t) \qquad \text{Eq. I-8}$$

Si la variation de $\bar{\bar{\alpha}}$ est considérée linéaire et de faible amplitude, alors la polarisabilité est définit par l'Eq.I-9).

$$\bar{\bar{\alpha}} = \overline{\overline{\alpha_0}} + \left(\frac{\delta\bar{\bar{\alpha}}}{\delta q}\right)_0 \cdot q \qquad \text{Eq. I-9}$$

En remplaçant les équations I-7, 8 et 9 dans l'équation I-6, la polarisabilité d'une molécule se décompose en 3 termes (Eq.I-10).

$$\vec{P} = \overline{\overline{\alpha_0}} \cdot \overrightarrow{E_0}\cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2}\left(\frac{\delta\bar{\bar{\alpha}}}{\delta q}\right)_0 \cdot q_0\overrightarrow{E_0}\{\mathbf{cos}(\mathbf{2\pi}[\boldsymbol{\nu_0} + \boldsymbol{\nu}]\boldsymbol{t}) + \mathbf{cos}(\mathbf{2\pi}[\boldsymbol{\nu_0} - \boldsymbol{\nu}]\boldsymbol{t})\} \qquad \text{Eq. I-10}$$

Le premier terme correspond à la diffusion Rayleigh, processus élastique qui apparaît lorsque les photons incident et diffusé ont la même énergie. Le second terme correspond à la diffusion Raman d'intensité très faible par rapport à la diffusion Rayleigh. Ce processus inélastique présente deux diffusions :

- Stockes lorsque le photon incident a cédé de l'énergie au photon diffusé $[\boldsymbol{\nu_0} - \boldsymbol{\nu}]$,
- Anti-Stockes lorsque le photon diffusé est de plus faible énergie que le photon incident $[\nu_0 + \nu]$, la molécule, à l'état excité, cède de l'énergie au photon incident.

En spectroscopie Raman, la diffusion Rayleigh est caché pour observer la diffusion Stockes qui présente les bandes les plus intenses.

Le faisceau laser incident et le faisceau diffusé, respectivement représentés en rouge et noir sur la figure I.15, sont tous deux colinéaires et perpendiculaires à l'échantillon.

Un polariseur est placé en amont de l'échantillon sur le faisceau laser incident, et un autre se situe en aval de l'échantillon sur le faisceau diffusé, il est nommé analyseur sur la figure I.15 Nous distinguons donc deux configurations distinctes de polarisations :

- les champs électriques polarisés de chaque faisceau sont parallèles,
- les champs électriques polarisés sont perpendiculaires.

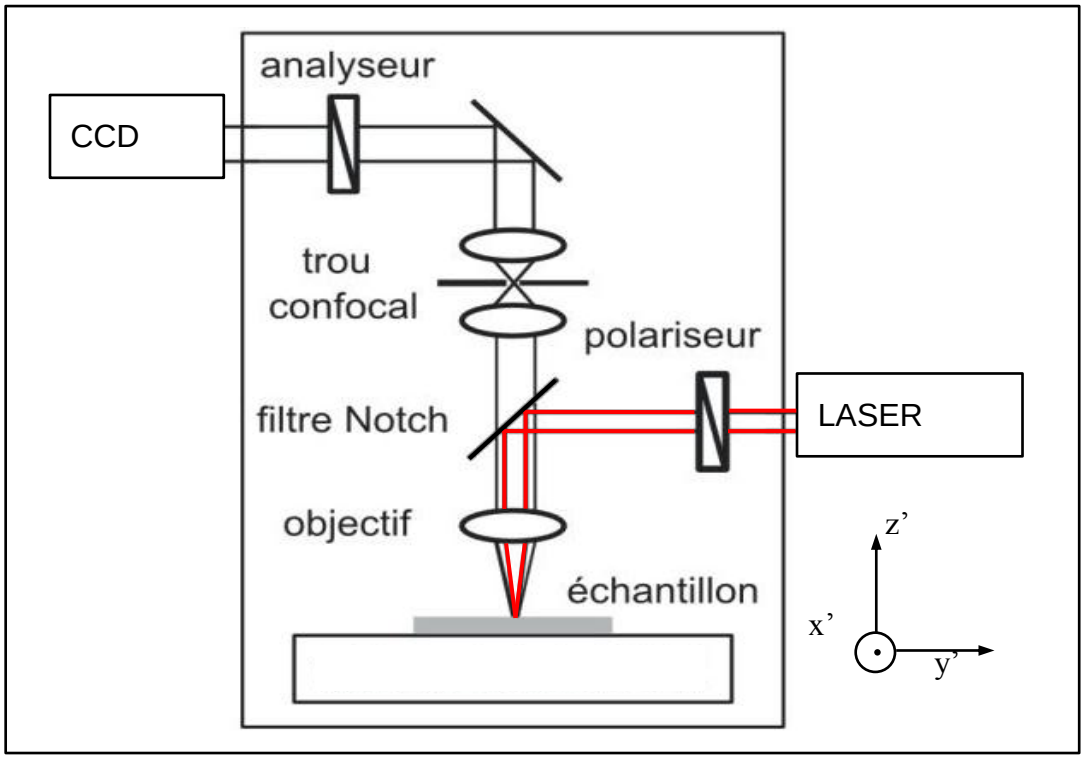



Figure I.15 : Spectromètre Raman dans le référentiel du laboratoire (x', y', z') [Martin, 2009]

Le spectre Raman des nanotubes de carbone présente des pics caractéristiques. La figure I.16 représente le spectre Raman pour des SWNT [Zhao et Wagner, 2004].

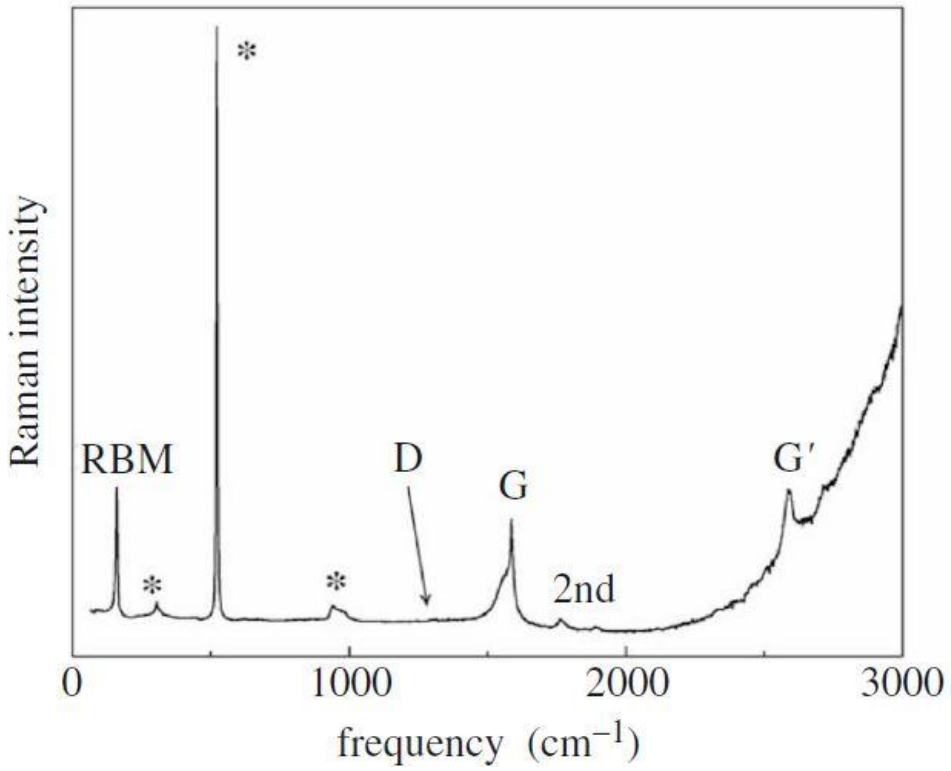



Figure I.16 : Spectre Raman de SWNT [Zhao et Wagner, 2004]

A l'exception des pics surmontés d'une étoile, attribués par Zhao et Wagner, (2004) au substrat issu de la production des SWNT, le spectre révèle 4 bandes caractéristiques [Zhao et Wagner, 2004].

Aux faibles fréquences, à 250 $cm^{-1}$, nous observons la bande RBM (« Radial Breathing Mode ») constituée de plusieurs pics non distinguables sur la figure I.16. La position de cette bande varie avec le diamètre des tubes et elle n'apparaît pas sur les spectres des MWNT.

A 1350 $cm^{-1}$ apparaît la bande D qui est associée au désordre graphitique et peut alors varier en fonction de l'existence de défauts sur les tubes. Sa fréquence et son intensité peuvent varier en fonction de l'énergie d'excitation [Bokobza, 2009]. Sur la figure I.16, la bande D a une intensité très faible, presque imperceptible. Il semble donc que ce pic puisse varier en fonction des NTC analysés. Elle est aussi attribuée à la présence de carbone amorphe dans l'échantillon analysé.

La bande G apparaît pour une fréquence de 1590 $cm^{-1}$, elle représente la vibration des sites $sp^2$, les doubles liaisons C=C des cycles aromatiques des NTC [Kezler *et al*, 2004]. Les contraintes appliquées aux NTC dans un nanocomposite peuvent entraîner un déplacement de la bande aux plus hautes fréquences [Bokobza, 2009]. Enfin, la bande G', de fréquence deux fois supérieure à la bande D soit environ 2600 $cm^{-1}$, ne peut pas être considérée comme une harmonique au sens strict puisqu'elle est activée même quand la bande D est quasiment éteinte.

Le spectre des NTC est directement lié à leur structure. Ainsi, nous nous attendons à observer une différence entre les spectres des SWNT et ceux des MWNT. La présence de plusieurs tubes pour les MWNT engendre non seulement une probabilité de défauts plus importante mais aussi une baisse de la cristallinité. Ainsi l'intensité mesurée devrait augmenter pour la bande D et s'accompagner d'une diminution d'intensité de la bande G, dans le cas des MWNT.

### 4.2.1 Analyses qualitatives des spectres Raman

Les méthodes de production des NTC se distinguent notamment par la qualité des NTC produits. La figure I.17 illustre clairement la différence entre les méthodes de production. En effet, les NTC produits par décharge d'arc électrique, notés AGNT sur la figure I.17, présentent peu de défauts, la bande D est donc extrêmement faible ; par ailleurs la finesse et la forte intensité de la bande G indiquent une grande cristallinité. Au contraire, les eCGNT, produits par croissance catalytique, technique similaire à la production par CVD, présentent une qualité moindre. L'intensité de la bande D a augmenté indiquant la présence d'impuretés ou de défauts et l'intensité de la bande G est réduite ce qui signifie que la cristallinité est plus faible. Beaucoup de MWNT industriels sont produits par croissance catalytique. Nous nous attendons alors à ce que leur spectre ressemble à celui des eCGNT présentés sur la figure I.17 [Sandler *et al*, 2004].

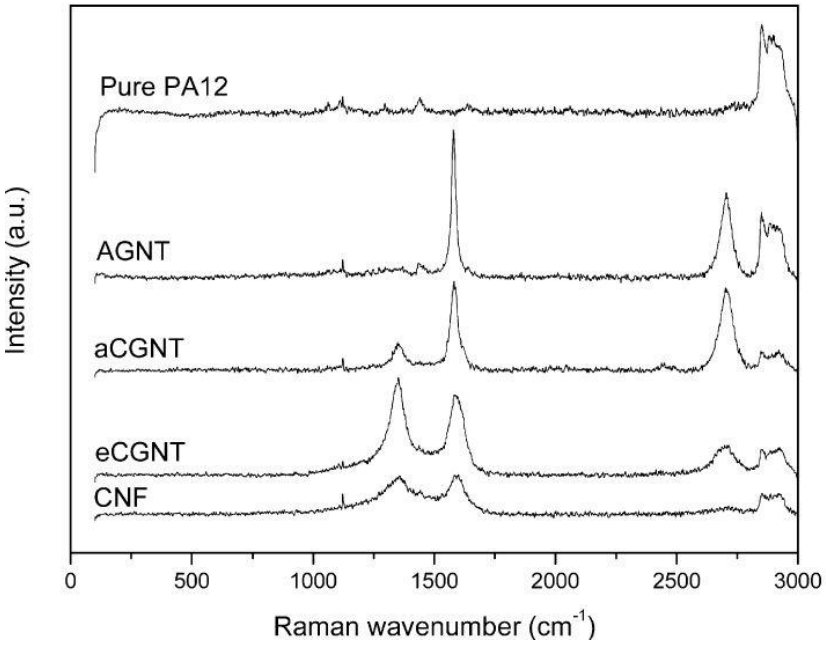



Figure I.17 : Spectres Raman du PA 12, de nanofibres (CNF), de MWNT enchevêtrés (eCGNT) ou alignés (aCGNT) produits par croissance catalytique et de MWNT produits par décharge d'arc électrique (AGNT) [Sandler *et al*, 2004]

Ainsi, le spectre Raman d'un nanocomposite dépend de la nature des NTC considérés, de leur méthode de production mais aussi de leur mise en œuvre qui induit un état de dispersion et d'orientation particulier.

La bande D est aussi utilisée pour tracer l'évolution de l'alignement de NTC. L'évolution de l'intensité, en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon dans le référentiel laboratoire, est souvent utilisée comme indicateur de l'alignement de NTC et généralement les spectres sont enregistrés dans une configuration de polarisation parallèle. Par exemple, l'analyse de nanocomposites a montré que l'intensité augmente avec l'alignement des NTC quand le taux d'étirage augmente [Wood *et al*, 2001 ; Frogley *et al*, 2002 ; Kim *et al*, 2004 ; Vaisman *et al*, 2007]. L'analyse par spectroscopie Raman, dans l'épaisseur d'une pièce injectée de polybutylène téréphtalate (PBT) chargé de SWNT, réalisée par García-Gutiérrez *et al*, révèle un déplacement de la bande G' qui reflète la déformation des NTC [García-Gutiérrez *et al*, 2007]. L'évolution de son intensité en fonction de la distance à la paroi du moule indique l'existence d'une variation de microstructure dans l'épaisseur.

En polarisation parallèle et si les NTC sont tous orientés, l'intensité des bandes est maximum lorsque la direction d'orientation des NTC est colinéaire avec la direction de polarisation, l'intensité est alors notée $I^{\parallel}$. Au contraire, l'intensité des bandes sera minimum lorsque la direction d'orientation des NTC est perpendiculaire à la direction de polarisation, l'intensité est ainsi notée $I^{\perp}$. Alors le rapport des intensités $I^{\parallel}$ et $I^{\perp}$ vaut 1 pour une distribution isotrope des NTC [Gommans *et al*, 2000].

Ainsi Fisher *et al*, ont représenté le rapport $I^{\parallel}/I^{\perp}$ pour différents taux d'étirage [Fischer *et al*, 2005]. Le rapport augmente avec le taux d'étirage, celui-ci induisant l'alignement des NTC. De plus, le rapport a été calculé avec l'intensité de la bande D puis de la bande G qui affichent toutes deux la même évolution. L'analyse des rapports d'intensité permet aussi de montrer l'augmentation de l'orientation entre des pièces produites en injection classique ou en microinjection [Abbasi *et al*, 2010].

L'alignement évalué par les rapports $I^{\parallel}/I^{\perp}$ est une information globale qu'il est nécessaire de préciser si l'on souhaite conclure sur la microstructure des nanocomposites.

### 4.2.2 Analyses quantitatives des spectres Raman

Distribution d'orientation

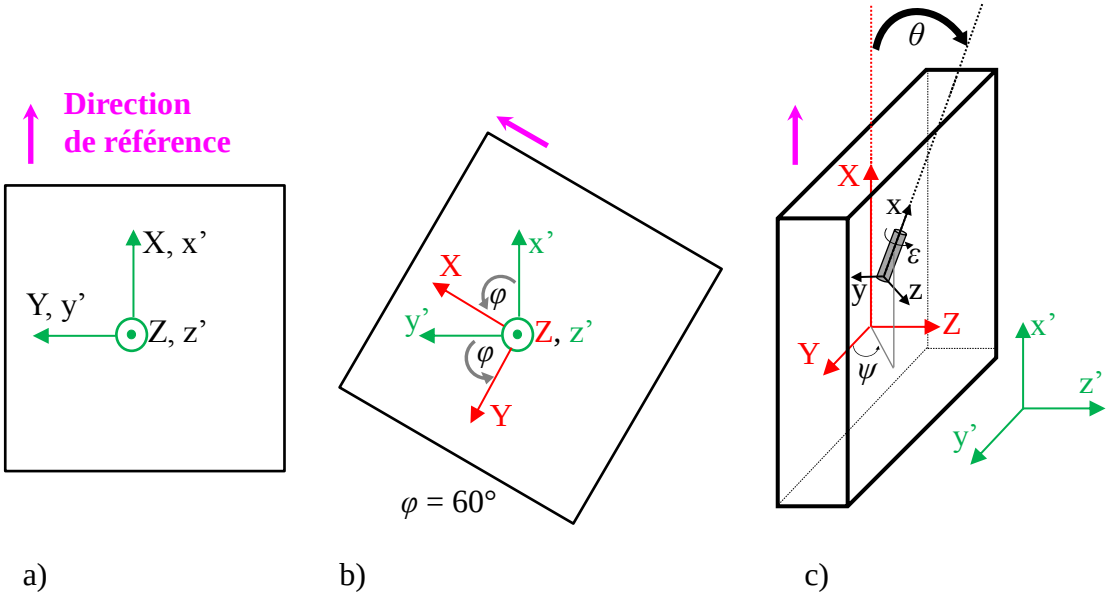



Figure I.18 : Représentation des référentiels laboratoire (x', y', z'), échantillon (X, Y, Z) et NTC (x, y, z) ainsi que l'angle de rotation de l'échantillon φ et les angles d'Euler θ, ε, ψ

L'orientation d'une charge (ou d'une molécule) est définie par les angles d'Euler (θ,ψ,ε) entre l'axe de la charge et l'axe de référence de l'échantillon analysé (figure I.15). Les figures I.18.a et 18.b représentent le référentiel du laboratoire (x', y', z') et le référentiel d'un échantillon (X, Y, Z) de forme parallélépipédique, $\varphi$ est l'angle de rotation de l'échantillon entre ces deux référentiels.

La figure I.18.c définit les angles d'Euler ($\theta$,$\psi$,$\varepsilon$) définissant l'orientation d'une charge dans le référentiel de l'échantillon (X, Y, Z).

$\theta$ est l'angle polaire, soit l'angle formé entre le grand axe de la charge et l'axe de référence (0, X).

$\psi$ est l'angle azimutal, soit angle formé entre l'axe (0, X) et la projection de la charge dans le plan (YZ), il représente la rotation autour de l'axe de référence échantillon.

Enfin, la rotation d'un NTC sur lui-même dans son propre référentiel (x, y, z) est exprimée par l'angle rotationnel $\varepsilon$.

La distribution de l'orientation des NTC est décrite par distribution de la probabilité d'orientation $N(\theta,\psi,\varepsilon)$ aussi nommée fonction de la distribution de l'orientation (ODF par son single anglais). $N(\theta,\psi,\varepsilon)\sin\theta d\theta d\psi d\varepsilon$ représente la probabilité de trouver une charge orientée entre $\theta$ et $\theta+d\theta$, $\psi$ et $\psi+d\psi$, $\varepsilon$ et $\varepsilon+d\varepsilon$. Cette fonction présente la propriété suivante :

$$N(\Omega) \geq 0 \; pour \; tout \; \Omega \; et \int_{\Omega} N(\Omega) = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} N(\theta,\psi,\varepsilon)\sin\theta d\theta d\psi d\varepsilon = 1$$

L'ODF peut s'écrire comme une série d'harmoniques sphériques [Ward, 1997 ; van Gurp, 1995 ; Tanaka et Young, 2006] :

$$N(\theta,\psi,\varepsilon) = \sum_{l=0}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\sum_{n=-l}^{l} P_{lmn} Z_{lmn}\cos\theta \, e^{-im\psi} e^{-in\varepsilon} \qquad \text{Eq. I-11}$$

$Z_{lmn}\; et\; P_{lmn}$ représentent respectivement les polynômes de Legendre généralisés et les coefficients de distribution de l'orientation, d'ordre *lmn.*

$N(\theta,\psi,\varepsilon)\sin\theta d\theta d\psi d\varepsilon$ représente une fraction de NTC dont les axes se trouvent dans l'angle solide généralisé Ω défini par : $\sin\theta \; d\theta d\psi d\varepsilon$.

La détermination de l'ODF demande un développement complexe. Quelques hypothèses simplificatrices permettent de réduire les ordres, *lmn*, des coefficients de distribution de l'orientation à calculer.

Hypothèses simplificatrices

D'après Tanaka et Young, si l'échantillon présente une symétrie uniaxiale et que la symétrie du tenseur Raman est cylindrique alors seuls les $P_{lmn}$ de degrés m = n = 0 sont non-nuls [Tanaka et Young, 2006]. De plus, l'hypothèse de la symétrie uniaxiale de l'échantillon implique que l'ODF ne dépend plus que de l'angle $\theta$ et peut s'écrire : [Ward, 1997 ; van Gurp, 1995 ; Tanaka et Young, 2006]

$$N(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2i+1}{2} \langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle \, P_{l00}(\cos\theta) \qquad \text{Eq. I-12}$$

où $\langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle$, est définie par la relation suivante :

$$\langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle = \frac{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} P_i(\cos\theta)\, N(\theta)\sin\theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\theta=\pi} N(\theta)\sin\theta d\theta} \qquad \text{Eq.I-13}$$

S'ils sont tous connus, les $\langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle$ permettent de définir complètement l'ODF. La méthode WAXD permet la mesure directe de l'ODF dont tous les coefficients pourraient être extraits. Malheureusement, seul un nombre limité peut être obtenu car la plupart des $\langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle$ forment une série convergente mais aussi du fait des incertitudes expérimentales. Les autres méthodes d'analyse ne permettent d'accéder qu'à un nombre limité de coefficients. La spectroscopie Raman, par exemple, donne accès aux moyennes des coefficients de distribution de l'orientation de degrés $l$ = 2 et $l$ = 4. Les expressions des coefficients qu'il est possible de calculer en spectroscopie Raman sont :

- $\langle \mathrm{P}_{000}\rangle = 1$ ;
- $\langle \mathrm{P}_{200}\rangle = \frac{1}{2}[3\langle\cos^2\theta\rangle - 1]$ ;
- $\langle \mathrm{P}_{400}\rangle = \frac{1}{8}[35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3]$.

Tels que : $-\frac{1}{2} \leq \langle P_{200}\rangle \leq 1$ et $-\frac{3}{7} \leq \langle P_{400}\rangle \leq 1$ .

La valeur de $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$ appelée aussi fonction d'Herman nous informe sur l'état d'orientation de l'échantillon, elle vaut :

- 0, lorsque l'orientation est isotrope,
- 1, pour une orientation parfaite, coïncidente avec la direction de référence de l'échantillon,
- 0.5, pour une orientation parfaite perpendiculaire à la direction de référence de l'échantillon.

Cependant, le calcul de la valeur du seul $\langle P_{200}\rangle$ n'est pas suffisant pour conclure sur l'orientation car il existe plusieurs formes de distribution pour un même $\langle P_{200}\rangle$. Par exemple, une distribution isotrope ou une distribution pour laquelle toutes les charges sont orientées d'un angle $\theta$ = 54.7° donnent $\langle P_{200}\rangle = 0$ ($\cos^2$ (54.7°) = 1/3 et $\langle P_{200}\rangle = 0$ ) [van Gurp, 1995].

Le calcul de l'ODF, pour être précis, requièrt de connaître un grand nombre de $\langle P_{l00}(\cos\theta)\rangle$ et $P_{l00}(\cos\theta)$, théoriquement pour des $l$ de 0 à l'infini. Or les techniques expérimentales ne permettent pas toujours d'accéder à toutes les valeurs. Une solution consiste à considérer que les coefficients inconnus valent 0. Une autre possibilité serait de déterminer l'ODF la plus large possible à obtenir avec les données connues ce qui revient à considérer un système dont l'entropie est à son maximum [van Gurp, 1995]. L'expression de l'ODF par le formalisme de l'entropie maximum permet alors d'améliorer le lissage des résultats.

Formalisme de l'entropie maximum :

Le formalisme de l'entropie maximum permet de définir la distribution d'orientation la plus probable [van Gurp, 1995 ; Lagugné Labarthet *et al*, 2000 ; Rousseau *et al*, 2004 ; Tanaka et Young, 2006 ]. L'entropie est alors exprimée sous la forme de l'équation I-14 :

$$S = -K \int_{\Omega} N(\Omega) \ln N(\Omega)\, d\Omega, \qquad \text{Eq.I-14}$$

où K est constant et Ω représente l'angle solide définit par les angles d'Euler. Lorsque S est maximal et en imposant $\langle P_{lmn} \rangle = \int_{\Omega} P_{lmn}(\Omega) \ln N(\Omega)\, d\Omega$ et $\int_{\Omega} \ln N(\Omega)\, d\Omega = 1$, on obtient une ODF de la forme :

$$N(\Omega) = N(\theta, \psi, \varepsilon) = A \cdot exp\left[ - \sum_{lmn} \lambda_{lmn} P_{lmn}(\theta, \psi, \varepsilon) \right] \qquad \text{Eq.I-15}$$

où A est une constante et $\lambda_{lmn}$représente les multiplicateurs de Lagrange.

Estimation de l'orientation dans les nanocomposites à matrice organique

L'analyse de la seule intensité en polarisation parallèle permet d'estimer l'orientation des NTC dans un nanocomposite à matrice organique. Pour ce faire, Hwang *et al*, et Haggenmueller *et al*, ont enregistré l'intensité en polarisation parallèle d'une fibre orientée à des angles $\varphi$ de 0 à 90° (figure I.19) [Hwang *et al*, 2000 ; Haggenmueller *et al*, 2000].

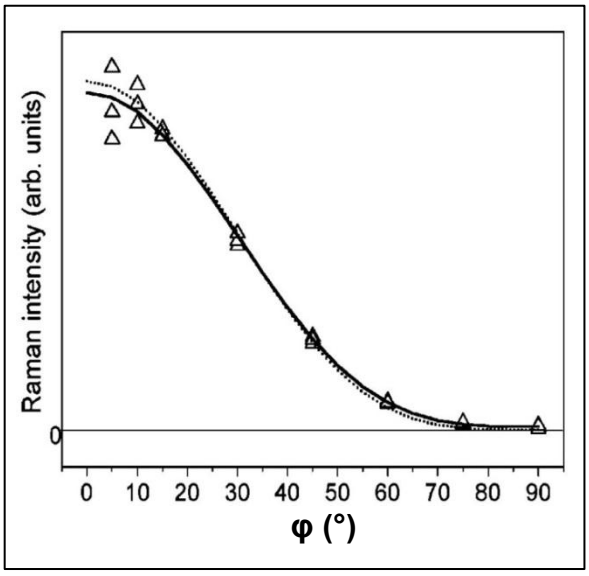



Figure I.19 : Evolution de l'intensité de la bande RBM enregistrées en polarisation parallèle pour différents angles de rotation de l'échantillon [Hwang *et al*, 2000]

La courbe obtenue en fonction de l'angle $\varphi$ est approchée par une équation qui a la forme d'une courbe de Lorentz ou de Gauss et qui fait intervenir l'angle $\theta$. La régression par les moindres carrés de la courbe permet d'obtenir une approximation de l'angle $\theta$ qui représente l'orientation d'une majorité des NTC. Cependant cette méthode ne renseigne en aucun cas sur la distribution d'orientation des NTC.

Liu et Kumar se sont intéressés au calcul de l'ODF dans le cas d'un nanocomposite chargé de SWNT [Liu et Kumar, 2003]. Afin de quantifier plus précisément l'orientation de fibres nanocomposites chargées de SWNT, Liu et Kumar ont mesuré l'intensité Raman dans différentes configurations de polarisation en vue de calculer $\langle P_{200} \rangle$ et $\langle P_{400} \rangle$, à partir de relations liant l'intensité aux moyennes des polynômes de Legendre préalablement déterminées par leur soin. Enfin, ils ont employé le formalisme d'entropie maximum pour définir l'évolution de l'ODF.

# Chapitre II - Techniques expérimentales : Matériaux, Mise en forme et Caractérisation

## 1. Choix des matériaux

### 1.1 Polyamide 12

Le polyamide 12, aussi appelé poly (lauryllactame), est un polymère aliphatique cristallin dont la molécule est représentée sur la figure II.1. Le grade de Rilsan® 12 utilisé pour l'étude est destiné à l'injection, de référence RILSAN PA 12 G AMNO TLD. Il présente donc une viscosité faible.

$$H[NH-(CH_2)_{11}-CO]_nOH$$

Figure II.1 : Molécule de PA 12 [Guérin, 1994]

Nous avons caractérisé les températures de fusion et de cristallisation par DSC, la figure II.2 représente le thermogramme des première et seconde rampes de température, de 10 °C.min$^{-1}$, mesuré sur un granulé entre 30 et 240 °C.

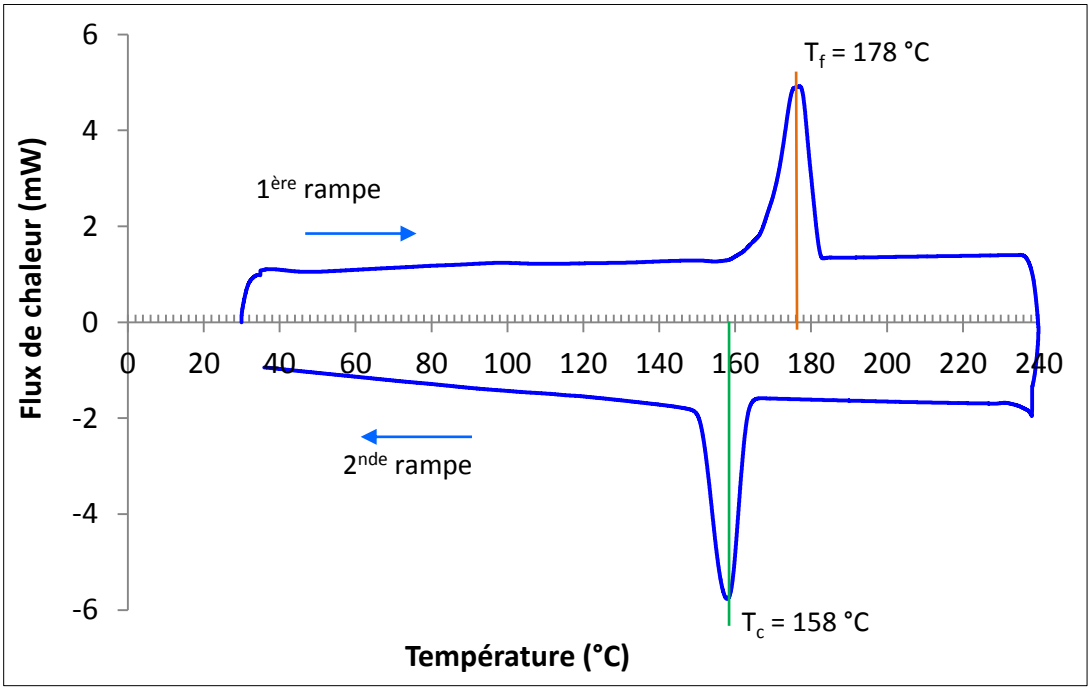



Figure II.2 : Thermogramme du PA12 réalisé en DSC, rampe de 10 °C.min$^{-1}$ de 30 à 240 °C

Un pic exothermique est enregistré pour une température de 178 °C qui correspond à la fusion du PA12 alors que le pic de cristallisation apparaît à 158 °C environ.

La température d'extinction du pic de cristallisation n'est pas clairement identifiée. Pour s'assurer que la cristallisation soit complète lors du refroidissement des pièces injectées, nous déterminons une température maximum du moule d'injection à 110 °C.

Le taux de cristallinité du PA 12 vaut 28 %, il est calculé à partir de l'enthalpie de fusion mesurée au pic de fusion lors de la deuxième rampe. La valeur d'enthalpie de fusion pour un PA 12 100% cristallisé est : $\Delta H_{f0}$ = 209,2 J/g [Bhattacharyya *et al*, 2003 ; Sandler *et al*, 2004].

Les essais de rhéologie réalisés sur le polymère révèlent une viscosité très basse de 150 Pa.s à 220 °C. L'essai de la figure II.3 représente la variation de la viscosité réelle lors d'un balayage en fréquence réalisé à 220 °C et pour une déformation de 8 %. Le plateau newtonien est très large et la zone d'écoulement n'apparait pas avant 100 rad.s$^{-1}$.

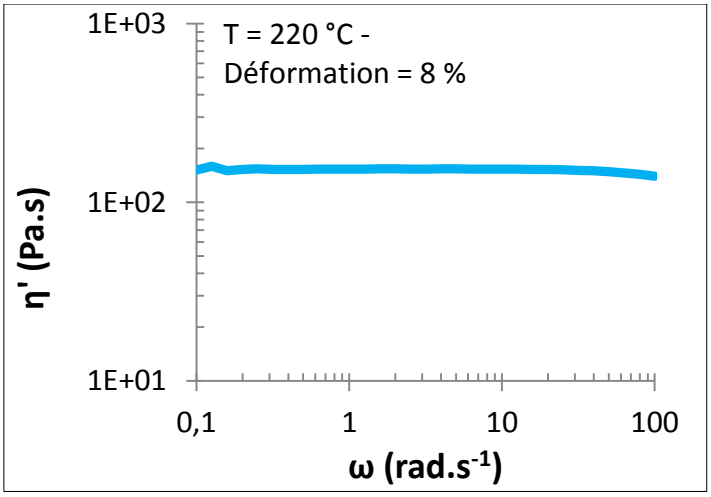



Figure II.3 : Evolution de la viscosité en fonction de la pulsation

Nous avons rassemblé dans le tableau II-1 quelques propriétés physico-chimiques, thermiques et électriques du PA12 :

| | |
|---|---|
| Masse volumique à 23°C [Guérin, 1994 ; Mark, 1999] | 1,02 g.cm$^{-3}$ |
| Absorption d'eau à 23°C, à saturation [Guérin, 1994] | 1,50 % pour 100 % H.R<br>0,80 % pour 50 % H.R |
| Permittivité relative à 1000 Hz à 23°C [Guérin, 1994] | 3,8 |
| Conductivité à 23°C [Mark, 1999] | $10^{-13}$ – $10^{-10}$ $\Omega^{-1}$.m$^{-1}$ |
| Température de fusion mesurée | 178 °C |
| Température de cristallisation mesurée | 158 °C |
| Taux de cristallinité calculé | 28 % |
| Viscosité mesurée à 220°C | 150 Pa.s |

Tableau II-1 : Principales propriétés du PA12

Les données relatives à l'absorption d'eau du PA 12 montrent, contrairement au PA66, qu'il est peu sensible à la reprise d'humidité. Afin d'éviter toute dégradation à haute température, nous choisissons de procéder au séchage de tous les échantillons, pendant une nuit à 80 °C, sous vide [Aït-Hocine *et al*, 2008 ; Bhattacharyya *et al*, 2007 ; Jose *et al*, 2005 ; Jose *et al*, 2006 ; Rhee et White, 2002 ; Zhang *et al*, 2006].

## 1.2 Composites

### 1.2.1 Les nanotubes de carbone multi-parois

Les nanotubes de carbone employés pour cette étude sont des MWNT. Pour des raisons de sécurité, la société Arkema nous les a fournis sous forme d'un mélange maître, Graphistrengh® CM1-20. Celui-ci se compose de 20 wt% de MWNT dispersés par extrusion à haute température dans la matrice PA 12, identique à celle utilisé vierge.

Les MWNT sont produits par « Catalytic Chemical Vapor Deposition » (CCVD). Cette technique consiste à pyrolyser de l'éthylène à 650 °C, sous atmosphère contrôlée en pression et température. Lors de la décomposition du gaz les atomes de carbone peu solubles sur le catalyseur ferreux se réorganisent sous forme de tubes. Le catalyseur est lui-même déposé sur un socle d'alumine. Ce procédé permet ainsi la formation de NTC pour un faible coût énergétique.

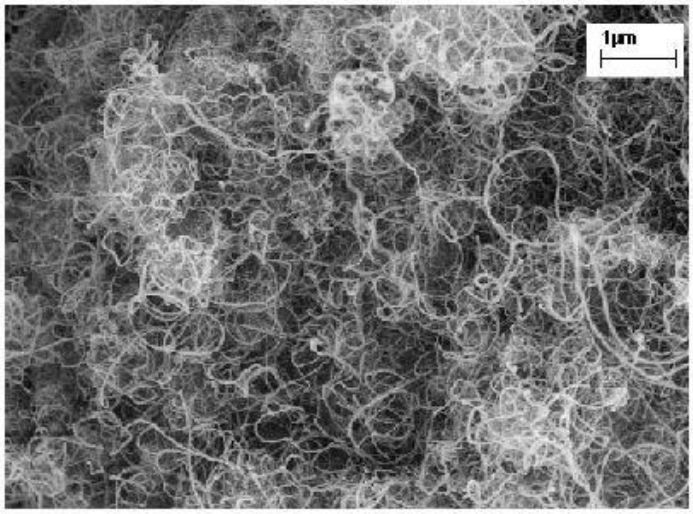



Figure II.4 : Clichés MEB des nanotubes multi-parois Arkema [www.graphistrength.fr]

Il en résulte des MWNT constitués de 5 à 15 parois dont le diamètre extérieur peut atteindre 10 à 15 nm. Leurs longueurs sont comprises entre 0,1 et 10 µm. Ces caractéristiques ont été fournies par la société Arkema et ont été mesurées sur les MWNT à l'état de poudre, c'est à dire non dispersés dans le mélange maître tels que représentés sur la figure II.4. Avant d'être dispersés, les MWNT sont purifiés par traitement acide afin d'éliminer une partie des résidus de catalyseur.

### 1.2.2 Formulation des composites

Les composites sont obtenus par dilution du mélange maître dans la matrice pure de PA 12. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis DSK 42/6 2Z, PlastiCorder, fabriquée par la société Brabender.

Les granulés de PA 12 et ceux du mélange maître présentent des dimensions et des masses volumiques assez proches Eq. II-1. Ainsi, les granulés de CM1-20 sont mélangés trois minutes à l'état solide. Le mélange maître contient 20 wt% de MWNT soit une fraction volumique de 13 vol% de MWNT et 87 vol% de PA 12.

$$\rho_{CM1-20} = 0{,}87 \times \rho_{PA\,12} + 0{,}13 \times \rho_{NTC} = 1{,}11\ \mathrm{g.cm^{-3}} \qquad \text{Eq.II-1}$$

où $\rho_{PA\,12} = 1{,}02\ \mathrm{g.cm^{-3}}$ [Guérin, 1994 ; Mark, 1999] ;
$\rho_{NTC} = 1{,}75\ \mathrm{g.cm^{-3}}$ [Shaffer et Windle, 1999]

Les mélanges de granulés sont ensuite introduits dans la zone d'alimentation chauffée à 190 °C, la zone de mélange et la filière sont respectivement chauffées à 210 °C et 220 °C. L'extrudeuse bi-vis dispose de vis co-rotatives qui tournent à 50 tr/min. Le système vis-fourreau a une contenance de 3 l, que nous avons jugée suffisante pour diluer de façon homogène les MWNT dans la matrice. Les deux joncs obtenus sont entraînés par une chenille après refroidissement par passage dans un bain d'eau puis ils sont séchés et enfin découpés en granulés. Les composites ainsi préparés ont des teneurs en masse de MWNT de 0,67/ 1,33 / 2 et 4 %. A l'origine, les taux choisis avaient des valeurs entières mais avaient été calculés en considérant le mélange maître chargé à 15 wt% de MWNT au lieu de 20 wt%, l'erreur ayant été révélée après leur formulation.

La teneur en MWNT des granulés obtenus a été contrôlée ponctuellement par analyse thermogravimétrique (ATG) entre 20 et 600 °C sous un flux d'air. Les thermogrammes obtenus pour le PA12, le PA/2wt% et le PA/4wt% sont présentés sur la figure II.5.

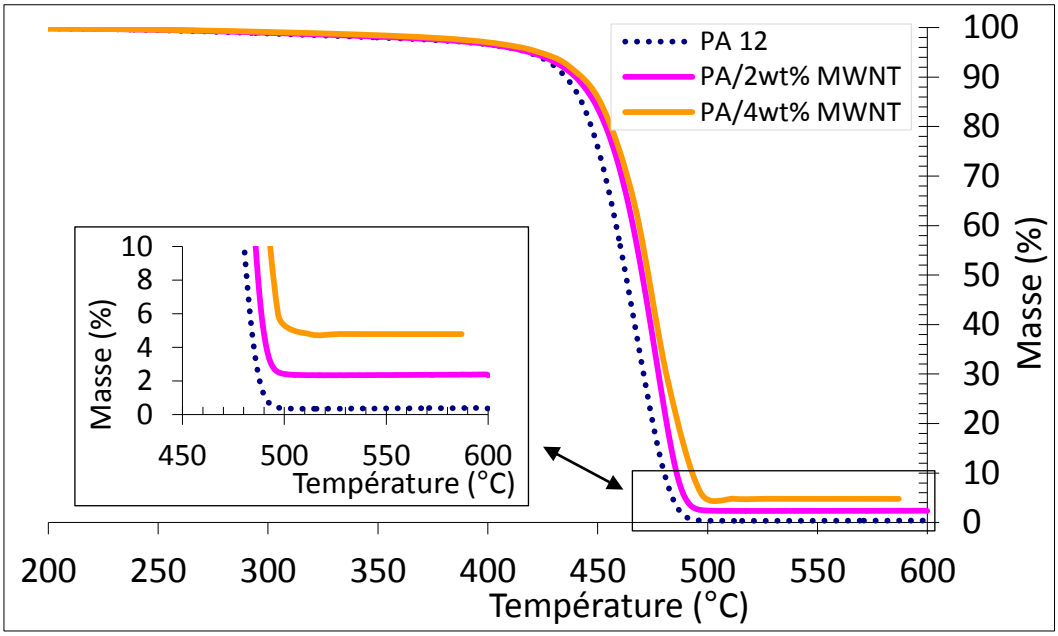



Figure II.5 : Thermogramme réalisé sous air et obtenu par ATG

Les teneurs obtenues sont en accord avec les valeurs que nous attendons. Après plusieurs tests, nous considérons alors que l'extrusion n'entraîne pas de gradient de concentration important dans les granulés.

## 2. Mise en forme des échantillons

L'étude menée porte sur la caractérisation de la morphologie d'un composite mis en œuvre par injection en épaisseur mince que l'on nomme micro-injection.

### 2.1 Mise en forme par compression

Nous souhaitons caractériser, dans un premier temps, les composites formulés par extrusion afin d'étudier par la suite l'effet de l'injection en faible épaisseur sur ces mêmes composites. Nous avons ainsi choisi de réaliser les pastilles par compression à chaud à la fois pour obtenir des échantillons le plus isotropes possible et pour faciliter la mise en place des échantillons lors de la caractérisation en rhéométrie. Les pastilles ont été réalisées au CEMEF qui dispose d'une presse manuelle DARRAGON. Le PIMM dispose lui aussi d'une presse dont la montée des plateaux est automatisée et la vitesse trop élevée pour assurer l'obtention de pastilles homogènes, exemptes de bulles d'air. Nous disposons de deux plaques trouées de diamètre 25 mm et d'épaisseur 1 mm et 0,5 mm. La figure II.6 schématise le procédé de pressage à chaud pour un moule mono-empreinte.

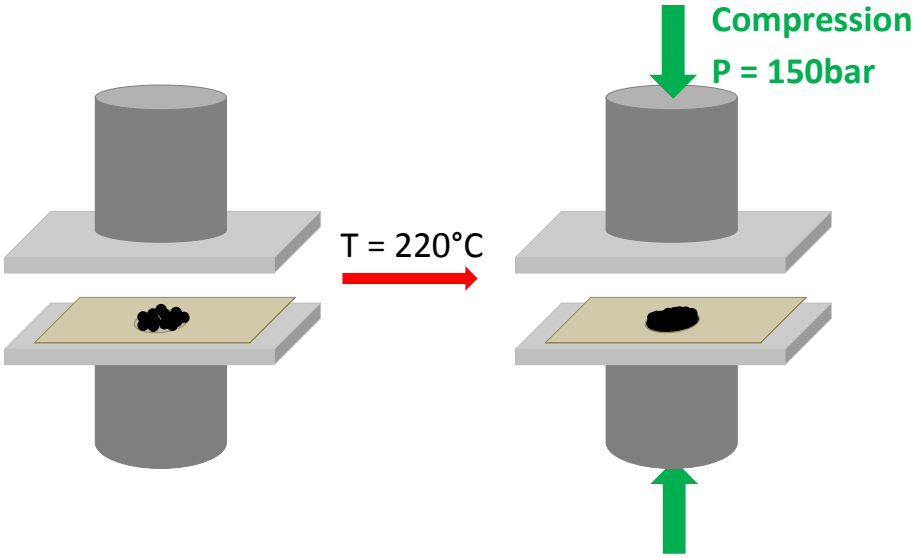



Figure II.6 : Mise en forme des échantillons par pressage à chaud

Le moule est chauffé à 220 °C entre deux plaques d'acier. Une feuille de téflon antiadhésive est intercalée entre chaque plaque et le moule. Lorsque l'ensemble a atteint la température souhaitée, des granulés sont placés dans chaque empreinte puis restent en température pendant 1 minute. Alors l'ensemble est mis sous pression. Le premier palier est imposé à une pression de 50 bars. Lorsque la matière n'offre plus de résistance, indiquant sa fusion totale, nous appliquons une pression de 150 bars pendant 2 minutes afin de mouler par compression les cavités. Enfin, l'ensemble est refroidi à l'air comprimé pendant 5 minutes sous la contrainte d'une masse de quelques kilogrammes. Les échantillons ainsi mis en forme peuvent être caractérisés et comparés aux échantillons injectés.

## 2.2 Mise en forme par injection

La mise en forme des polymères par injection est très répandue dans l'industrie plastique. Elle offre une grande productivité tout en assurant une précision dimensionnelle et un rendu de qualité. Ce procédé engendre de très fortes contraintes sur la matière pendant le moulage qui peuvent modifier de façon significative la microstructure du produit fini. L'intérêt de connaître la microstructure est d'autant plus grand dans le cas des composites dont les charges vont apporter des propriétés particulières à la matrice polymère selon leur arrangement.

### 2.2.1 Injection des échantillons

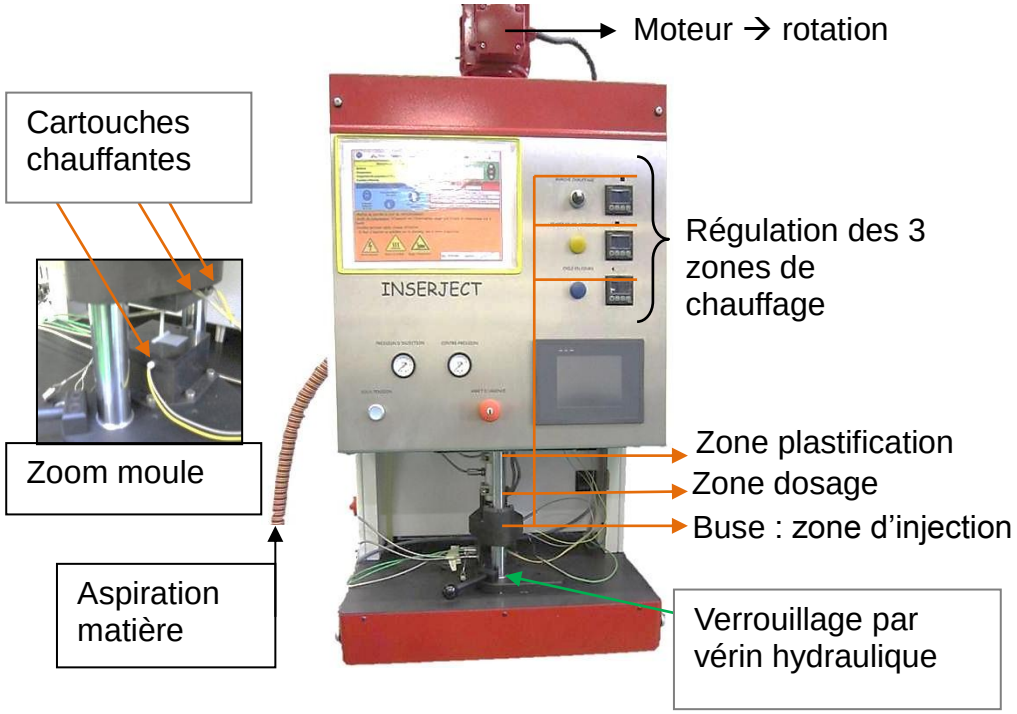



Figure II.7 : Représentation des différents éléments de la presse Inserject

Les échantillons que nous produisons pour notre étude sont réalisés avec une presse Inserject, représentée sur la figure II.7. L'Inserject est une presse à injecter verticale conçue pour la réalisation de surmoulages.

Le principe de l'Inserject est basé sur l'injection classique. L'alimentation de la presse s'effectue par aspiration de la matière grâce à un système Venturi placé à l'entrée du fourreau. Les granulés sont chauffés et fondus par une vis d'Archimède, de 16 mm de diamètre. La presse dispose de trois zones de chauffage, situées au niveau de la zone de plastification, au niveau de la zone de dosage et enfin sur la buse qui vient en contact avec le moule. La plastification initiée par chauffage est optimisée par le cisaillement des granulés entre la vis et la paroi, son principe est schématisé sur la figure II.8. Lorsque la vis est en rotation, la vis recule et la matière fondue s'accumule dans la zone de dosage, en tête de vis. La quantité de matière à injecter est contrôlée par la position de la vis. Le volume injectable par Inserject est de l'ordre de 10 $cm^3$.

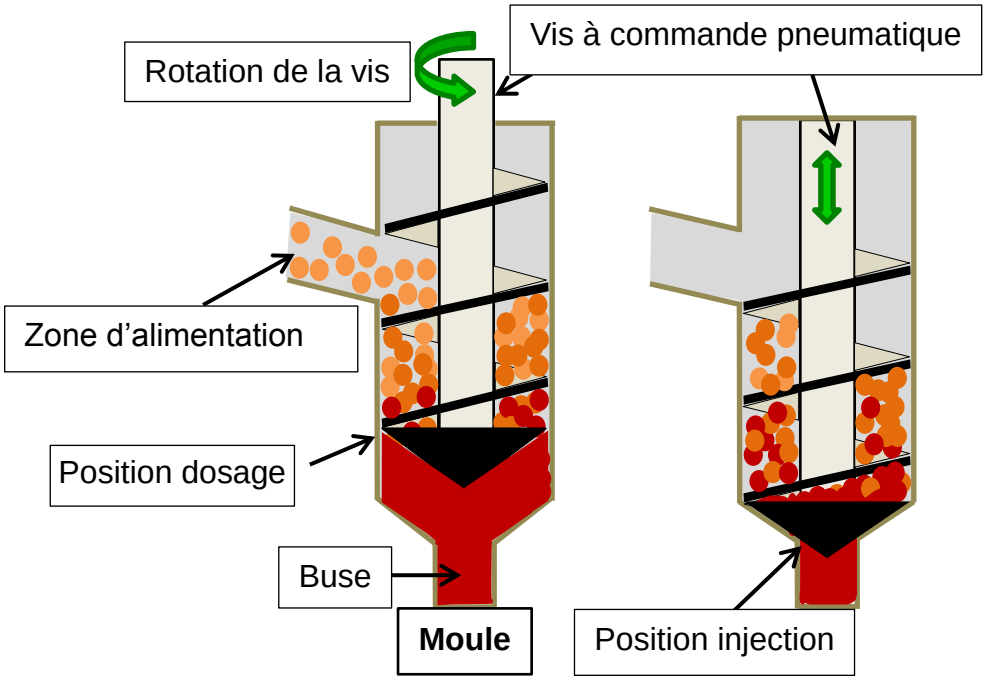



Figure II.8 : Schéma de la zone de plastification de la presse Inserject

Lorsque la matière est dosée, la buse vient au contact du moule alors que la vis joue le rôle d'un piston et assure le transfert de la matière vers le moule. Il s'agit de l'étape de remplissage. L'injection est contrôlée par la pression du piston, ainsi le débit de la matière varie durant le remplissage. La vitesse de descente du piston peut être modifiée manuellement par variation du diamètre d'échappement d'air du piston. Un capteur de position, de type LVDT, placé sur la vis permet de vérifier ce paramètre.

Le remplissage du moule est suivi d'une étape de maintien durant laquelle la matière reste soumise à une pression pour minimiser le retrait. Ainsi l'injection est contrôlée par quatre paramètres principaux :

-la position de la vis pour le dosage matière,

-la pression d'air du piston qui contrôle la vitesse d'injection et le remplissage,

-la pression de maintien qui permet le compactage de la matière pour éviter le retrait,

-le temps de cycle qui comprend les étapes d'injection, de maintien et de refroidissement.

Le moule et le système d'acquisition ont été conçus au début du projet MICROPOL. L'instrumentation de la partie basse du moule permet l'enregistrement in-situ des pressions ainsi que des températures atteintes tout au long d'un cycle. L'empreinte de la pièce est située dans la partie haute du moule, comme présenté sur la figure II.9 et une partie de la carotte est usinée dans la partie basse afin de permettre le décarottage. Chaque partie du moule est équipée de cartouches chauffantes pour faciliter l'écoulement du polymère en évitant qu'il ne fige trop rapidement. Afin d'assurer des remplissages complets pour des épaisseurs aussi faibles et une longueur d'écoulement importante, la température du moule a été portée à 100°C au lieu des 80°C habituellement utilisés en injection classique.

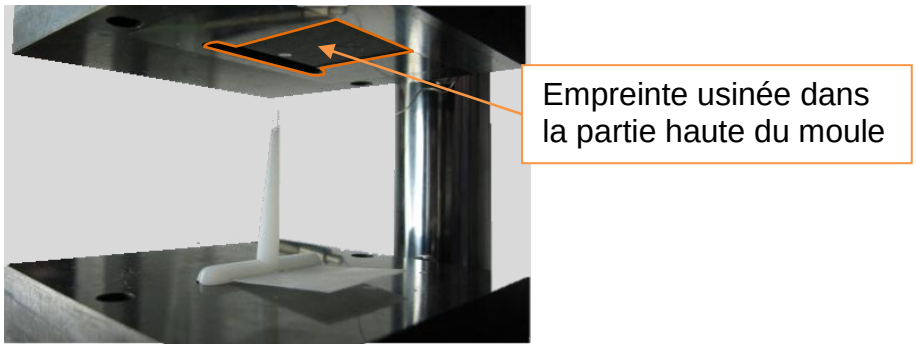



Figure II.9 : Vue de l'empreinte

La pièce considérée dans notre étude est un parallélépipède de 25 mm de côté et de faible épaisseur : 0,5 mm ou 0,3 mm. Chaque pièce représente respectivement, avec la carotte, des volumes théoriques de 532 $mm^3$ et 407 $mm^3$. La carotte alimente un canal d'alimentation de section très supérieure à la plaque ce qui permet d'avoir une pression quasi uniforme sur toute la section de la plaque et de garantir une progression du front de matière parallèle au canal d'alimentation (figure II.10). La plaque ne présente pas de seuil d'injection à proprement parler. Ce choix a été fait au départ pour étudier un système d'écoulement de la matière en très faible épaisseur qui se rapproche des conditions de micro-injection.

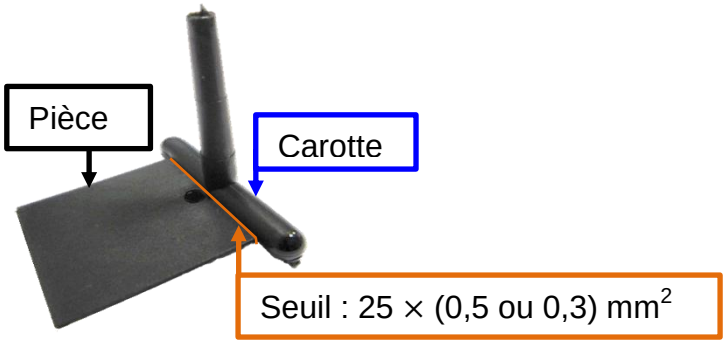



Figure II.10 : Pièce injectée avec l'Inserject

Le volume des pièces produites (environ 0,5 $cm^3$) est très faible comparé au volume que la presse peut doser (10 $cm^3$), ce qui entraîne un temps de résidence en température long et un risque de dégradation du matériau. Le contrôle du débit d'injection et de la pression sur une faible course de vis est peu précis. Le clapet de la vis d'injection qui empêche la matière fondue d'être refoulée dans la vis peut être une cause importante d'incertitude sur le volume injecté et de retard à l'établissement d'un débit contrôlé. La meilleure solution technologique pour réaliser des pièces de faible volume et palier ces inconvénients consiste dans un découplage de la fonction de plastification et d'injection par l'adjonction d'un vérin spécifique d'injection. La fonction de dosage qui est également réalisée par la vis d'injection en injection classique peut être découplée en ajoutant un piston de dosage afin d'en améliorer la précision comme sur la presse MicroSystem de Battenfeld [Ganz, 2010].

Ainsi, il a été décidé de réaliser des pièces avec une autre presse dont le volume de dosage est de l'ordre de 0,5 $cm^3$. Cette presse, représentée sur la figure II.11, a été conçue par Jérôme Heiligenstein associé à la société GETELEC qui était en charge de sa fabrication, dans le cadre du projet ANR Microconnect.

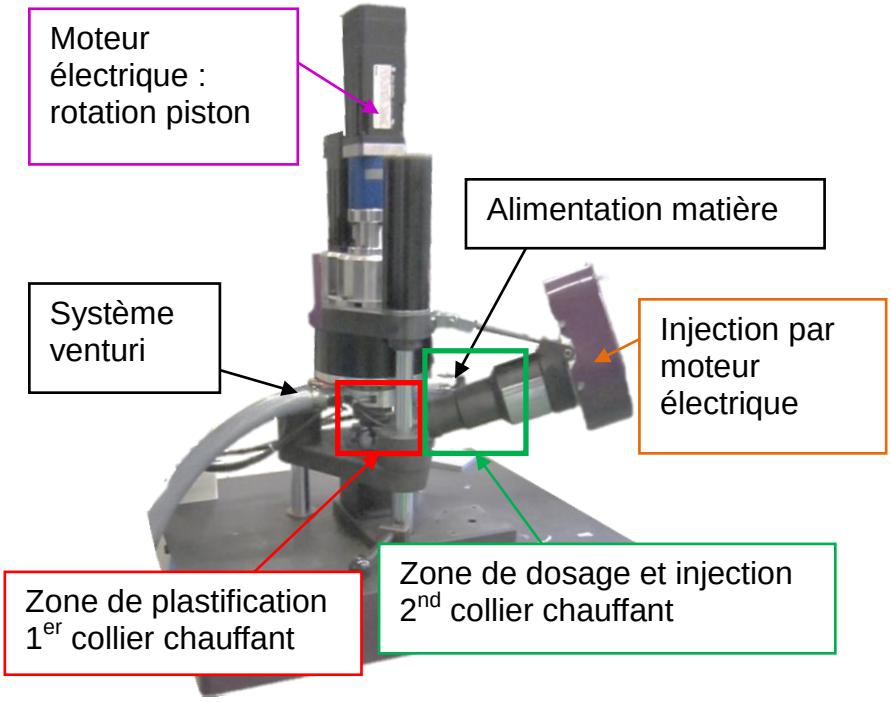



Figure II.11 : Représentation des différents éléments de la micro-presse

L'alimentation en granulés de la presse, verticale, est basée sur le même principe que celui de la presse Inserject. La particularité de cette presse par rapport à la presse Inserject réside dans son système de plastification qui n'est plus un système vis-fourreau, mais un cylindre tournant dans un cône de type « Couette », schématisé sur la figure II.12. De plus, lors de la plastification le polymère est transféré dans un piston qui permet de contrôler le volume dosé (le piston recule jusqu'à une position spécifiée de façon précise) et le débit de remplissage. Cette technologie permet aussi de minimiser la quantité de matière stagnant à l'état fondu lors de chaque cycle. Elle est donc particulièrement adaptée à l'injection de pièces de faible dimension et à la mise en forme de thermoplastiques sensibles à la dégradation en température.

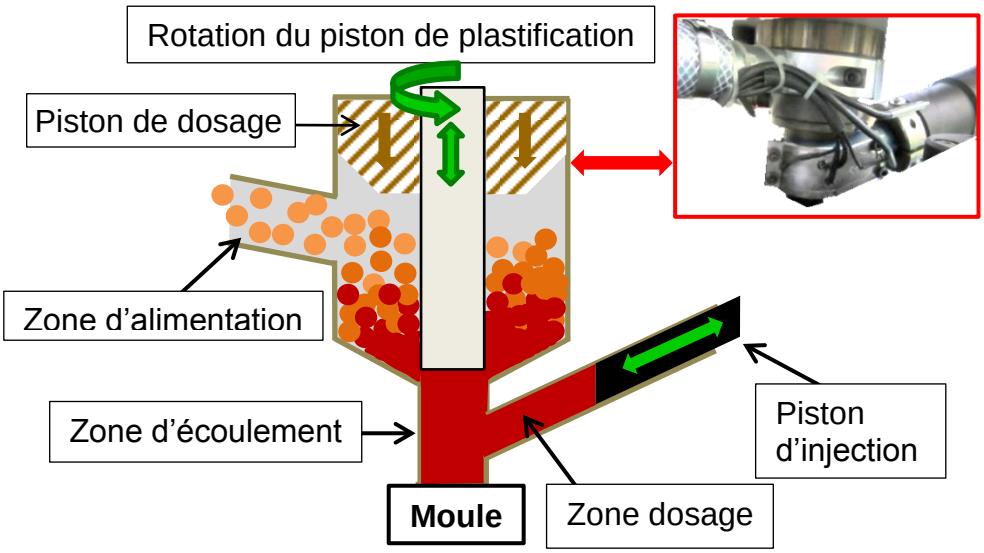



Figure II.12 : Schéma du découplage des zones de plastification et de dosage en micro-injection

Les granulés sont aspirés par un système venturi vers le système de type «Couette». Un piston annulaire les compacte alors que le piston central tourne pour entraîner la fusion. Le fondu est transféré par le piston de dosage dans la zone d'écoulement. Dans le même temps, le piston d'injection recule pour doser la matière nécessaire à l'injection. Lorsque le piston atteint la position correspondant au volume de matière souhaité, le piston central se met en position basse pour obstruer le passage de matière fondue et empêcher un reflux de matière lors de l'injection. Alors, la buse vient en contact du moule et le piston d'injection pousse la matière dans le moule. La capacité maximum de dosage de cette presse est de 0,48 $cm^3$. Le piston d'injection est entraîné par un moteur électrique et peut atteindre une vitesse maximum de 300 mm/s tout en assurant un contrôle précis de sa position. Son diamètre est de 4 mm, et la course maximum de 40 mm. Le débit maximal est de 3,8 $cm^3.s^{-1}$.

Les dimensions réduites de la presse obligent à une réduction du nombre de zones de chauffage. Ainsi on retrouve deux zones de chauffage, au niveau de la zone de plastification et au niveau du piston d'injection.

Du fait des faibles volumes mis en jeu, de nouvelles empreintes au volume réduit ont été usinées. Nous disposons de deux empreintes de longueur 21 mm et de largeur 12 mm qui s'adaptent à la partie basse instrumentée utilisée sur Inserject. L'une d'elle a une épaisseur constante de 0,2 mm et présente un volume théorique de 270 $mm^3$ avec la carotte. La seconde empreinte, représentée sur la figure II.13, présente 3 épaisseurs différentes, d'une longueur de 7 mm chacune:

-0,5 mm au niveau du seuil,
-0,3 mm au centre de l'empreinte,
-0,2 mm en fond de cavité.

Le volume théorique calculé de cette dernière cavité est de 362 $mm^3$ avec une carotte de taille réduite par rapport à celle que nous considérons sur Inserject.

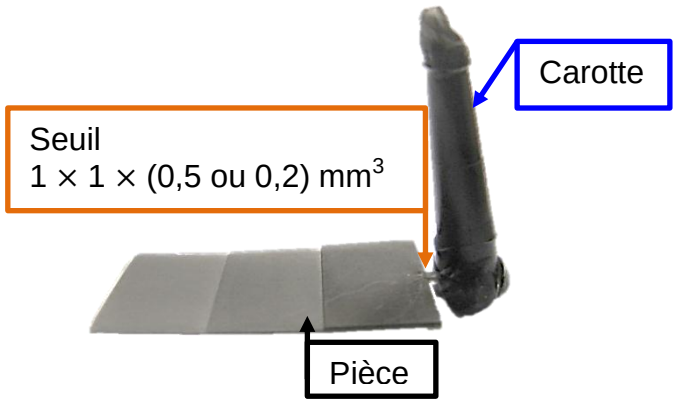



Figure II.13 : Pièce présentant 3 différentes épaisseurs : 0,5/0,3/0,2 mm de la zone d'alimentation au fond de la pièce

## 2.3 Acquisition des données

Trois capteurs piezoélectriques sont placés dans la partie basse du moule qui est utilisée pour la réalisation de toutes les pièces.

Un capteur de pression est placé dans la carotte, proche du seuil, et deux capteurs de pression et température sont disposés dans la pièce, au niveau de l'alimentation et du fond. Les capteurs sont reliés à une centrale d'acquisition Kistler qui convertit les signaux analogiques en signaux numériques permettant l'enregistrement des courbes par le logiciel DataFlow. Un schéma des connections est représenté sur la figure II.14.

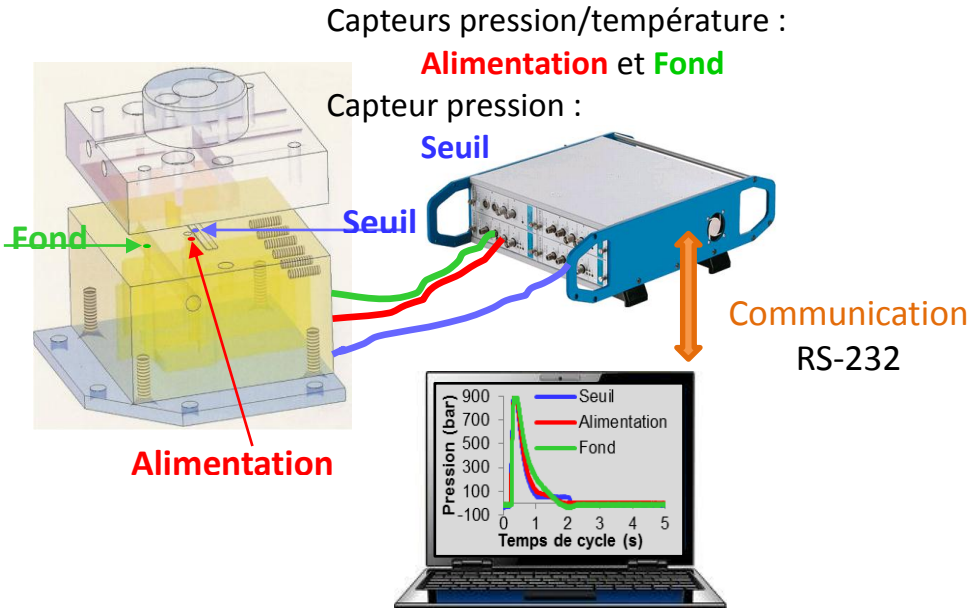



Figure II.14: Schéma de connexion des capteurs moule avec le système d'acquisition

L'enregistrement des données de pression et température débute dès que le signal top injection se déclenche sur la presse. L'évolution des pressions développées dans la presse Inserject est présentée sur la figure II.15. Lors du remplissage, la pression augmente très rapidement jusqu'à une valeur qui commande la transition en maintien. Le cycle remplissage et maintien dure 1 s. La pression est ensuite relâchée et la pièce est maintenue dans le moule pour le refroidissement. Nous obtenons les mêmes allures de courbes avec la micro-presse mais pour des temps de cycles plus courts.

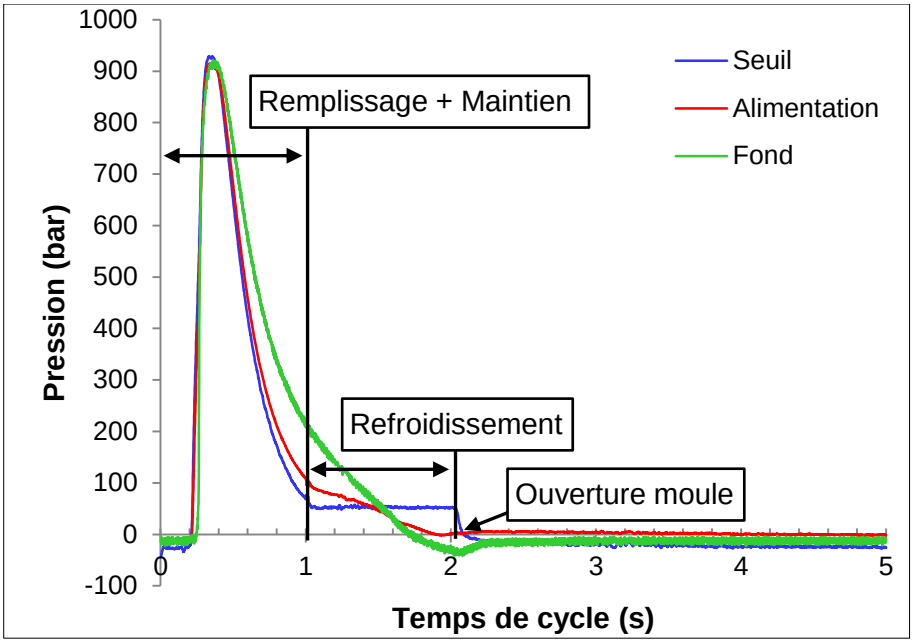



Figure II.15 : Pressions développées dans le moule lors de l'injection du PA12 sur la presse Inserject – Paramètres d'injection : épaisseur moule - 0,5 mm ; Pressions injection et maintien - 1722,7 et 172,27 bar ; Températures matière et moule - 220/245/260 et 100 °C

Les paramètres d'injection sont déterminés en injectant le PA12. La procédure est la même pour les deux presses. Elle est présentée ci-dessous pour la presse Inserject.

En premier lieu, nous cherchons à déterminer la position de vis optimale nécessaire pour obtenir une pièce complète. Pour ce faire, les injections sont réalisées à pression maximale, soit 1700 bar environ. Lorsque le dosage est déterminé, la pression d'injection est abaissée jusqu'à l'obtention d'une pièce incomplète. Nous connaissons alors la pression d'injection minimale de procédé. Une fois que ces deux principaux paramètres sont fixés, nous pouvons alors faire varier les autres paramètres, température de la matière, pression de maintien, température de moule.

Nous avons choisi de réaliser des pièces pour deux températures de procédé. La température basse est fixée à 250 °C pour éviter des pertes de chaleurs pénalisantes au niveau de la buse durant l'injection. La température haute est fixée à 260 °C. La variation entre les deux températures matière n'est pas très importante mais cette dernière est limitée par la dégradation de la matière qui séjourne dans le fourreau, dont la température est régulée à 220 °C au niveau de l'alimentation et 245 °C au niveau de la zone de plastification.

Le PA12 et ses composites sont injectés à des pressions variables. Cependant, le comportement rhéologique du PA12/4wt% MWNT ne permet pas de remplir le moule s'il est injecté à des pressions inférieures à la pression maximale de la presse. Ainsi, tous les échantillons étudiés sont injectés pour une seule condition de pression soit 1722,7 bar.

L'évolution des courbes de pressions sur la figure II.15 est enregistrée pour une pression de maintien de 172,27 bar, paramètre fixé pour l'injection de tous les échantillons. La consigne de maintien est faible par rapport à celle d'injection mais des essais préalables réalisés à pression d'injection constante et avec différentes pressions de maintien montraient que ce paramètre a très peu d'influence sur l'injection de nos échantillons. L'enregistrement des courbes de pressions nous aide à adapter les conditions d'injection. Elles nous renseignent aussi sur l'évolution du front de matière, dont nous pouvons calculer la vitesse moyenne entre deux capteurs en relevant la durée, t, entre les montées des pressions de seuil et de fond, représentée sur la figure II.16.

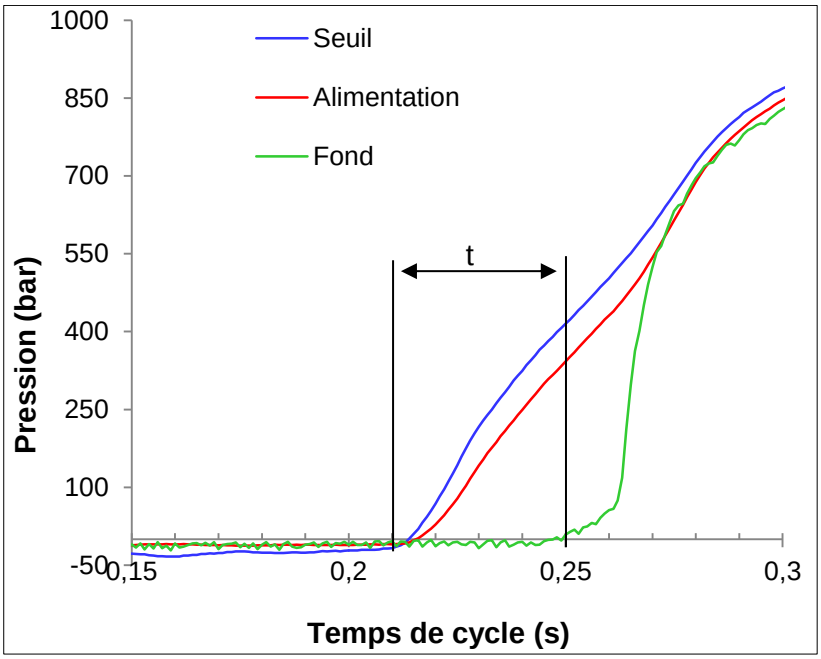



Figure II.16 : Zoom des pressions de la figure II.15 entre 0,15 s et 0,3 s.

Les vitesses moyennes du front de matière ont été calculées et sont représentées sur la figure II.17. La réduction de l'épaisseur d'injection entraîne une forte diminution de la vitesse de front, dans un rapport 3.

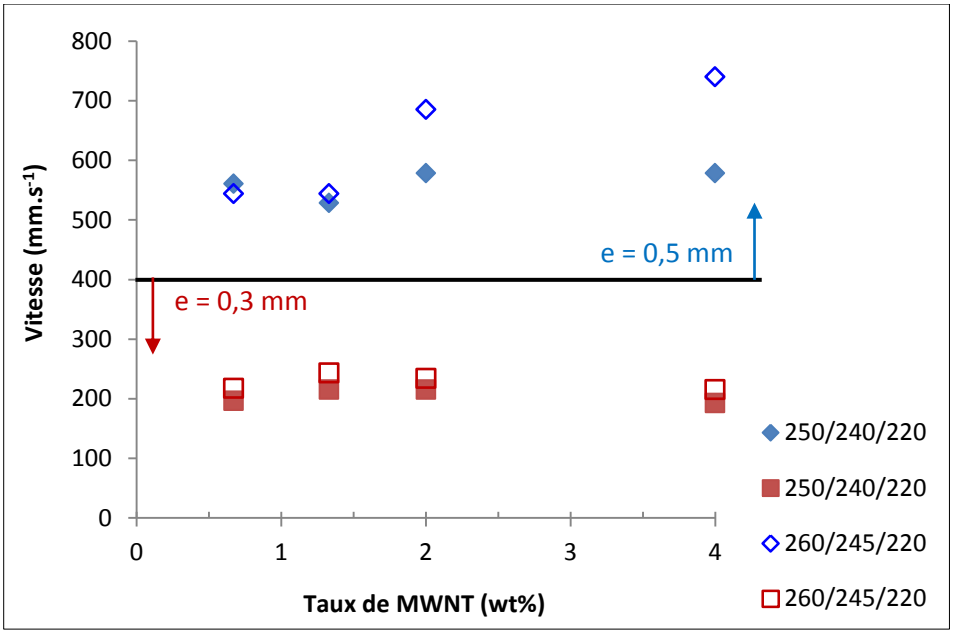



Figure II.17 : Représentation des vitesses du front de matière dans les moules d'épaisseur 0,5 mm (losanges) et 0,3 mm (carrés), pour les deux conditions de températures de matière.

Les pièces réalisées sur la micropresse ont été injectées pour une température matière fixée à 265 °C et une température moule de 100 °C. La pression maximale de la machine, soit 2600 bar, est nécessaire afin de remplir le moule avec les composites les plus concentrés. Le cycle d'injection est extrêmement rapide, de l'ordre de 2 s entre le top injection et l'ouverture du moule. Dans ces conditions, le maintien n'a aucune influence sur la pièce, sa pression est fixée à la pression maximale de la machine qui correspond aussi à la pression d'injection, 2600 bar. Les fortes viscosités dues à l'addition des MWNT ne permettent pas de faire varier le débit d'injection de tous les composites.

## 3. Méthodes de caractérisations employées

Les caractéristiques des matériaux renforcés mis en œuvre par injection sont très influencées par l'étape de remplissage, quand la matière fondue s'écoule dans le moule. L'étude de l'influence de l'injection sur les nanocomposites PA 12/MWNT nécessite donc leur caractérisation rhéologique et diélectrique. Nous proposons de caractériser les propriétés électriques et de les coupler avec les propriétés rhéologiques. Enfin, nous cherchons à observer plus précisément et plus directement l'orientation des MWNT par l'analyse des composites en spectroscopie Raman.

## 3.1 Rhéologie

Le PA12 ainsi que les composites préparés ont été caractérisés à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée ARES de la société TA instruments. Les essais ont été réalisés sur des plateaux de géométrie plan-plan présentant un diamètre de 25 mm. Les échantillons de même diamètre que les plateaux ont été obtenus par moulage par compression à chaud.

En général, les températures de mise en œuvre sont élevées d'au moins 20 à 30°C au-dessus de $T_f$ afin d'assurer la fusion de la totalité des régions cristallines et une baisse significative de la viscosité. Les essais de rhéologie sont réalisés sous air et nous nous attendons à une dégradation de la matière. Pour caractériser la dégradation du matériau, nous enregistrons l'évolution du module de conservation, G', à différentes températures. La figure II.18 montre l'évolution de G' sous air à 220 °C.

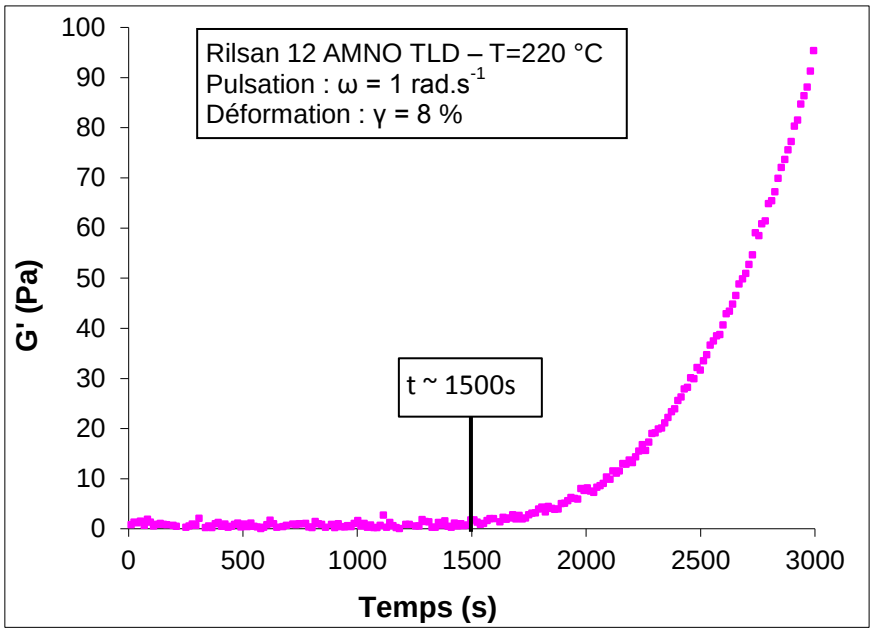



Figure II.18 : Evolution du module de conservation du PA12

L'augmentation du module de conservation, après 1500 s de test, nous indique un changement des propriétés que nous attribuons au début de la dégradation. Le PA12 a été testé à 200 °C, 220 °C et 240 °C. Cette dernière température s'approche beaucoup des températures de transformation de l'étude mais la dégradation apparaît après seulement 10 minutes d'essai. Cette durée est insuffisante pour étudier l'influence du cisaillement sur les composites. C'est pourquoi tous les essais à l'état fondu sont réalisés à 220 °C, température qui offre une durée de 25 min avant dégradation.

<u>Détermination du domaine de viscoélasticité linéaire</u>

Chaque composite est soumis à un balayage en déformation à une pulsation de 100 rad.s$^{-1}$, ce qui permet de trouver la borne supérieure de la déformation. La figure II.19 montre que le grade injection utilisé présente un domaine de viscosité linéaire très large.

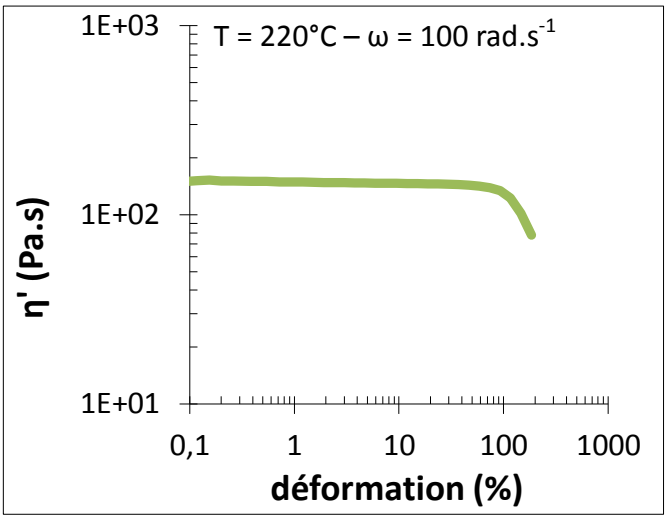



Figure II.19 : Balayage en déformation du PA 12

Pour la suite des tests à déformation imposée, nous avons fixé la déformation du PA12 à 8%, limite en dessous de laquelle les signaux sont trop faibles pour être correctement enregistrées par le rhéomètre (couple trop faible). Les balayages en déformation réalisés avec les composites conduisent aux valeurs de déformation respectant le domaine linéaire présentées dans le tableau II-2.

| Taux MWNT (wt%) | 0 | 0,67 | 1,33 | 2 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Déformation (%) | 8 | 8 | 5 | 2 | 1 |

Tableau II-2 : Déformations dans le domaine de viscoélasticité linéaire

## 3.2 Mesures diélectriques

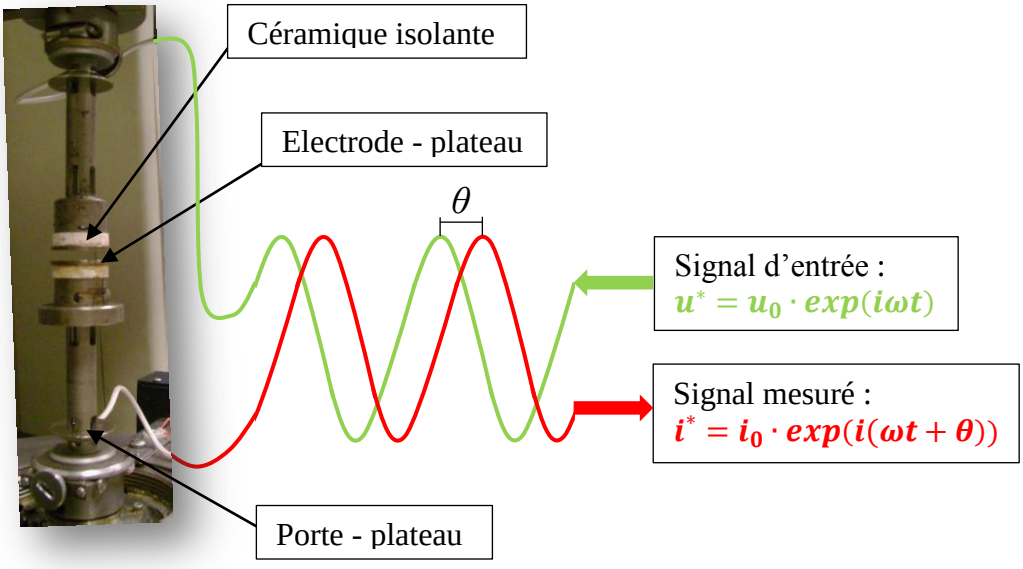



Figure II.20 : Schéma de la mesure diélectrique

L'électromètre impose aux bornes de l'échantillon une tension sinusoïdale de 1 à 20V dont la fréquence peut varier de 20 à $10^6$ Hz puis enregistre en sortie le courant sinusoïdal déphasé d'un angle $\theta$ (figure II.20). Les mesures de $u^*$ et $i^*$ permettent à l'électromètre de calculer l'impédance de l'échantillon $Z^*$ par la loi d'Ohm :

$$Z^* = \frac{u^*}{i^*} = Z' + iZ'' = \frac{u_0}{i_0}(\cos\theta - i\sin\theta) \qquad \text{Eq.II-2}$$

Dans notre cas, le terme imaginaire est négatif, alors l'impédance est dite capacitive et $\theta > 0$. Dans le cas contraire, l'impédance est dite inductive.

L'impédance se mesure en Ohm, Ω, et représente l'opposition du système testé au passage d'un courant alternatif pour une fréquence donnée. En courant continu, l'impédance correspond à la résistance.

Nous définissons l'admittance $Y^*$ comme étant l'inverse de l'impédance :

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z' - iZ''} = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} + i\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} = Y' + iY'' \qquad \text{Eq.II-3}$$

L'impédance et l'admittance dépendent des dimensions du système étudié, sa longueur $l$ et sa surface $S$. Or pour définir et pouvoir comparer les propriétés d'un matériau, il est préférable de définir des grandeurs intrinsèques. C'est ainsi que nous nous intéressons aux formes complexes de la conductivité et de la permittivité, grandeurs qui représentent respectivement la capacité du système étudié à laisser passer le courant et à se polariser. La conductivité s'exprime alors en $\Omega^{-1}.m^{-1}$ et elle se définit selon l'équation II-4 :

$$\sigma^* = \frac{l}{S}\cdot\frac{1}{Z^*} = \frac{l}{S}\cdot Y^* = \frac{l}{S}\cdot(Y' + iY'') = \sigma' + i\sigma'' \qquad \text{Eq.II-4}$$

L'équation II.4 montre que $\sigma''$ est positif. D'un point de vue électronique, ce résultat traduit une réponse capacitive plus qu'inductive du matériau. De plus, $\sigma'$ sera aussi positif puisque les lois de la thermodynamique requièrent qu'une dissipation soit positive [Dyre et Schrøder, 2000]. Un composant uniquement capacitif est caractérisé par sa capacitance C, exprimée en Farad F, qui représente les charges électriques qu'il peut stocker. Son impédance est définie par l'équation II-5 :

$$Z^* = \frac{1}{i\omega C} \qquad \text{Eq.II-5}$$

Dans l'équation II-5, la capacitance C dépend de la permittivité et est exprimée dans l'équation II-6 :

$$C = \frac{S}{l}\cdot\varepsilon^* \qquad \text{Eq.II-6}$$

Alors la permittivité peut être définie ainsi (Eq.II-7) :

$$\varepsilon^* = \frac{l}{S}\cdot\frac{1}{i\omega Z^*} = \frac{l}{S}\cdot\frac{1}{i\omega}\cdot Y^* = \frac{l}{S}\cdot\frac{1}{\omega}\cdot(Y'' - iY') = \varepsilon' - i\varepsilon'' \qquad \text{Eq.II-7}$$

La permittivité s'exprime en $F.m^{-1}$ et les valeurs enregistrées sont généralement de l'ordre du $pF.m^{-1}$. C'est pourquoi cette grandeur est couramment rapportée sous sa forme relative définie par l'équation II-8 :

$$\varepsilon_r^* = \frac{\varepsilon^*}{\varepsilon_0} \qquad \text{Eq.II-8}$$

Où $\varepsilon_0$ représente la permittivité du vide qui vaut 8.86 $pF.m^{-1}$.

Mesures sur électromètre

L'électromètre Agilent 4284A utilisé pour les mesures diélectriques fonctionne sur le même principe qu'un ampèremètre, il permet de mesurer de très faibles courants, de l'ordre du picoampère. La figure II-20 représente un schéma du montage diélectrique réalisé par l'électromètre.

L'électromètre impose aux bornes de l'échantillon une tension sinusoïdale de 1 à 20V dont la fréquence peut varier de 20 à $10^6$ Hz puis enregistre en sortie le courant sinusoïdal déphasé. Les mesures de $u^*$ et $i^*$ permettent le calcul de $Z^*$. Les échantillons que nous considérons sont constitués d'une composante résistive et d'une composante capacitive. Ils peuvent alors être modélisés par un circuit équivalent RC parallèle (figure II.21).

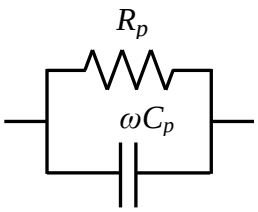
| | |
|---|---|
| Circuit modèle |   |
| Impédance | $\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{i\omega C_p}$ |

Figure II.21: Représentation un circuit parallèle, d'où l'indice *p*, utilisé pour la modélisation d'un échantillon sur l'électromètre

L'indice *p* indique que le circuit modèle présente une résistance et une capacité en parallèle.

Le système que nous étudions est composé d'une matrice isolante chargée de MWNT, particules électriquement conductrices. Nous nous attendons alors à ce que les valeurs de $Z^*$ des composites soient importantes, notamment pour les composites à faibles taux de MWNT. Le modèle parallèle est mieux adapté aux fortes impédances, pour la mesure et le calcul des propriétés électriques or l'expression de $Z^*$ en parallèle n'est pas simple à utiliser et nous avons vu que $\sigma^*$ et $\varepsilon^*$ s'expriment plus aisément avec l'admittance.

Ainsi nous définissons l'expression de $Y^*$ dans un circuit parallèle représenté figure II.22 a).

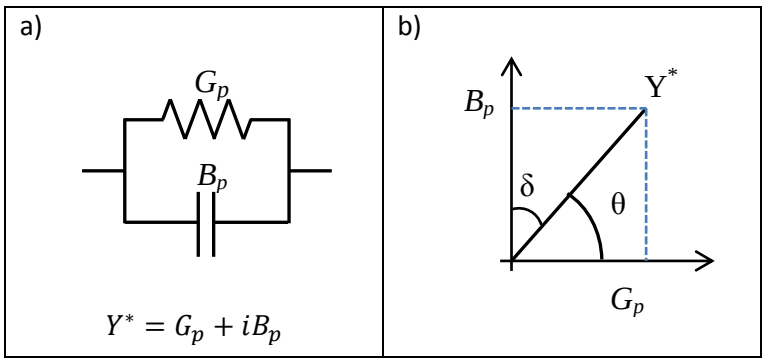



Figure II.22 : Schéma du circuit parallèle a) et représentation dans le plan complexe b) de l'admittance $Y^*$

Nous imposons la tension et la fréquence et l'électromètre enregistre le facteur de dissipation *D* et une capacitance *Cp*. Nous souhaitons ainsi lier les grandeurs fournies par l'électromètre et l'impédance.

La performance du circuit représenté figure II.22.a est exprimée par le facteur de qualité *Q* qui vaut $\tan\theta$ et représente donc le déphasage. A l'inverse, nous définissons le facteur de dissipation *D* par la relation II-9, basée sur la figure II.22.b :

$$D = \tan\delta = \frac{1}{\tan\theta} = \frac{G_p}{B_p} = \frac{Y'}{Y''} \qquad \text{Eq.II-9}$$

*D* peut aussi s'exprimer en fonction des grandeurs résistives et capacitives, sous la forme de l'équation II-10 :

$$D = \frac{1}{\omega C_p R_p} \qquad \text{Eq.II-10}$$

Par identification, nous en déduisons :

$$Y' = \frac{1}{R_p} = \omega C_p D \qquad \text{Eq.II-11}$$

$$Y'' = \omega C_p \qquad \text{Eq.II-12}$$

Nous avons exprimé la conductivité et la permittivité en fonction de Y' et Y''. Les grandeurs de permittivité et de conductivité peuvent alors s'exprimer en fonction du facteur de dissipation *D* et de la capacitance *Cp* mesurés par l'électromètre Agilent 4284A selon les équations II-13, II-14, II-15 et II-16.

| Permittivité : | | Conductivité : | |
|---|---|---|---|
| $\varepsilon' = \frac{C_p}{C_0}$ | Eq.II-13 | $\sigma' = \frac{l}{S} \cdot \omega C_p D$ | Eq.II-14 |
| $\varepsilon'' = \frac{C_p}{C_0} \cdot D$ | Eq.II-15 | $\sigma'' = \frac{l}{S} \cdot \omega C_p$ | Eq.II-16 |

Les plateaux électriquement isolés

L'échantillon est placé entre deux plateaux de rhéologie, de géométrie plan-plan et de diamètre 25 mm, électriquement isolés, figure II.20. Les plateaux en contact avec l'échantillon constituent les électrodes, ils sont connectés à l'électromètre et isolés des portes plateaux et du bâti par une céramique isolante.

Connections TA Instruments

Le montage que nous utilisons est constitué de l'électromètre précédemment décrit ainsi que d'un rhéomètre rotationnel RDAIII.

Cet ensemble, électromètre et RDAIII, a été acquis par le laboratoire PIMM afin de réaliser des mesures de rhéologie couplées aux mesures diélectriques. La société TA instrument qui a fourni le rhéomètre, a aussi programmé la communication entre le rhéomètre et l'électromètre.

Cependant l'option de mesure diélectrique n'est pas disponible pour tous les tests de rhéométrie proposés par le constructeur qui a aussi restreint l'application d'une fréquence électrique discontinue à l'échantillon. Ainsi les tests pour lesquels l'option diélectrique est disponible imposent systématiquement une déformation à l'échantillon. C'est pourquoi nous plaçons les plateaux électriquement isolés sur un autre rhéomètre, ARES, dont dispose le laboratoire, afin qu'aucune déformation ne soit appliquée aux échantillons durant les tests. Le montage est représenté sur la figure II-23.

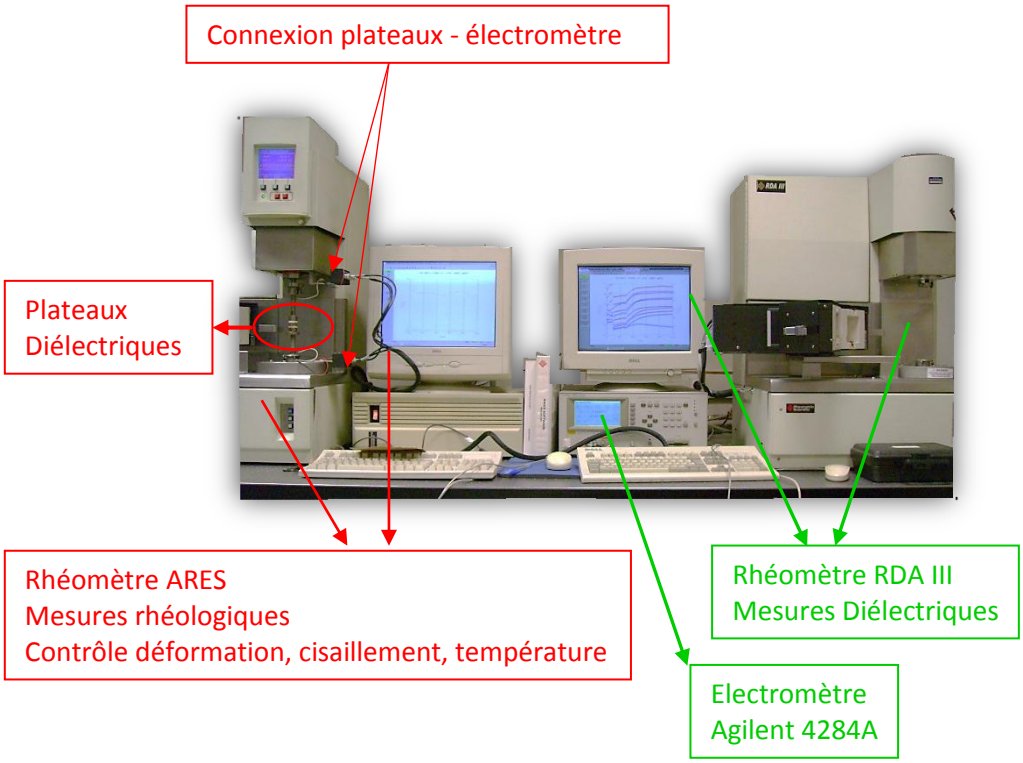



Figure II.23 : Banc de mesures rhéologiques et diélectriques couplées

Caractérisations

Ainsi, il a été possible de caractériser les pastilles pressées à l'état fondu et à l'état solide hors de toutes contraintes. Dans le cas des tests à l'état fondu, le four de l'ARES est stabilisé à la température de test. L'échantillon est ensuite placé entre les plateaux puis nous suivons l'évolution des paramètres diélectriques pendant 30 min pour plusieurs valeurs de fréquence électrique. Ces tests nous permettent d'enregistrer les propriétés diélectriques à travers l'épaisseur des pastilles pressées.

Dans le cas des tests à température ambiante, chaque surface en contact avec les électrodes est recouverte de peinture d'argent afin d'assurer une meilleure conduction. Les tests sont ensuite réalisés à plusieurs fréquences, dans la gamme autorisée, pour enregistrer un spectre en fréquence. Les tests réalisés à température ambiante sur des pastilles pressées et injectées permettent la mesure des propriétés diélectriques à travers l'épaisseur. Ces mesures rendent compte de l'état de conduction dans la direction de pressage et dans le plan perpendiculaire au plan d'injection.

D'autres mesures ont été effectuées sur des échantillons parallélépipédiques découpés parallèlement et perpendiculairement à la direction d'injection. La figure II-24 représente les zones découpées dans les échantillons injectés sur chaque presse pour réaliser les mesures décrites ci-dessus. La peinture d'argent est alors déposée sur la section de plus grande surface.

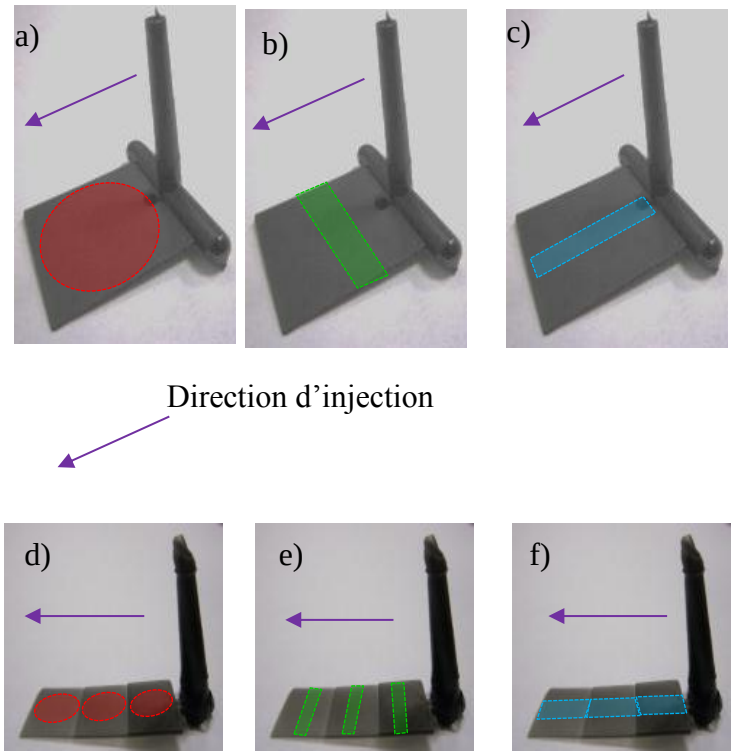



Figure II.24 : Mesure des propriétés diélectriques dans l'épaisseur a), d), dans la direction d'injection b), e) et perpendiculairement à la direction d'injection c), f)

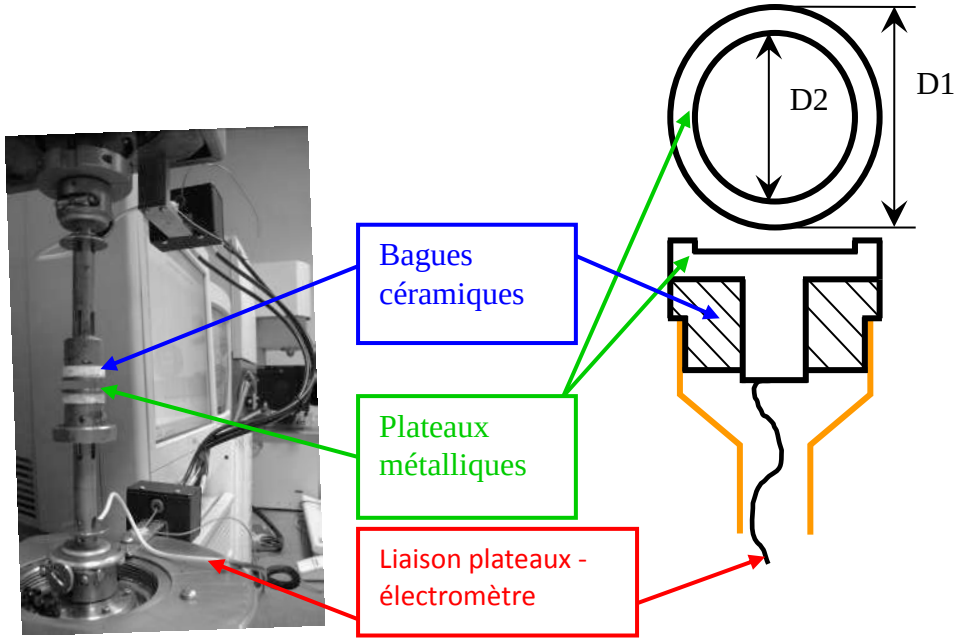
La conduite de mesures sur trois types d'échantillons donne accès aux propriétés diélectriques à l'état solide dans les trois dimensions.

### 3.3 Mesures rhéologiques et électriques couplées

Mesurer simultanément deux paramètres est une aide utile pour permettre une meilleure compréhension de l'évolution de la microstructure. C'est pourquoi nous avons souhaité coupler les mesures de rhéologie et les mesures diélectriques durant les expériences de cisaillement.

Le couplage nécessite l'utilisation des deux rhéomètres représentés sur la figure II.23. Le RDAIII sur lequel est connecté l'électromètre permettra l'enregistrement des propriétés diélectriques. En parallèle, le rhéomètre ARES, sur lequel sont montés les plateaux, impose les contraintes de température et de cisaillement à l'échantillon. Il permet l'enregistrement des propriétés mécaniques.

L'enregistrement des propriétés diélectriques nécessite l'usage d'électrodes parallèles donc d'une géométrie plan-plan des plateaux de rhéologie. L'application d'un cisaillement sur une telle géométrie engendre l'existence d'un gradient du taux de cisaillement entre le centre et le bord des plateaux. Il en résulte un comportement hétérogène dans l'écoulement. Afin de réduire ce phénomène, nous avons conçu et fait usiner des plateaux annulaires représentés sur la figure II.25.




Dénomination des 3 types de plateaux : D1-D2
D1 = 25mm = constant ; D2 = 0 – 15 – 17mm

Figure II.25 : Schéma des plateaux annulaires et dénomination

L'utilisation de nouveaux plateaux avec les plateaux fournis par TA Instrument n'entraîne pas de variation des mesures.

Les expériences réalisées sous écoulement font intervenir un cisaillement continu. Or les plateaux sont connectés à l'électromètre par des fils. Nous avons donc ajouté au plateau tournant une rallonge de moins d'un mètre. Cette longueur n'impose pas de nouvelles corrections ou calibrations de l'électromètre et les paramètres enregistrés avec ou sans rallonge ne présentent pas de différence.

## 3.4 Spectroscopie Raman

Les premières mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées au laboratoire SPMS (Structures, Propriétés et Modélisation des Solides) de l'école Centrale à Paris. Le spectromètre, de modèle LabRam Dilor, est accompagné d'un microscope Olympus BX40 utilisé avec un objectif présentant un grossissement de 50. Le faisceau laser a une longueur d'onde de 632,8 nm. L'aire analysée est de forme circulaire et présente un diamètre d'environ 1 µm. Nous avons cherché à estimer l'orientation des NTC à partir des intensités mesurées en configuration parallèle pour différents angles de rotation de l'échantillon placé sur une platine. Les résultats obtenus ont été difficiles à interpréter du fait notamment de l'incertitude de mesure due à la rotation de l'échantillon. En effet, le volume analysé doit être rigoureusement le même quel que soit l'angle de rotation pour que les intensités puissent être exploitables. Or il ne nous était pas possible d'assurer une parfaite colinéarité entre l'échantillon, l'axe de rotation de la platine tournante et le faisceau laser.

Nous avons alors cherché un moyen de calculer l'ODF en évitant toute modification de la position de l'échantillon. Dans le cas des SWNT, les équations II-17 et II-18 établies par Liu et Kumar expriment une relation de proportionnalité reliant l'intensité mesurée à un angle $\varphi$, $\langle P_{200}(cos\,\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(cos\,\theta)\rangle$ [Liu et Kumar, 2003]. Nous identifions les trois inconnues qui sont le coefficient de proportionnalité, $\langle P_{200}(cos\,\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(cos\,\theta)\rangle$ :

$$I^{VV}(\varphi) \propto \left(\cos^4\varphi - \frac{6}{7}\cos^2\varphi + \frac{3}{35}\right)\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle + \left(\frac{6}{7}\cos^2\varphi - \frac{2}{7}\right)\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle + \frac{1}{5} \qquad \text{Eq.II-17}$$

$$I^{VH}(\varphi) \propto \left(-\cos^4\varphi + \cos^2\varphi - \frac{4}{35}\right)\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle + \frac{1}{21}\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle + \frac{1}{15} \qquad \text{Eq.II-18}$$

Les équations II.17 et II.18 ont été établies en faisant l'hypothèse d'une symétrie uniaxiale du tenseur de polarisabilité Raman des SWNT du fait de leur géométrie cylindrique [Liu et Kumar, 2003]. Les exposants VV et VH représentent la polarisation des faisceaux, laser incident et diffusé lors de la mesure d'intensité.

La première configuration de polarisation notée VV implique que les polarisations des faisceaux, laser incident et diffusé, soient parallèles et colinéaire à la direction de référence de l'échantillon (DM). La configuration représentée sur la figure II.26 permet de mesurer $I^{VV}(\varphi = 0°)$.

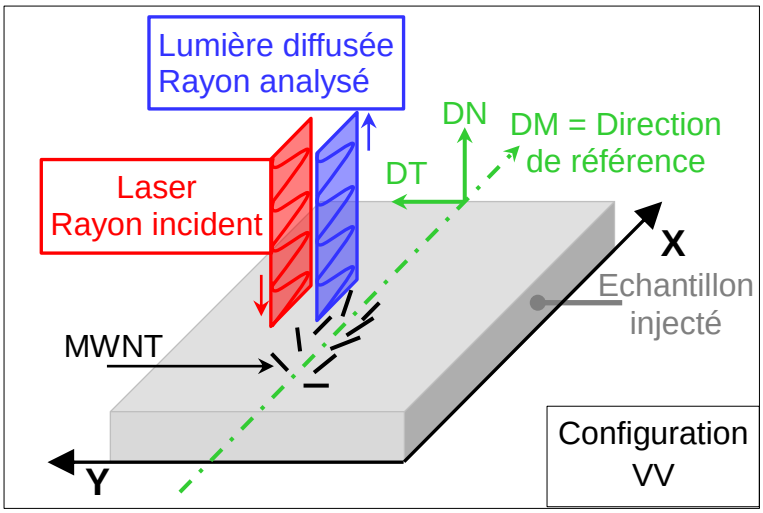



Figure II.26: Schéma d'incidence des faisceaux lors d'une analyse en spectroscopie Raman, configuration de mesure VV : polarisations des faisceaux parallèles à la direction de référence DM

Après une rotation de 90°, la polarisation des faisceaux se trouve perpendiculaire à l'axe de référence. Alors la configuration représentée sur la figure II.2 permet de mesurer $I^{VV}(\varphi = 90°)$.

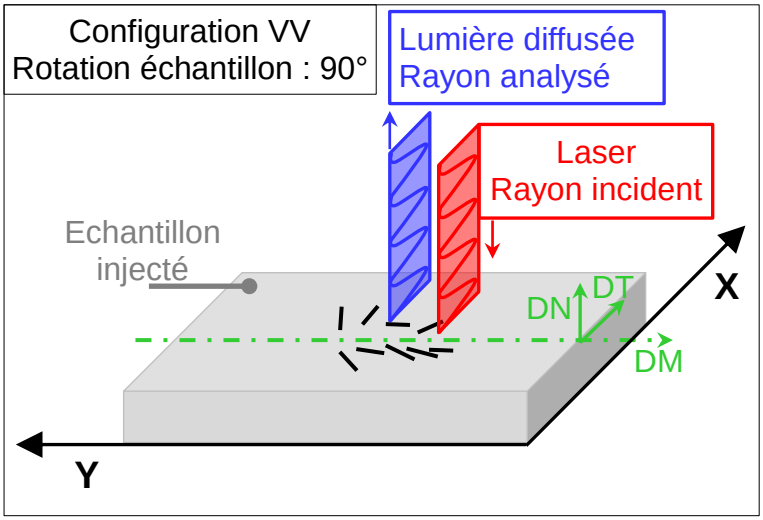



Figure II.27 : Schéma d'incidence des faisceaux laser incident et diffusé en configuration VV après rotation de 90° de l'échantillon par rapport à la direction de référence DM

La réalisation pratique d'une telle rotation nécessite une très grande précision lors de l'installation de l'échantillon ainsi que du dispositif de rotation. Il est possible de s'en affranchir en polarisant les faisceaux, laser incident et diffusé, à 90° par rapport à la direction de référence, cette nouvelle configuration de mesure nommée HH est présentée sur la figure II.28. La configuration représentée sur la figure II.2 permet de mesurer $I^{HH}(\varphi = 0°)$. Ainsi $I^{VV}(\varphi = 90°) = I^{HH}(\varphi = 0°)$ et nous permet d'établir deux relations à partir de Eq.II-17.

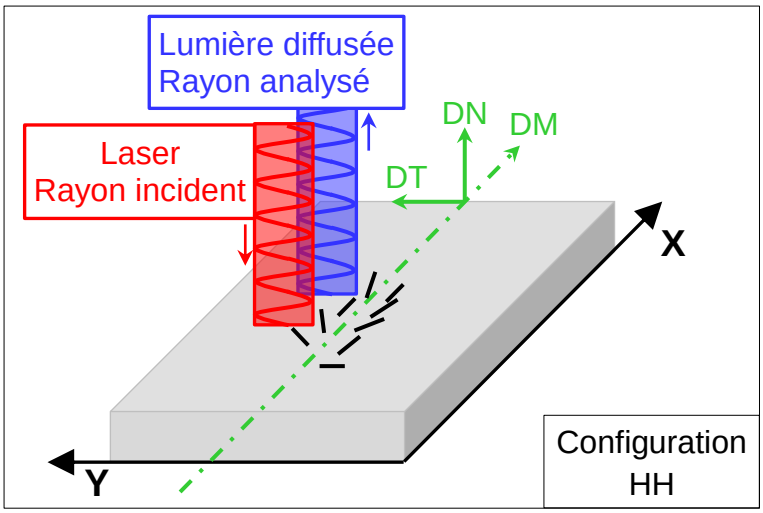



Figure II.28 : Schéma d'incidence des faisceaux, laser incident et diffusé, dans la configuration HH

Enfin en polarisant chaque faisceau inversement (figure II.29), nous imposons une configuration de polarisation perpendiculaire qui peut présenter deux formes : VH et HV. Dans le cas d'une symétrie uniaxiale, les intensités obtenues pour chacune des configurations VH et HV sont égales [Tanaka et Young, 2006].

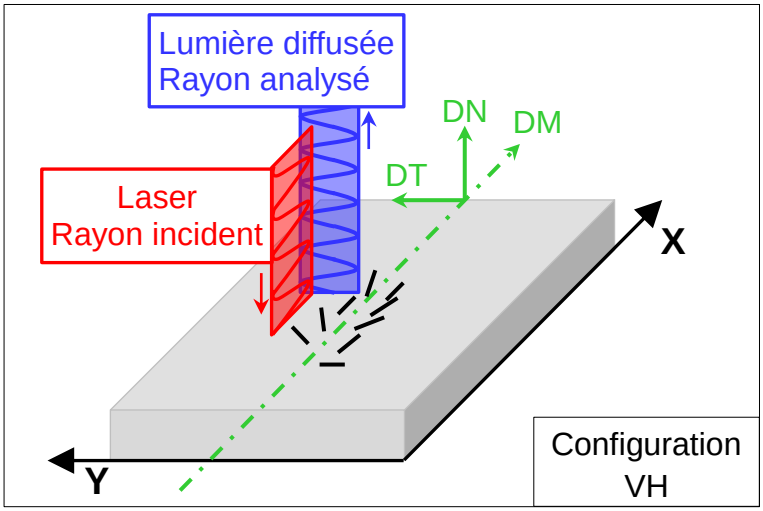



Figure II.29 : Schéma d'incidence des faisceaux, laser incident et diffusé, dans la configuration VH

Le calcul des $\langle P_{200}(cos\,\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(cos\,\theta)\rangle$ devient alors possible en mesurant $I^{VV}$, $I^{HH}$ et $I^{VH}$ qui nous permettent de résoudre à partir des équations II.17 et II.18 un système de 3 équations à 3 inconnues.

Notre étude concerne un nanocomposite PA 12 chargé de MWNT or théoriquement, ces objets présentent une symétrie cylindrique, pour simplifier nos calculs, nous faisons alors l'hypothèse que le tenseur de polarisabilité des MWNT présente une symétrie uniaxiale.

Pour simplifier puis utiliser le formalisme d'entropie maximum, nous faisons l'hypothèse de la symétrie uniaxiale de nos échantillons. Cette hypothèse est forte car nous ne connaissons pas la distribution des MWNT en microinjection mais elle nous permettra de faire une première estimation de l'orientation.

En posant ces deux hypothèses, la définition de $N(\theta)$ selon le formalisme de l'entropie maximum (équation II.19) ne dépend plus des angles $\psi$ et $\varepsilon$ et peut alors s'exprimer selon l'équation II-22 :

$$N(\theta) = A \cdot exp[-(\lambda_2 P_{200}(\cos\theta) + \lambda_4 P_{400}(\cos\theta))] \qquad \text{Eq.II-19}$$

où $P_{200}(\cos\theta) = \frac{1}{2}[3\cos^2\theta - 1]$ et $P_{400}(\cos\theta) = \frac{1}{8}[35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3]$

De nouveau nous obtenons une équation à 3 inconnues que nous remplaçons dans les 3 intégrales II-20, II-21 et II-22 définies par le formalisme de l'Entropie Maximum [van Gurp, 1995 ; Tanaka et Young, 2006] :

$$\iint_0^{2\pi}\int_0^{\pi} N(\theta)\sin\theta\, d\theta = \mathbf{1} \qquad \text{Eq.II-20}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{\pi} A \cdot exp\left[-(\frac{\lambda_2}{2}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{\lambda_4}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3))\right]\sin\theta\, d\theta = \frac{1}{4\pi^2}$$

$$\iint_0^{2\pi}\int_0^{\pi} P_{200}(\cos\theta)N(\theta)\sin\theta\, d\theta = \langle \boldsymbol{P_{200}(\cos\theta)}\rangle \qquad \text{Eq.II-21}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{\pi} \frac{A}{2}(3\cos^2\theta - 1) \cdot exp\left[-(\frac{\lambda_2}{2}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{\lambda_4}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3))\right]\sin\theta\, d\theta = \frac{\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle}{4\pi^2}$$

$$\iint_0^{2\pi}\int_0^{\pi} P_{400}(\cos\theta)N(\theta)\sin\theta\, d\theta = \langle \boldsymbol{P_{400}(\cos\theta)}\rangle \qquad \text{Eq.II-22}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^{\pi} \frac{A}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3) \cdot exp\left[-(\frac{\lambda_2}{2}(3\cos^2\theta - 1) + \frac{\lambda_4}{8}(35\langle\cos^4\theta\rangle - 30\langle\cos^2\theta\rangle + 3))\right]\sin\theta\, d\theta = \frac{\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle}{4\pi^2}$$

Afin de résoudre le système, nous imposons un vecteur initial arbitraire [A λ2 λ4] = [0,001 -2 -2] permettant de calculer par approximation la valeur numérique de chaque intégrale ci-dessus par une méthode de quadrature de Gauss-Konrod intégrée à Matlab.

Nous obtenons alors un vecteur $[\langle P_{000}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{200}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{400}(\cos\theta)\rangle]$ qui est comparé au vecteur expérimental $[\langle P_{000}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{200}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{400}(\cos\theta)\rangle]$ calculé à partir des intensités mesurées sur nos échantillons.

L'erreur entre les deux vecteurs $[\langle P_{000}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{200}(\cos\theta)\rangle\ \langle P_{400}(\cos\theta)\rangle]$ est ensuite minimisée par une méthode de dérivation disponible dans Matlab. Lorsque la minimisation atteint une valeur minimale, les valeurs du vecteur [A λ2 λ4] calculées au dernier incrément de la méthode sont alors les valeurs que nous retenons pour le calcul de l'ODF. Afin de nous assurer que la méthode et la valeur du vecteur [A λ2 λ4] sont satisfaisantes, nous avons recalculé des ODF à partir des données rencontrées dans la littérature [Liu et Kumar, 2003 ; Lagugné-Labarthet *et al*, 1999; Rousseau *et al*, 2004].

Pour mettre en œuvre cette méthode, nous avons fait appel à Gwénaël Gouadec, Maître de Conférence au LADIR (Laboratoire de Dynamique, Interactions et Réactivité) de l'Université Pierre et Marie Curie, qui nous a aidés à manipuler sur un spectromètre HR 800, fabriqué par Horiba Jobin Yvon, dont le laser Ar, Innova 90 de Coherent, permet de travailler à 4 longueurs d'onde différentes. Les spectres présentés par la suite ont été réalisés pour $\lambda$ = 514nm. L'échantillon est placé sous l'objectif d'un microscope dont le grossissement choisi est de 50. Ainsi le diamètre du faisceau est de l'ordre du micron et sa profondeur de pénétration ne devrait pas excéder quelques microns. Le volume analysé est réduit mais l'utilisation d'un grossissement de 10 entraîne trop de bruit pour que le signal soit exploitable.

Le montage disponible au LADIR, dont le schéma de montage est semblable à celui présenté figure I.15, dispose d'une demi-onde sur le chemin incident permettant de tourner la polarisation du laser selon x' ou y'. Après diffusion du faisceau laser incident sur l'échantillon (figure II.30), le faisceau diffusé est polarisé selon x' ou y' par l'analyseur. Une seconde demi-onde est placée en aval de l'analyseur, elle nous permet de tourner le faisceau polarisé avant d'être analysé. Ce dernier élément assure que le faisceau atteigne le système d'analyse toujours dans la même direction.

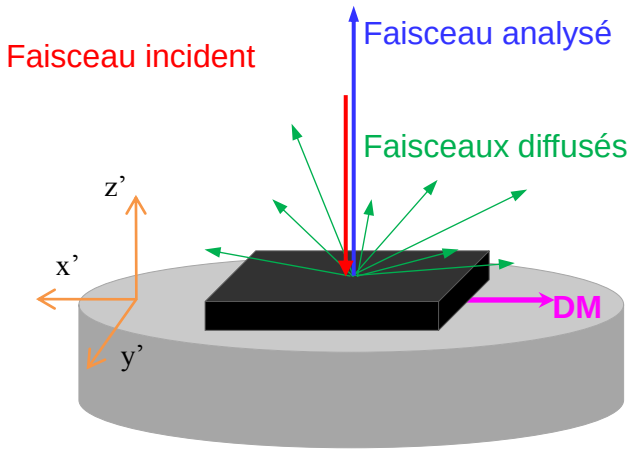



Figure II.30 : Schéma de diffusion

Ce montage nous permet ainsi d'enregistrer des intensités Raman dans 4 configurations différentes de polarisation : $I^{VV}$ ; $I^{VH}$ ; $I^{HH}$ ; $I^{HV}$. L'enregistrement de $I^{VV}$ et $I^{HH}$ en plaçant une demi-onde sur le faisceau laser incident et en polarisant le faisceau diffusé revient à mesurer $I^{VV}$ pour des positions perpendiculaires de l'échantillon, $\varphi$ = 0° et $\varphi$ = 90°. D'après Frogley *et al*, les SWNT présentent une diffusion non résonnante du fait de la symétrie du tenseur de polarisabilité Raman car les SWNT présentent une symétrie cylindrique alors $I^{VH} = I^{HV}$ [Frogley *et al*, 2002]. Nous avons tracé les spectres correspondants aux configurations de polarisation HV et VH (figure II.31), la différence est très faible voire nulle. Il semble ainsi que nous puissions admettre l'hypothèse de la symétrie uniaxiale du tenseur de polarisabilité des MWNT et que nous puissions calculer l'ODF par la méthode mise en place plus haut.

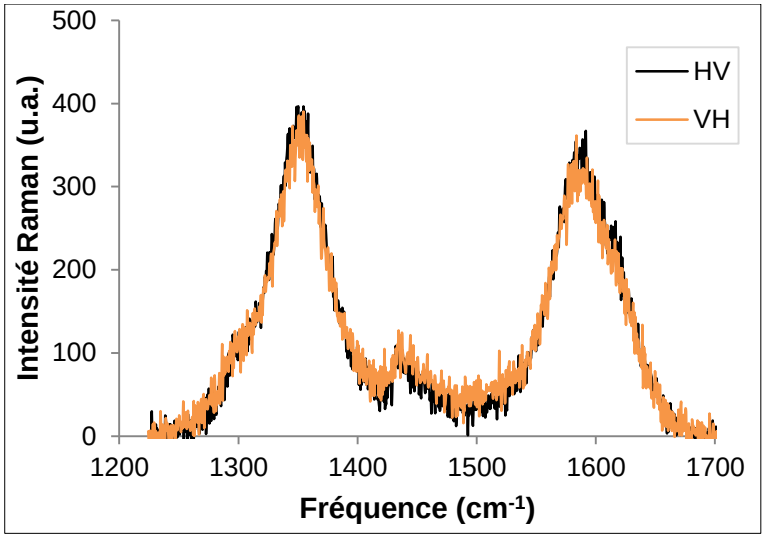



Figure II.31 : Spectres Raman du PA/2wt% analysé à cœur en configuration HV et VH

Pour l'observation, les composites ont été coupé au centre des pièces, dans la direction d'injection, à l'aide d'un microtome. La direction de coupe est représentée sur la figure II.32 pour un échantillon de différentes épaisseurs, il en va de même avec les échantillons d'épaisseur constante. Il est très important de veiller à ce que l'état de surface soit le plus plan et le plus lisse possible afin d'éviter notamment toute déviation du faisceau laser incident à l'impact.

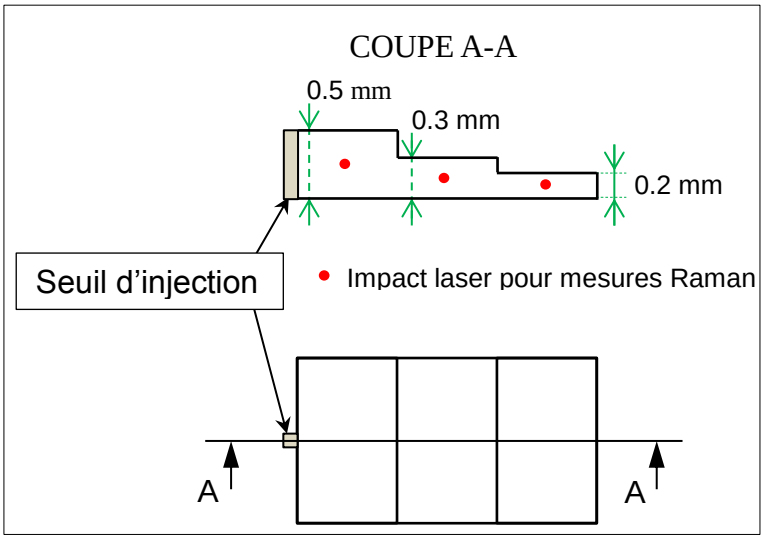



Figure II.32 : Représentation de la direction de coupe d'un échantillon

Les échantillons dont nous disposons sont noirs. Ils ont alors tendance à absorber beaucoup d'énergie du faisceau laser et risquent d'être brûlés. Nous avons donc travaillé avec une puissance de l'ordre de 500 µW, au niveau de l'échantillon pour éviter sa dégradation. La figure II.33 montre les spectres superposés du PA 12 et du PA/4wt% MWNT. L'échelle des ordonnées n'est pas renseignée car nous ne nous intéressons qu'aux pics enregistrés pour chaque matériau. Le composite contenant des MWNT affiche deux pics caractéristiques pour $\nu$ = 1350 $cm^{-1}$ et $\nu$ =1590 $cm^{-1}$, caractéristiques des NTC. La bande D à $\nu$ = 1350 $cm^{-1}$ présente une intensité supérieure à la bande G à $\nu$ = 1590 $cm^{-1}$. Les MWNT que nous utilisons présentent probablement des défauts dus à leur méthode de production par CVD [Sandler *et al*, 2004]. Le PA 12 présente des pics très proches des MWNT mais distincts. L'observation d'une possible déformation des pics MWNT est alors possible, notamment l'apparition d'un épaulement de la bande G du fait de l'existence d'un pic du PA 12 à 1635$cm^{-1}$.

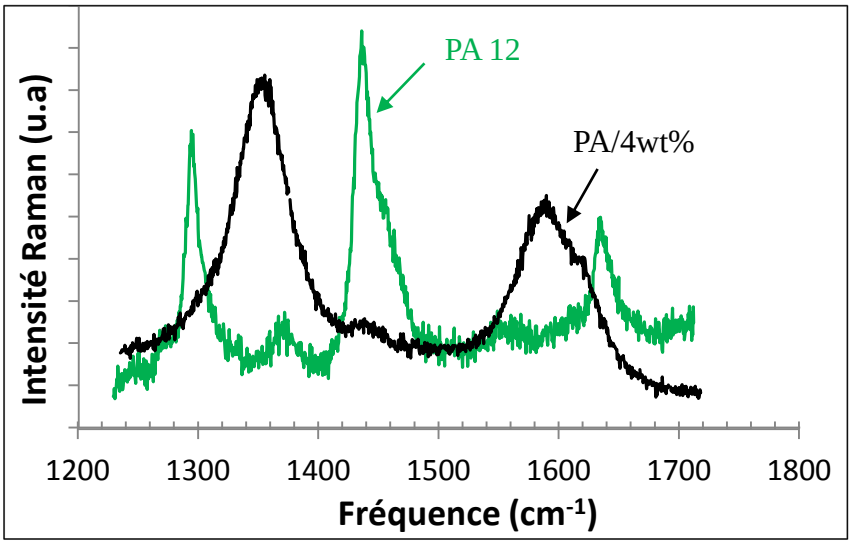



Figure II.33 : Spectres Raman du PA12 et PA/4wt% MWNT en configuration VV

Pour assurer la cohérence des analyses des spectres, nous avons vérifié que la présence des éléments amovibles, polariseur et demi-onde, ne puissent pas altérer les mesures. Ainsi, nous avons tout d'abord testé les polariseurs et demi-ondes introduits sur le chemin optique du spectromètre en mesurant la puissance du faisceau laser incident en amont de l'échantillon. Nous n'avons observé aucune variation significative quels que soient les éléments testés. De plus, nous avons analysé un polystyrène amorphe qui présente, comme attendu, des spectres identiques dans les configurations VV, HH et VH. Ce résultat indique qu'aucune perte d'intensité n'est subie sur l'ensemble du chemin optique suivi tout d'abord par le laser puis par le faisceau diffusé. Les deux vérifications révèlent qu'aucune correction des spectres obtenus sur les nanocomposites n'est nécessaire.

La figure II.34 représente les spectres d'un échantillon de PA/2wt% MWNT d'épaisseur 0,5 mm enregistrés dans la zone de cœur selon les trois configurations de polarisation. Les spectres bruts présentent des lignes de base d'intensité différentes qui sont attribuées à l'enregistrement de la fluorescence. Cependant, elles semblent toutes suivre une évolution linéaire, nous avons alors pu recaler les valeurs d'intensité en réalignant la ligne de base avec le 0 en intensité et utiliser les valeurs d'intensité recalées pour les calculs des fonctions de distribution d'orientation.

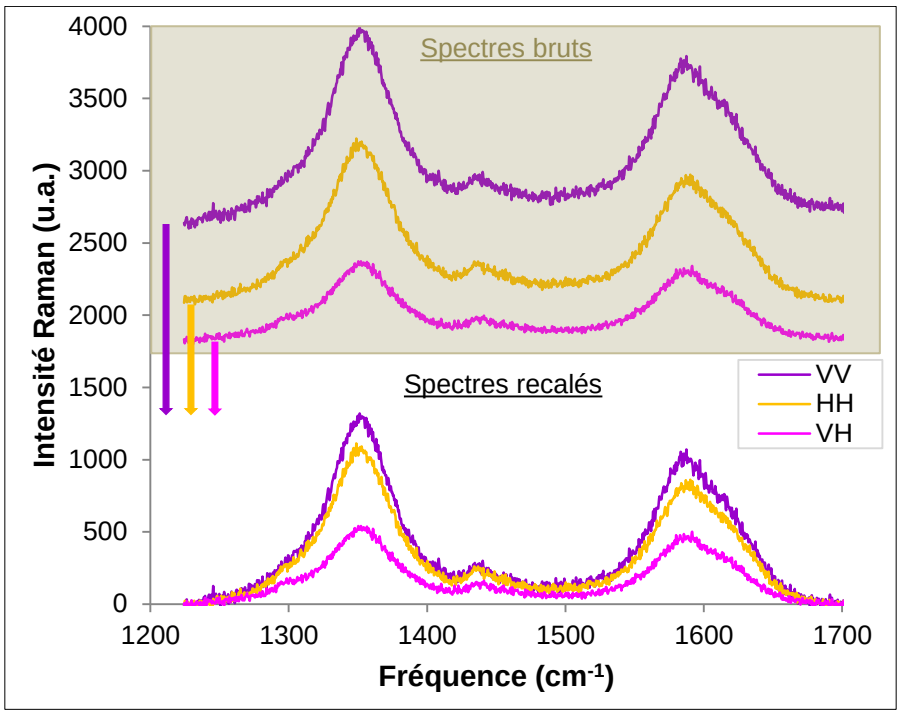



Figure II.34 : Spectres Raman bruts et recalés enregistrés pour un échantillon injecté de PA/2wt% MWNT d'épaisseur 0.5 mm au niveau du cœur de la pièce

Les différentes mesures et analyses présentées plus haut ont eu pour but de nous assurer que le montage expérimental est parfaitement capable d'apporter les données dont nous avons besoin pour les calculs d'ODF.

# Chapitre III - Influence de la microinjection sur les nanocomposites PA 12/MWNT

Nous nous intéressons aux nanocomposites PA 12/MWNT et à leur mise en forme par injection en faibles épaisseurs, d'où la dénomination microinjection. L'objectif de l'étude consiste à caractériser les propriétés électriques des nanocomposites mis en forme sous écoulement, avec une application à la microinjection.

Dans un premier temps, les nanocomposites, extrudés et compressés à chaud, ont été testés à l'état fondu en rhéométrie dynamique mais aussi par spectroscopie diélectrique pour caractériser $\varepsilon^*$ et $\sigma^*$. Nous présentons aussi leur comportement électrique à l'état solide qui servira de point de comparaison avec les propriétés finales des pièces injectées.

Dans un deuxième temps, nous avons réalisé des mesures couplées des propriétés rhéologiques et électriques sous écoulement. En effet, pendant leur transformation, des contraintes mécaniques, issues de leur mise mouvement, et des contraintes thermiques sont appliquées aux nanocomposites et conditionnent les propriétés des pièces finales. Puis les propriétés électriques ont été mesurées pendant le refroidissement des nanocomposites. Les contraintes développées pendant le procédé d'injection sont particulièrement sévères aussi bien d'un point de vue mécanique que thermique or les moyens expérimentaux dont nous disposons ne permettent pas d'imposer des conditions proches du réel. Cependant, les comportements et tendances que nous enregistrons sous contraintes pour les nanocomposites sont un point de départ intéressant à la compréhension de l'arrangement des MWNT induit par le procédé.

Dans un troisième temps, l'analyse est complétée par des essais réalisés à l'état solide sur les pièces injectées. Celles-ci sont tout d'abord testées par spectroscopie Raman qui nous permet de déterminer l'orientation des MWNT de façon qualitative et quantitative. Nous avons ensuite caractérisé les comportements électriques des pièces injectées dans les 3 directions de l'espace. Ces comportements et les résultats de spectroscopie Raman, nous permettent d'améliorer notre compréhension de leur microstructure. Les nanocomposites ont également été testés lors d'un essai de recuit afin d'apprécier l'évolution des propriétés électriques lors d'une augmentation de température.

## 1. Caractérisation des nanocomposites PA 12/MWNT

Les nanocomposites de teneurs 0,67 ; 1,33 ; 2 et 4wt% MWNT ont été formulés par extrusion bi-vis du PA 12 et du mélange maître chargé à 20wt% MWNT. Les granulés ainsi obtenus ont ensuite été compressés à chaud sous forme de pastilles de 25 mm de diamètre et d'épaisseur 1 mm ou 0,5 mm. Cette forme d'échantillons a été sélectionnée pour faciliter leur mise en place entre les plateaux de rhéologie lors des essais en température et à l'état solide.

## 1.1 Propriétés rhéologiques des nanocomposites à l'état fondu

Les tests rhéologiques ont été réalisés à l'aide du rhéomètre rotationnel à déformation imposée. Les échantillons préalablement pressés sont placés entre des plateaux à géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre. Le comportement rhéologique des composites est caractérisé par balayage en pulsation $\omega$, pour des déformations comprises dans le domaine viscoélastique linéaire, défini au §II.3.1, et qui varient pour chaque composite. Nous avons testé les composites formulés par extrusion ainsi que le mélange maître. Les figures III.1.a et b. représentent les évolutions du module de conservation G' et du module de perte G'' pour le PA 12 et ses nanocomposites.

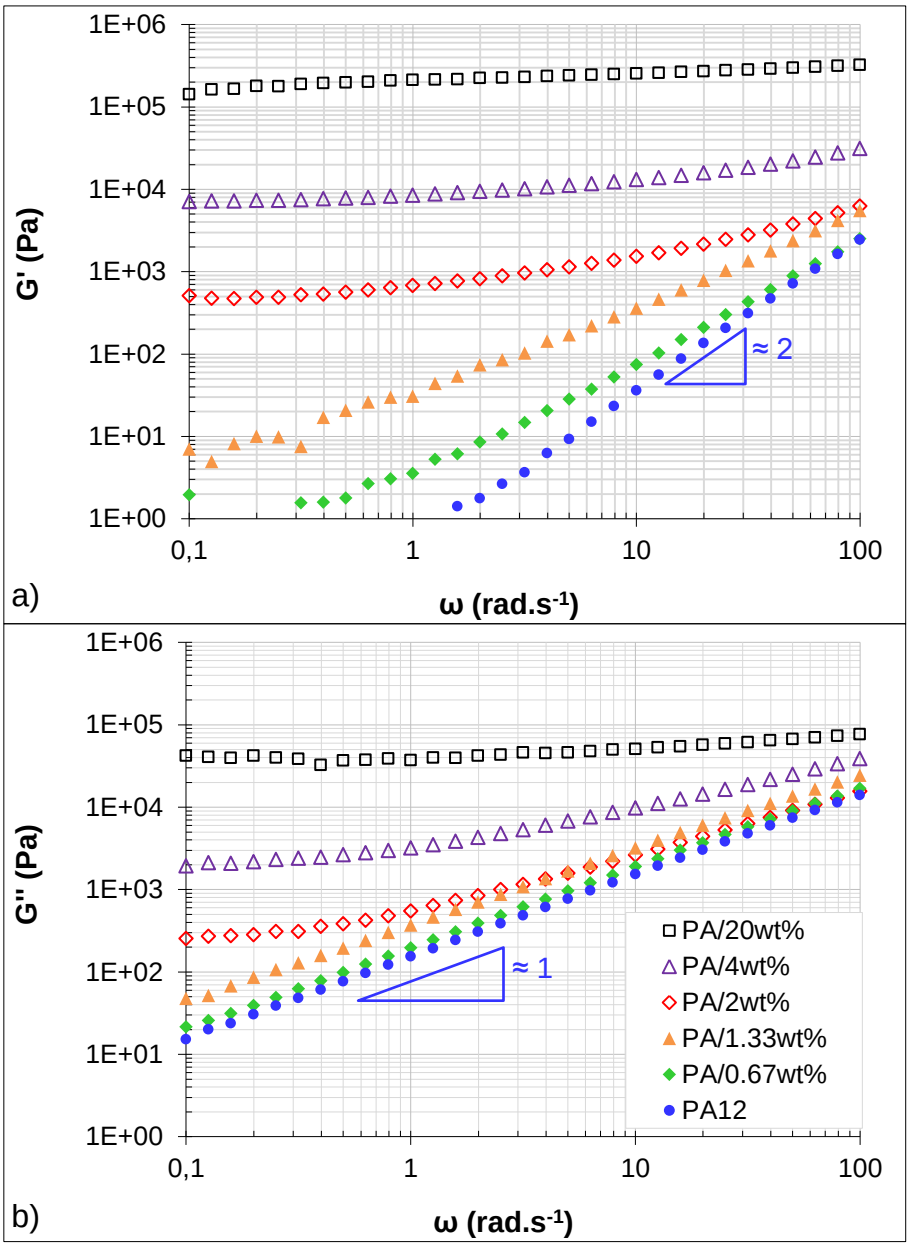



Figure III.1 : Evolutions du module de conservation G', a), et du module de perte G'', b), en fonction de la pulsation $\omega$ mesurées à T = 220 °C

Dans la gamme de pulsations testées, les modules de conservation G' et de perte G'', mesurés pour le PA 12, évoluent respectivement selon des lois puissance d'exposants proches 2 et 1 qui sont caractéristiques du comportement terminal d'un fluide visqueux d'après le modèle de Maxwell.

Les nanocomposites PA/0,67wt% et PA/1,33wt% présentent chacun un G'' supérieur à G', un comportement proche de celui du PA 12.Une évolution similaire des modules est observée aux basses pulsations suivie d'une inversion de la prédominance de G'' à $\omega$ = 2 rad.s$^{-1}$ et 30 rad.s$^{-1}$ pour les nanocomposites chargés respectivement à 2wt% et 4wt%. Au contraire, le mélange maître contenant un fort taux de MWNT, 20wt%, présente un G' supérieur de plusieurs décades à celui de la matrice et supérieur à G'' sur toute la gamme de pulsations testée. De plus, son module de conservation est quasiment indépendant de $\omega$, avec un exposant de 0,1. Le mélange maître présente un comportement proche de celui d'un gel élastique, caractéristique de la présence d'un réseau microstructural physique.

Même si nous ne pouvons pas déterminer directement la microstructure induisant ce comportement élastique, nous pouvons subodorer qu'à partir d'une certaine concentration, les MWNT forment un réseau physique qui pourrait prendre la forme d'un ensemble de MWNT dispersés dans la matrice et entrant en contact les uns les autres ou bien d'une structure agrégée parcourant le composite de part en part. Le seuil de percolation physique qui marque la transition d'un comportement de fluide viscoélastique à celui d'un gel viscoélastique se situe entre le PA/1,33wt% et le PA/2wt%, pour la température testée.

La figure III.2 montre l'influence des MWNT sur la partie réelle de la viscosité dynamique $\eta'$, nous avons choisi de montrer cette grandeur, directement liée à la viscosité, plutôt que la grandeur complexe $\eta^*$ qui fait aussi intervenir une composante élastique. Nous retrouvons la même hiérarchie des courbes que sur la figure III.1.

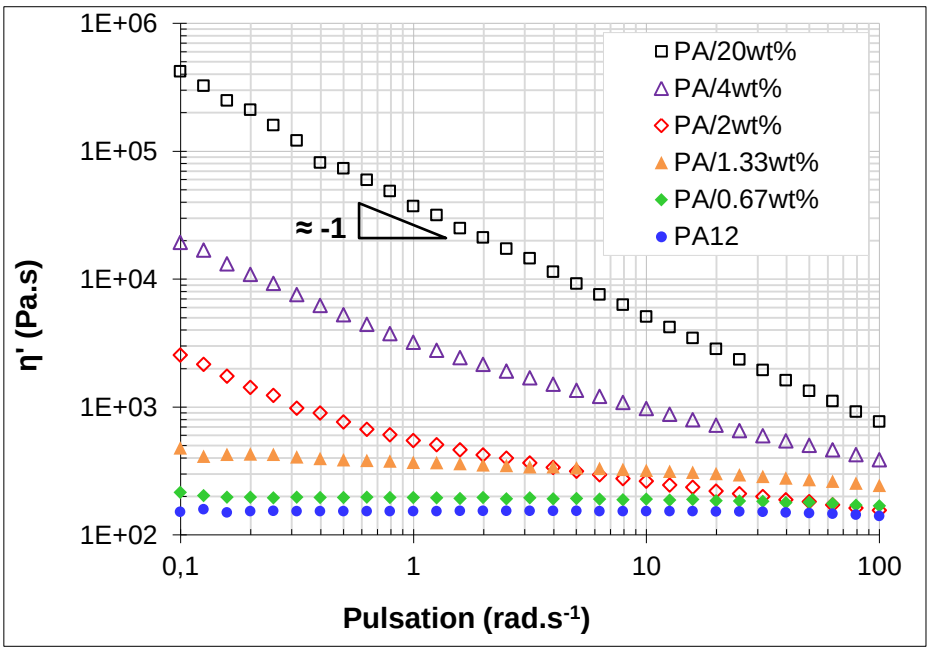



Figure III.2 : Mesure de $\eta'$ par balayage en $\omega$ pour T = 220°C

De la même manière que nous observions différentes évolutions de G' et G'', les nanocomposites présentent deux allures distinctes sur la figure III.2. Les composites PA/0.67wt% et PA/1.33wt% à l'instar du PA 12 sont caractérisés par un comportement newtonien mais présentent une viscosité plus élevée du fait de l'addition des MWNT. En effet, la présence des MWNT dans la matrice tend à restreindre la relaxation des chaînes longues, ainsi la viscosité augmente particulièrement aux faibles pulsations. Pour les teneurs supérieures à 1,33wt%, la forme des courbes change suggérant ainsi la percolation du système.

Les variations de G', $\eta'$ et de l'angle de phase $\delta$ enregistrées pour une pulsation de 1 rad.s$^{-1}$ sont représentées sur la figure III.3.a et b. Les essais de rhéométrie dynamique sont réalisés à déformation imposée. En réponse le matériau oppose une résistance quantifiée en mesurant la contrainte et son déphasage, $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$. $\delta$ est compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, valeurs correspondantes respectivement à un comportement élastique et visqueux. Les variations observées offrent une bonne visualisation de la transition liquide-gel qui s'opère par addition des MWNT dans le PA 12.

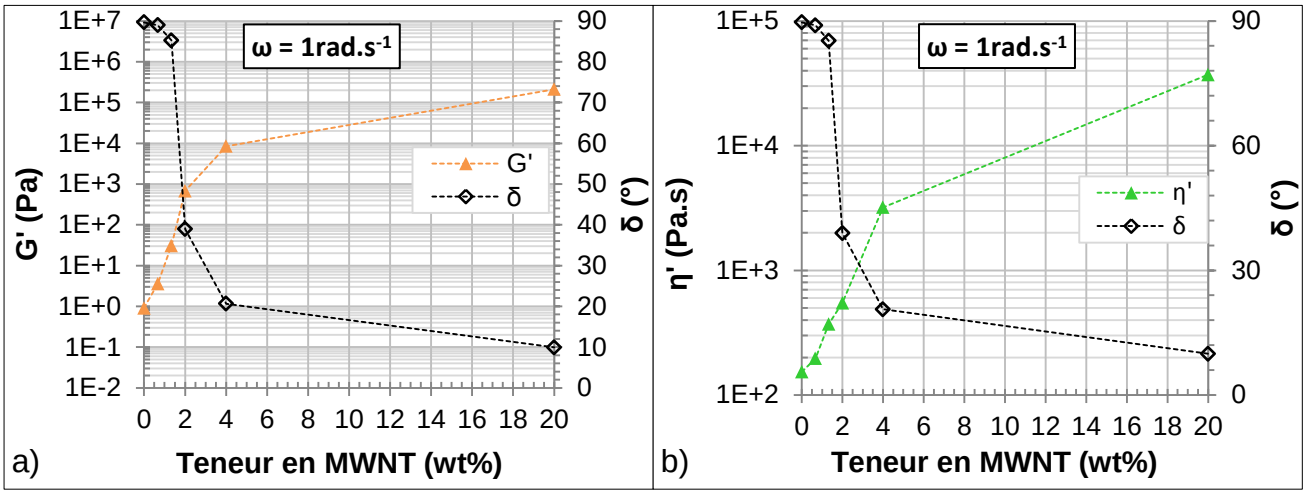



Figure III.3 : Evolution de G' et $\delta$ en a) et de $\eta'$ et $\delta$ en b) en fonction de la teneur en MWNT

Les valeurs de $\delta$ indiquent que, pour $\omega$ = 1 rad.s$^{-1}$, le PA 12, le PA/0,67wt% et PA/1,33wt% ont un comportement à dominante visqueuse alors que le PA/2wt%, le PA/4wt% et le mélange maître présentent des comportements semblables à un solide élastique. L'analyse des propriétés rhéologiques des nanocomposites à l'état fondu indique un renforcement de la matrice pour une teneur en MWNT comprise entre 1wt% et 2wt%.

## 1.2 Propriétés électriques et diélectriques des nanocomposites hors écoulement

En regard des mesures de rhéométrie, nous avons, tout d'abord, caractérisé les propriétés électriques des nanocomposites à l'état fondu. En effet, la formation d'un réseau entre les MWNT, entités électriquement conductrices, modifie les propriétés électriques de la matrice isolante. Enfin, nous nous sommes intéressés au comportement électrique à l'état solide des nanocomposites, extrudés et compressés que nous considérons quasiment isotropes.

### 1.2.1 Propriétés des nanocomposites à l'état fondu

Les échantillons, d'épaisseurs 0.5 ou 1 mm, sont placés entre des plateaux de géométrie plan-plan électriquement isolés montés sur le rhéomètre connecté à l'électromètre (§ II.3.2). Les séquences d'essais programmées permettent l'enregistrement de spectres pour des fréquences électriques discrètes entre 20 Hz et $10^6$ Hz. Les spectres des grandeurs électriques et diélectriques sont enregistrés après que l'échantillon soit resté 1200 s à 220 °C hors écoulement (afin de laisser la structure des nanocomposites se stabiliser) et avant dégradation.

Le comportement électrique du matériau est défini par sa conductivité $\sigma^*$, aptitude à transporter des charges électriques, et sa permittivité $\varepsilon^*$ qui exprime son état de polarisation. Les figures III.4 et III.5 représentent les spectres de conductivité et de permittivité relative. Dans le cas du PA/4wt% MWNT, il manque un point de mesure pour f = $10^6$ Hz. Le PA/4wt% MWNT est fortement chargé en MWNT et nous montrerons par la suite qu'il présente un comportement conducteur. Ainsi, soumis à une grande fréquence électrique, ce nanocomposite présente une conductivité qui dépasse la limite haute en courant de l'électromètre. La conductivité réelle $\sigma'$ du PA12 affiche une valeur de $10^{-4}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$, très supérieure aux valeurs attendues pour les polymères à l'état solide, généralement inférieures à $10^{-12}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ (Figure I.10). Nous remarquons que le PA 12 et le PA/0,67wt% MWNT présentent pratiquement la même valeur de conductivité, ce qui montre que la quantité de 0,67wt% MWNT n'est pas suffisante pour former un réseau percolant.

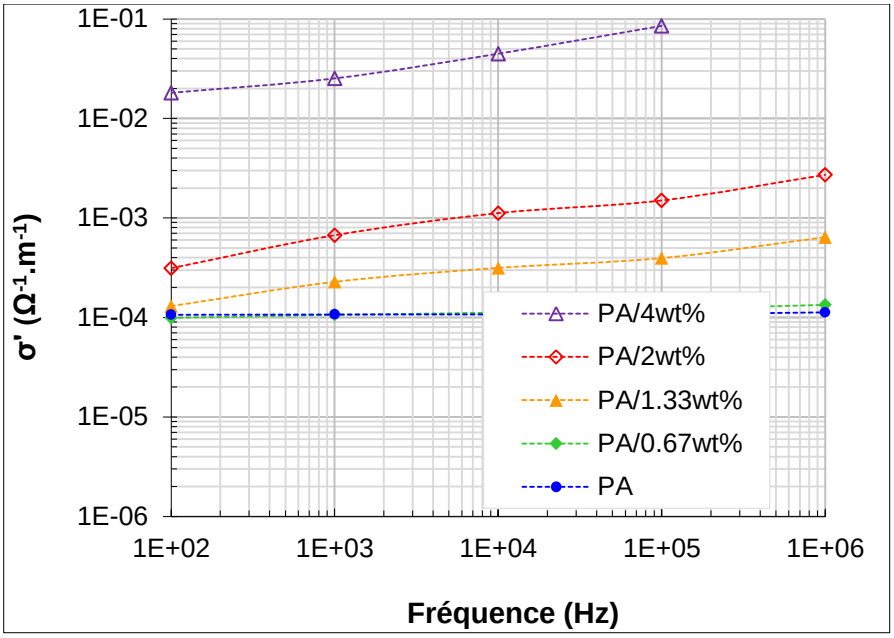



Figure III.4 : Spectre de la conductivité réelle $\sigma'$ à T = 220 °C, hors écoulement

L'addition de MWNT à partir de 1,33wt% augmente significativement la conductivité et indique l'apparition de chemins de percolation entre les électrodes Cette observation est en accord avec le spectre de $\varepsilon''$ (figure III.5.b) sur lequel chaque nanocomposite testé évolue selon une loi puissance. La chute des valeurs de $\varepsilon''$ avec la fréquence est vraisemblablement due à l'agitation thermique et la perte de polarisation par effet Joule.

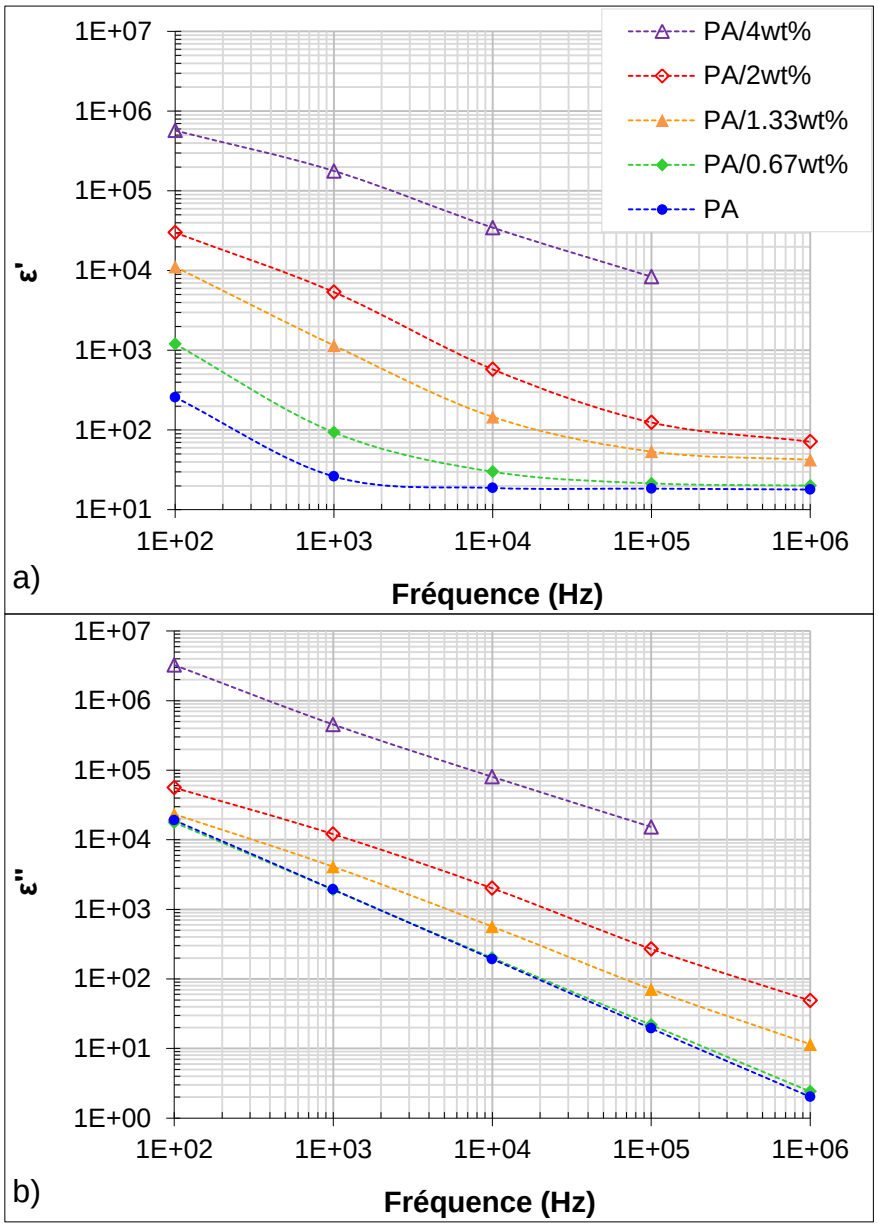



Figure III.5 : Spectres de la partie réelle a) et de la partie imaginaire b) de la permittivité relative mesurée à T = 220 °C, hors écoulement

La partie réelle de la permittivité relative $\varepsilon'$ représente la capacité du matériau à accumuler des charges par polarisation. Contrairement à la conductivité, le spectre de $\varepsilon'$ (figure III.5.a) affiche une diminution avec la fréquence. L'augmentation de la fréquence réduit les possibilités d'orientation suivant le champ électrique de l'environnement électronique des groupements des chaînes polymères qui se traduit par une réduction de la polarisation [Dubois, 1998]. Cependant, l'addition de MWNT, qui permet la formation des chemins de percolation et une meilleure conductivité, favorise aussi une augmentation de $\varepsilon'$. Ainsi les MWNT ne s'opposent pas à l'accumulation des charges, en effet, la présence de nombreuses interfaces MWNT/MWNT et PA 12/MWNT provoque aux faibles fréquences l'élévation de la polarisation interfaciale [Fuse *et al*, 2009 ; Mohanraj *et al*, 2006 ; Alig *et al*, 2006].

La décroissance simultanée des valeurs de $\varepsilon'$ et $\varepsilon''$ pour l'ensemble des matériaux testés indique que la polarisation interfaciale est le mécanisme capacitif dominant [Mohanraj *et al*, 2006].

L'état de conduction électronique des nanocomposites à l'état fondu résulte donc fondamentalement de deux contributions :

- le courant transmis le long des chemins de percolation formés par les MWNT
- la conduction due aux polarisations développées entre les composants des nanocomposites, avec une contribution de la matrice.

Nous nous sommes intéressés par la suite au comportement électrique des nanocomposites dans le temps (figure III.6) pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz. Cette fréquence, en milieu de gamme, assure qu'il ne manque pas de points dû à la saturation de l'appareil comme c'est le cas du PA/4wt% pour f = $10^6$ Hz (figures III.4 et 5). Les essais sont toujours réalisés en statique (hors écoulement) et à 220 °C.

Les variations de mesure peuvent dépasser une décade, selon les échantillons testés. Les barres d'erreur n'ont volontairement pas été ajoutées par souci de lisibilité. Cette variabilité a été enregistrée uniquement pour PA/1,33wt% et PA/2wt% et montre que l'arrangement des MWNT est peu reproductible d'un échantillon à l'autre pour ces concentrations. En effet, autour du seuil de percolation seuls quelques chemins de percolation sont à l'origine de l'accroissement de conductivité d'où la sensibilité toute particulière dans cette gamme de teneur à divers arrangements des MWNT d'un échantillon à un autre. Le PA/0,67wt% se comporte comme le PA 12 et présente des valeurs de $\sigma'$ et $\varepsilon'$ constantes durant 30 min alors que pour des teneurs plus importantes, les propriétés électriques et diélectriques évoluent dans cette échelle de temps.

L'évolution croissante de $\sigma'$ et $\varepsilon'$ indique une augmentation des chemins de percolation attribuée au rapprochement ou à l'agrégation des MWNT sous l'influence des forces de van der Waals mais aussi de l'agitation brownienne. Ainsi, une réorganisation du réseau percolant s'effectue après la fusion des lamelles cristallines du PA12. Pour le PA12/1,33wt% et pour le PA12/2wt%, l'évolution de $\sigma'$ et $\varepsilon'$ peut dépasser une décade, selon les échantillons testés. Cependant, l'effet global conduit à une augmentation de la conductivité (figure III.6.a) au cours du temps. Par ailleurs l'augmentation simultanée de la permittivité (figure III.6.b) démontre indirectement la création de nouvelles interfaces entre MWNT. Cet effet est inexistant pour le PA/0,67wt% pour lequel aucun chemin de percolation n'existe. De même, il est très faible pour le PA/4wt% dont la conductivité est portée par suffisamment de chemins de percolation et les conséquences du gain ou de la perte de nouveaux MWNT dans l'amas de percolation ne se ressentent particulièrement pas pour les propriétés électriques.

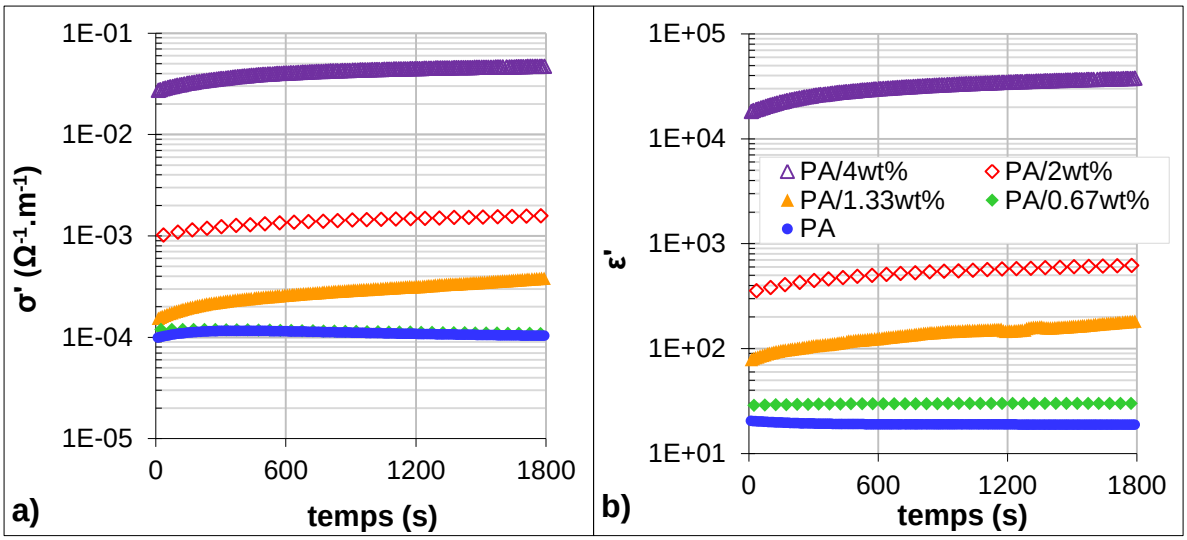



Figure III.6 : Evolution de la conductivité, a), et de la permittivité relative, b), mesurées pour f = $10^4$ Hz à T = 220 °C, en absence d'écoulement

Les figures III.7.a et b représentent respectivement la variation des propriétés électriques et diélectriques mesurées à l'état fondu en fonction de la teneur en MWNT pour une fréquence de $10^4$ Hz, extraites des figures III.4 et 5.a. La zone de percolation est identifiée entre 1 et 2 wt% autour du premier point dont $\sigma'$ augmente.

Le rapport $\frac{\varepsilon'}{\varepsilon''}$ (figures III.7.a et b) représente le facteur de qualité, $\tan\theta$. La valeur de l'angle de phase $\theta$ est maximale, et vaut 90°, pour un système à caractère isolant et est minimale, à 0°, pour les échantillons conducteurs. A 220 °C, nous observons un angle $\theta$ très proche de 0° dans le cas du PA 12 alors qu'il atteint jusqu'à 20° lorsque la teneur en MWNT augmente. Les échantillons sont testés à l'état fondu ce qui implique une grande mobilité des chaînes donc une conduction amplifiée, due aux polarisations. C'est ainsi que nous enregistrons des valeurs élevées de la permittivité relative $\varepsilon'$ mais aussi de la conductivité $\sigma'$. Intuitivement, l'addition de MWNT devrait maintenir la valeur de $\theta$ à 0°, par la formation de chemins de percolation et l'apparition d'interfaces. Or il semblerait que la restriction des mouvements de chaînes polymères soit plus pénalisante. Ainsi la faible augmentation de $\theta$ pour les nanocomposites les plus chargés nous fait supposer qu'à l'état fondu la polarisation dipolaire contribue majoritairement au comportement électrique des nanocomposites.

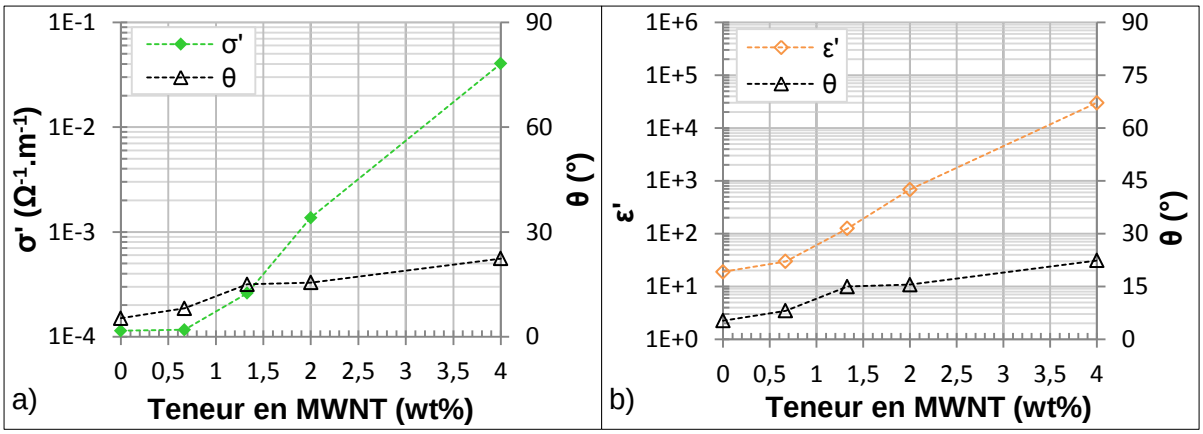



Figure III.7 : Evolution à 220 °C en fonction de la teneur en MWNT, de la conductivité $\sigma'$ et de l'angle de phase $\theta$ a) ainsi que de la permittivité relative $\varepsilon'$ et de l'angle de phase $\theta$ b) pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz et hors de toute déformation

### 1.2.2 Propriétés des nanocomposites à l'état solide

La surface circulaire des pastilles mises en forme par compression à chaud est recouverte de peinture d'argent afin d'assurer un contact optimal lorsqu'elles sont placées, et légèrement pressées, entre les plateaux de rhéologie électriquement isolés. Les échantillons ainsi préparés sont testés à 23 °C, température ambiante standard, pour des fréquences électriques discrètes de 20 Hz à $10^6$ Hz, les spectres de $\sigma'$ et $\varepsilon'$ sont présentés sur les figures III.8 et III.9.

De nombreux échantillons ont été réalisés et les valeurs enregistrées présentent une forte variabilité, particulièrement pour le PA/1,33wt% et le PA/2wt%, que nous avons représentée sous forme de barres d'erreur. Leurs extrémités correspondent aux maxima et minima de l'ensemble des mesures de conductivité et de permittivité relative réalisées. Pour chaque nanocomposite, les points placés sur les graphiques (figure III.8 et III.9) sont issus d'une seule mesure. En effet, la représentation de points moyens aurait entraîné une représentation faussée des comportements des nanocomposites car dans le cas du PA/1,33wt% et du PA/2wt% le plateau qui apparaît aux faibles fréquences n'aurait pas pu être visualisé.

Les comportements électriques enregistrés sont tout à fait différents de ceux observés à l'état fondu. En effet, les valeurs de conductivité mesurées sont plus faibles, particulièrement pour le PA 12 et le PA/0,67wt%, elles évoluent selon une loi puissance, comportement caractéristique des isolants [Pötschke *et al*, 2003]. Le PA 12 ne contribue donc plus à la conductivité des composites et aucun chemin de percolation ne se manifeste dans le PA/0,67wt%, il en est de même à l'état fondu.

Pour les teneurs supérieures en MWNT, deux comportements se distinguent. D'un côté, le PA/4wt% affiche un caractère conducteur du fait de sa conductivité constante sur toute la gamme de fréquence. La valeur de conductivité, de 0,03 $\Omega^{-1}.m^{-1}$, atteinte par ce composite se situe dans la limite haute de détection de l'électromètre ce qui explique l'absence de points expérimentaux aux faibles fréquences.

Par ailleurs, les matériaux manifestant un comportement isolant ou bien conducteur présentent une bonne reproductibilité des mesures comme en témoignent les faibles barres d'erreur sur la figure III.8.

Nous observons pour les spectres du PA/1,33 wt% et du PA/2 wt% un comportement intermédiaire entre celui du PA 12 et du PA/4wt% MWNT. Aux faibles fréquences, leur conductivité est constante et se comporte plutôt comme un conducteur puis à partir d'une fréquence critique, elle suit une évolution selon une loi puissance qui rappelle le comportement d'un isolant. Dans le cas du PA/2wt%, la fréquence critique est considérée constante, autour de $10^4$ Hz. Dans le cas du PA/1,33wt%, sa valeur est variable et inférieure à $10^4$ Hz et elle est inexistante pour quelques échantillons de faible conductivité qui ont un comportement exclusivement isolant. Ainsi nous identifions pour les nanocomposites à teneur supérieure à 0,67wt% une transition d'un comportement d'isolant vers un comportement conducteur.

La variabilité des données, observée à 23 °C mais aussi à 220 °C (figures III.6.a et b), suppose que l'arrangement des MWNT des nanocomposites, extrudés à partir du mélange maître puis mis en forme par compression à chaud, n'est pas reproductible et peut altérer sévèrement les propriétés des composites proches du seuil de percolation.

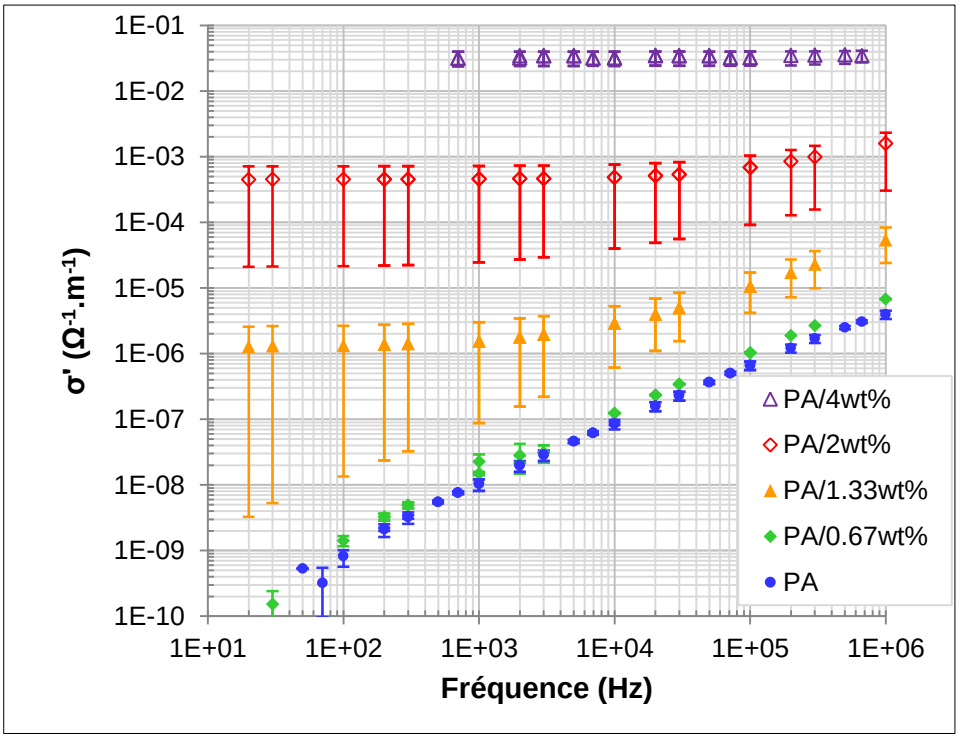



Figure III.8 : Spectre de conductivité mesurée à 23 °C pour le PA 12 et les nanocomposites chargés à 0.67, 1.33, 2 et 4wt%

La comparaison des propriétés électriques de divers systèmes désordonnés constitués de charges conductrices dispersées dans une matrice diélectrique révèle des évolutions similaires dans le domaine fréquentiel. Cette évolution commune est attribuée à leur microstructure hétérogène et prend le nom de « réponse diélectrique universelle » [Bowen et Almond, 2006 ; Dyre et Schrøder, 2000]. A faible fréquence, la conductivité est indépendante de la fréquence et correspond à $\sigma_{DC}$. A haute fréquence, la conductivité augmente et peut être décrite selon une loi puissance : $\sigma'(\omega) \propto \omega^n$, où $\omega = 2\pi f$ représente la fréquence angulaire du champ électrique appliqué et $n$ est compris entre 0,6 et 1. Au contraire, la permittivité décroît selon une loi puissance quand la fréquence augmente : $\varepsilon' \propto \omega^{n-1}$ [Bunde et Dieterich, 2000 ; Stauffer et Aharony, 1985 ; Kirkpatrick, 1973 ; Jonscher, 1981 ; Bowen et Almond, 2006].

Le spectre de permittivité relative (figure III.9) affiche des courbes dont les allures sont proches de celles enregistrées à l'état fondu. A l'état solide, les mouvements de macromolécules sont extrêmement réduits d'où une diminution d'une décade des valeurs de $\varepsilon'$ pour le PA 12 et PA/0,67wt% qui présentent aussi une évolution quasiment constante dans la gamme de fréquences testées. Les autres nanocomposites voient $\varepsilon'$ diminuer de 2 à 3 décades. Enfin le PA/4wt% présente des barres d'erreur significatives du fait de sa haute conductivité, proche de la limite de détection de l'appareil.

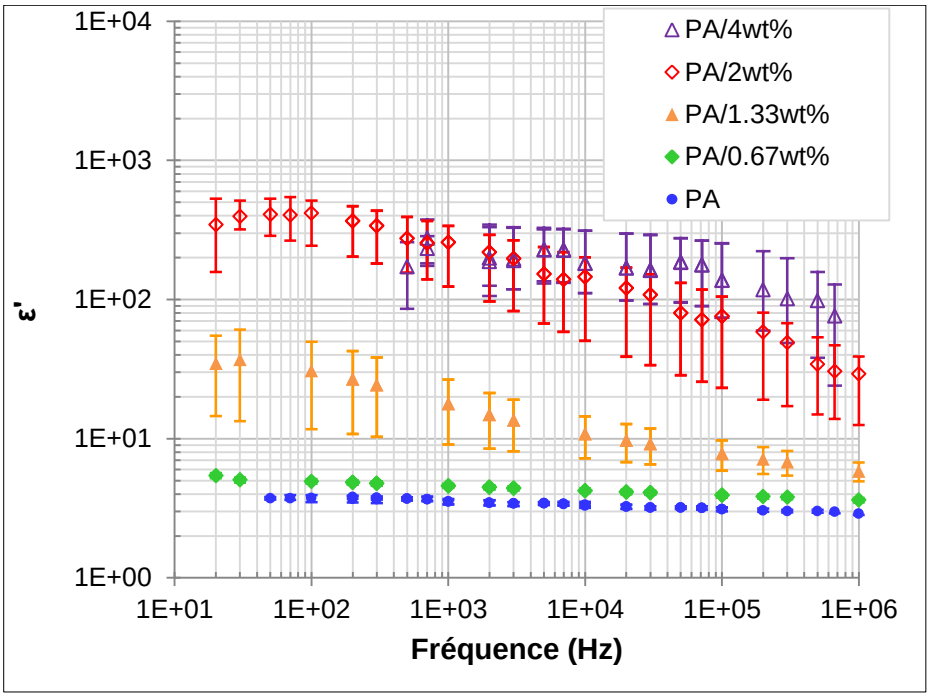



Figure III.9 : Spectre de la permittivité mesurée à 23 °C pour le PA 12 et les nanocomposites chargés à 0,67 ; 1,33 ; 2 et 4wt%

Nous avons réalisé des courbes de percolation (figure III.10) à partir des valeurs de $\sigma'$ et $\varepsilon'$ enregistrées pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz, valeur inférieure à la fréquence de transition d'un comportement conducteur à celui d'un isolant et qui assure une bonne détection dans tous les cas. L'évolution de l'angle de phase $\theta$, rapport des parties réelles et imaginaires de la permittivité, est aussi représentée. De la même manière que pour les résultats de rhéologie, l'angle de perte des essais diélectriques permet de distinguer le seuil de percolation pour une teneur en MWNT comprise entre 1 et 2wt%.

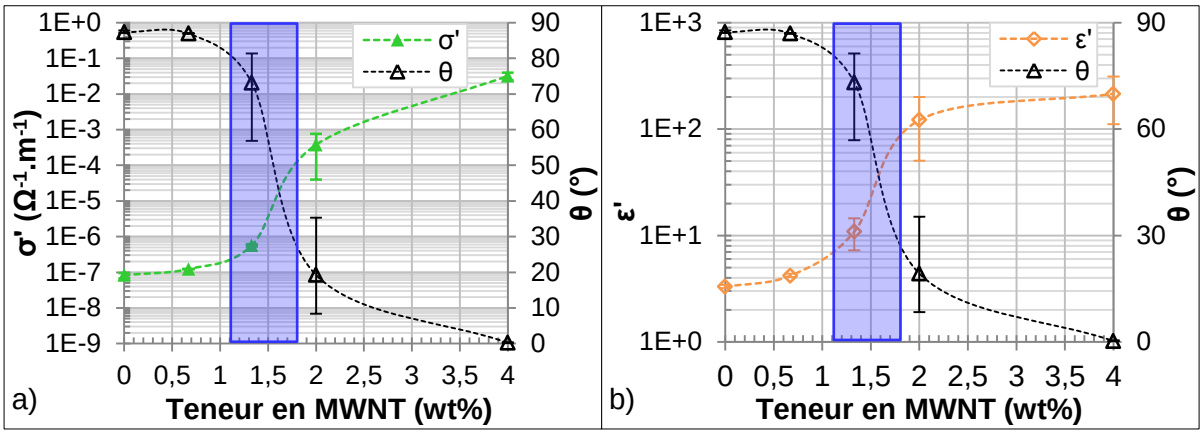



Figure III.10 : Evolution à 23 °C en fonction de la teneur en MWNT, de la conductivité $\sigma'$ et de l'angle de phase $\theta$ a) ainsi que de la permittivité relative $\varepsilon'$ et de l'angle de phase $\theta$ b) pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz et hors de toute déformation

Les essais diélectriques présentés jusqu'à présent ont été réalisés sous tension alternative.

Cependant, des mesures ont pu être réalisées aussi avec un mégaohmmètre Keithley 6517A. Cet appareil permet de mesurer de très grandes résistances, de l'ordre du TΩ, par application d'un courant continu et de calculer la conductivité statique, $\sigma_{DC}$. Les valeurs de conductivité mesurées sont reportées sur la figure III.11.

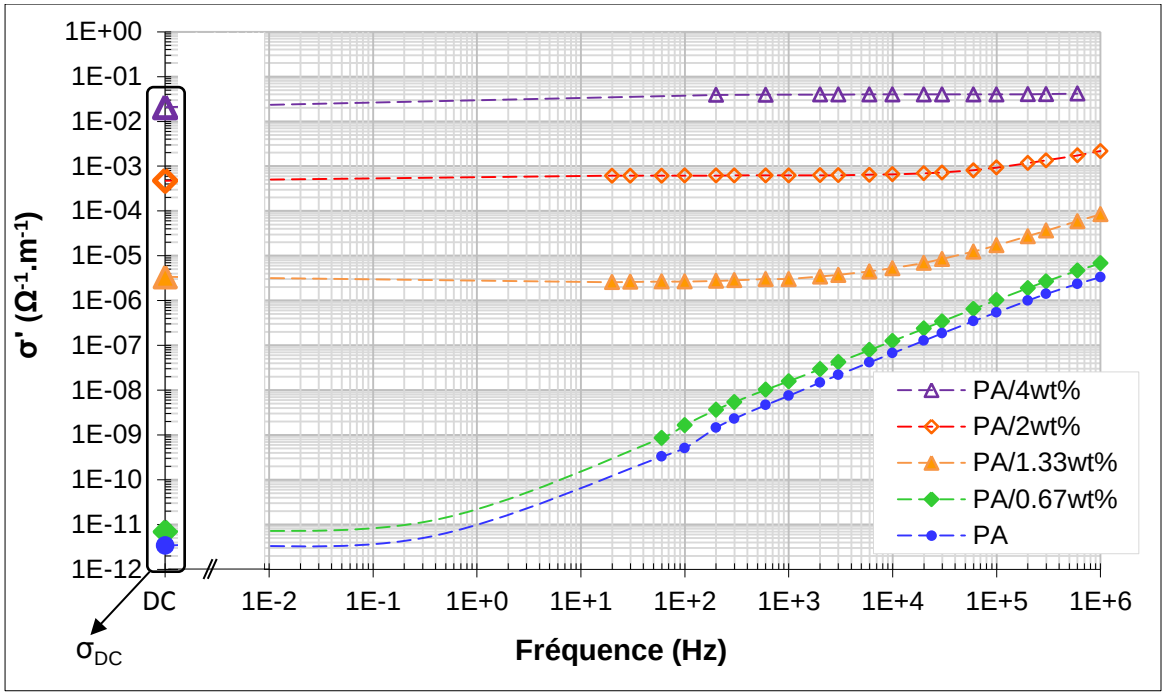



Figure III.11 : Spectre électrique de la conductivité $\sigma'$ mesurée à 23 °C par un électromètre dans la gamme de fréquences 20 à $10^6$ Hz et de la conductivité mesurée à 23 °C en courant continu, $\sigma_{DC}$

Nous remarquons pour chaque composites, excepté pour le PA/0,67wt%, le bon accord entre $\sigma_{DC}$ et les valeurs plateaux de $\sigma'$ aux petites fréquences. Cette observation valide les mesures diélectriques mais permet aussi de préciser le seuil de percolation. D'après le brusque changement de $\sigma_{DC}$ = $7\times10^{-12}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$ à $\sigma_{DC}$ = $3{,}4\times10^{-6}$ $\Omega^{-1}.m^{-1}$, nous supposons que le seuil de percolation $p_c$ est atteint pour une teneur inférieure à 1,33wt%.

Dans la théorie de la percolation, l'évolution de $\sigma_{DC}$ en fonction de la teneur en MWNT (supérieure au seuil de percolation) est donnée par l'expression $\sigma_{DC} \sim (p - p_c)^t$, permettant alors d'estimer le seuil de percolation (figure I.11). Nous avons tracé les évolutions de $\sigma_{DC}$ en fonction de $p - p_c$ pour $p$ = 1,33 ; 2 et 4wt% et pour des $p_c$ variant d'un incrément de 0,1wt% entre 0,9 et 1,2wt%. Les courbes obtenues ont été approchées par des régressions selon une loi puissance. Le meilleur coefficient de régression a été obtenu pour $p_c$ = 1,2wt% cette valeur bien que précise n'est qu'une estimation de $p_c$.

L'exposant critique calculé $t$ = 3,1 est significativement différent de la valeur attendue dans la théorie de la percolation, $t$ = 1,99. Des valeurs de $t$ supérieures à celle de la théorie sont mentionnées notamment dans le cas de composites chargés de noir de carbone [Ezquerra *et al*, 2001 ; Balberg, 2002,]. La théorie exclut une quelconque dépendance de ce paramètre à la structure des amas. Les fortes valeurs de $t$ peuvent alors s'expliquer soit par une organisation particulière et non aléatoire des charges [Dalmas *et al*, 2006], soit par l'apparition d'une agrégation entre amas, en super structures de type fractale [Pötschke *et al*, 2003]. Aussi la forte valeur de $t$ obtenue dans le cas du nanocomposite PA12/MWNT suggère, d'après les travaux de Ezquerra *et al*, que la conduction dans le composite ne s'opère pas seulement par contact entre particules mais que les porteurs de charges puissent traverser l'épaisseur de matrice isolante entre deux particules conductrices par effet tunnel, menant à une valeur non-universelle de l'exposant critique [Ezquerra *et al*, 2001 ].

Nous nous sommes ensuite intéressés au facteur de forme des particules concourant à l'état de conduction des nanocomposites. En effet, si des agrégats se sont formés et gouvernent l'évolution de la conductivité alors le facteur de forme calculé devrait être faible. La théorie du volume exclu évoquée au §I.2.2.1 a conduit Foygel *et al*, et Bauhofer *et al*, à proposer une relation simple reliant le seuil de percolation au facteur de forme [Foygel *et al*, 2005 ; Bauhofer *et al*, 2009] :

$$f_C \sim 0.6 \cdot \left(\frac{L}{D}\right)^{-1} \qquad \text{Eq. III-1}$$

où $f_C$ représente la fraction volumique de charge au seuil de percolation. Dans notre cas le seuil de percolation calculé vaut $p_c$ = 1,2wt%, ce qui donne une fraction volumique $f_C$= 0,68 vol%. Nous trouvons alors que dans les échantillons compressés, les MWNT présentent un facteur de forme proche de 100. Or les nanotubes bruts Graphistrength produits par Arkema (§II.1.2.1) présentent une large gamme de facteurs de forme : $10 \leq \frac{L}{D} \leq 667$. Ainsi le facteur de forme estimé après extrusion et compression des nanocomposites se situe dans la partie basse de la gamme ce qui peut s'expliquer par la rupture des MWNT durant les procédés subis mais aussi par leur agrégation. Vraisemblablement les deux causes participent à la valeur trouvée.

<u>Comparaison des résultats de caractérisation :</u>

*-Effet de la fréquence :*

Nous avons caractérisé les composites, extrudés puis mis en forme par compression, à deux températures différentes : 220 °C et 23 °C. La figure III.12 rassemble les évolutions des conductivités mesurées à une fréquence de $10^4$ Hz, à l'état solide et à l'état fondu, et de la conductivité statique à 23 °C.

La zone de percolation repérée par un rectangle vert se situe entre 1,1 et 1,5wt%. Pour des teneurs en MWNT situées au-delà de cette zone, la conductivité ne varie pas de façon significative.

En revanche, en dessous du seuil de percolation et sous l'effet d'une fréquence de $10^4$ Hz, la matrice et le PA/0,67wt% voient respectivement leur conductivité augmenter de 4 et 7 décades, à 23 °C et 220 °C par rapport à $\sigma_{DC}$, du fait de leur caractère isolant qui implique une dépendance en fréquence. La conductivité du PA/1,33wt% augmente seulement avec la température. Ainsi, plus la température et la fréquence augmentent, moins le seuil de percolation est visible.

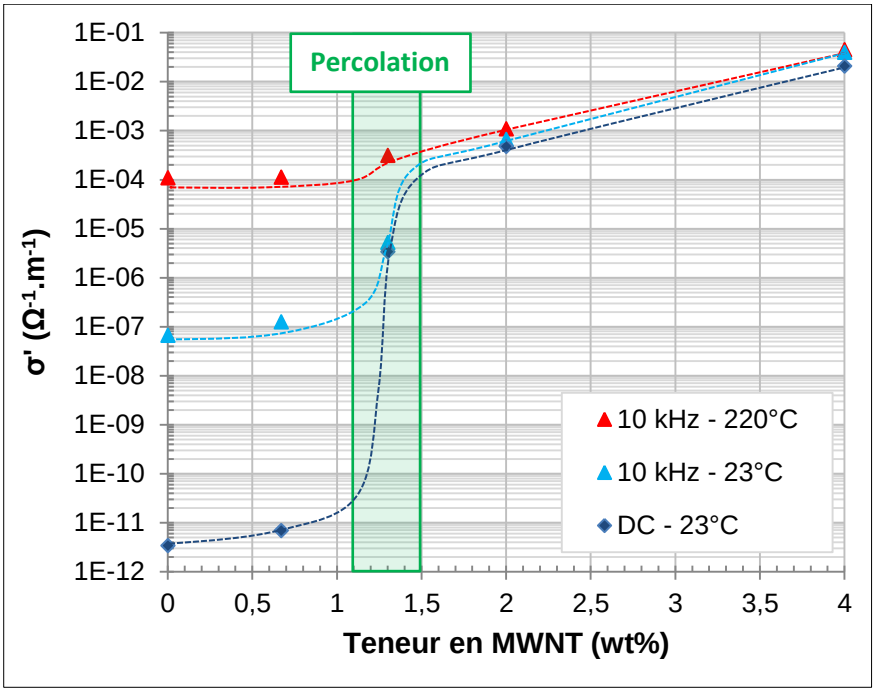



Figure III.12 : Evolution de la conductivité en fonction de la teneur en MWNT, en courant continu, $\sigma_{DC}$, à 23 °C et en courant alternatif, $\sigma'$, pour une fréquence de $10^4$ Hz à 23 °C et 220 °C

Les permittivités mesurées à 23 °C et 220 °C sont représentées sur la figure III.13. A l'état fondu, le mouvement des molécules, et donc l'orientation des dipôles, sont facilités d'où une permittivité supérieure. De même, les courbes enregistrées à 100 Hz se révèlent plus élevées qu'à $10^4$ Hz. Enfin, l'effet de la fréquence permettant ou non la polarisation de l'échantillon par orientation des dipôles est plus nettement marquée à l'état fondu quand les molécules sont le plus mobiles.

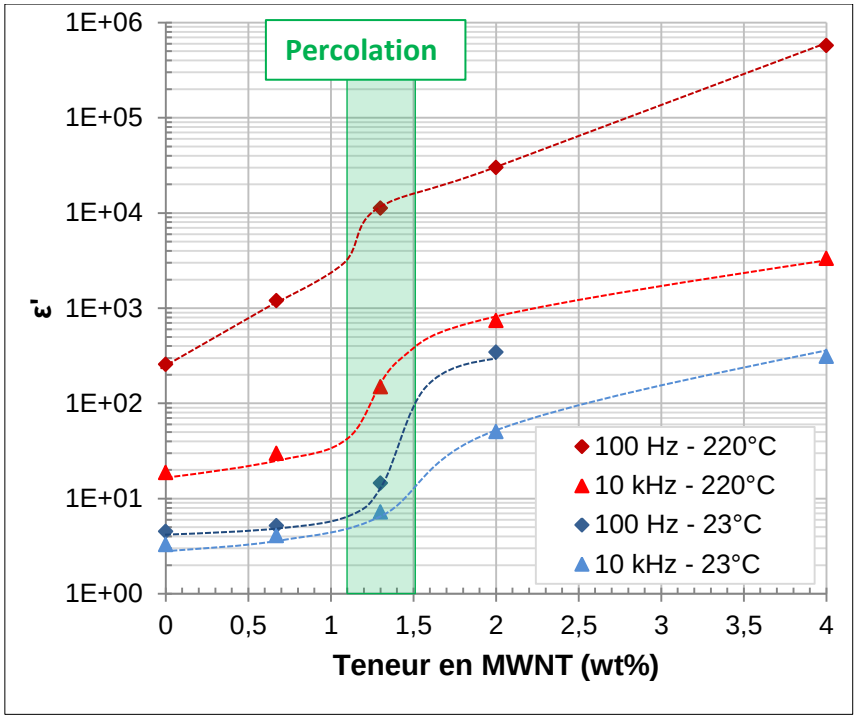



Figure III.13 : Evolution de la permittivité, *ε'*, en fonction de la teneur en MWNT à 23 °C et 220 °C pour des fréquences de 100 Hz et $10^4$ Hz

*-Percolation rhéologique et percolation électrique :*

Nous avons choisi de représenter (figure III.14) les angles de déphasage mesurés en rhéologie, $\delta$, à 220 °C et lors des essais diélectriques, $\theta$, à 23 °C. Les valeurs de $\theta$ mesurées à 220 °C ne sont pas très pertinentes pour la détermination du seuil de percolation alors nous avons choisi de ne pas les présenter sur la figure III.14. Les domaines de percolation rhéologique et électrique sont similaires et identifiés entre 1,1 et 1,8 wt%, ils s'inscrivent dans les gammes de valeurs mesurées pour des nanocomposites à matrice thermoplastique chargés de MWNT [Lee *et al*, 2008 ; Abdel-Goad et Pötschke, 2005 ; Abbasi *et al*, 2009 ; Pötschke *et al*, 2002].

La percolation rhéologique traduit la formation d'un réseau physique de MWNT en contact les uns des autres pour s'opposer à la déformation appliquée. Le réseau de percolation électrique ne nécessite pas le contact des MWNT pour former des chemins de percolation dont le transport de charges peut s'effectuer par effet tunnel. Cependant, aucun test n'a permis la mise en évidence concrète que le seuil de percolation électrique soit atteint pour des teneurs inférieures au seuil de percolation rhéologique.

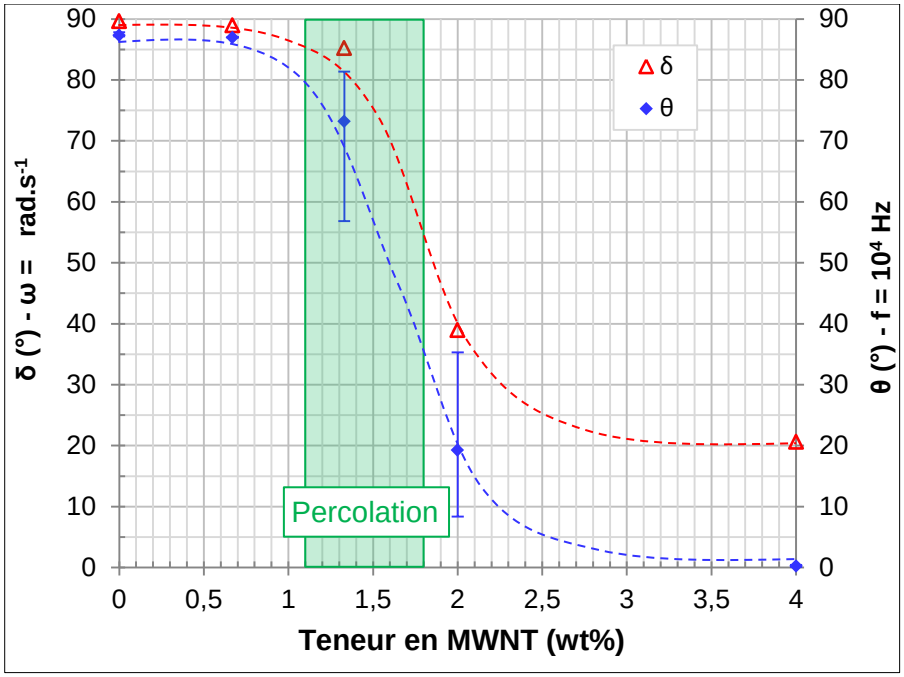



Figure III.14: Evolution en fonction de la teneur en MWNT de l'angle de perte $\delta$ rhéologique, mesuré à 220 °C pour $\omega$ = 1 rad.s$^{-1}$, et de l'angle de phase $\theta$, mesuré à 23 °C pour f = $10^4$ Hz

## 2. Influence de l'écoulement sur les propriétés électriques PA12/MWNT

En injection, le transfert de matière vers le moule implique de fortes contraintes de cisaillement sur les nanocomposites et nous attendons une modification des propriétés électriques. Pour mettre en évidence les phénomènes et tenter de caractériser l'influence de l'écoulement sur les propriétés électriques, nous avons réalisé des essais de rhéologie pour lesquels un cisaillement continu est appliqué sur les nanocomposites à l'état fondu et de façon couplée, nous avons mesuré la réponse électrique.

D'autre part, les nanocomposites subissent un fort gradient de température dès leur entrée dans le moule. La relaxation potentielle du matériau soumis, dans le même temps, à un cisaillement est restreinte en raison de la solidification. C'est pourquoi les nanocomposites ont été testés lors d'une rampe décroissante de température.

### 2.1 Influence du cisaillement sur les propriétés électriques à l'état fondu

Le montage expérimental, décrit au §II.3.3 et représenté sur la figure II-23, est constitué d'un électromètre connecté à un rhéomètre sur lequel sont disposés les échantillons. Les plateaux électriquement isolés par la présence d'une céramique entre les plateaux et les porte-plateaux ont été conçus spécialement pour cette expérience. Il s'agit de plateaux de géométrie plan-plan et annulaires (figure II-25) ce qui réduit le gradient de cisaillement subi par l'échantillon dans le sens radial et permet de relier plus précisément vitesse de déformation et propriétés électriques. L'enregistrement des grandeurs électriques et rhéologiques est lancé simultanément sur le rhéomètre et l'électromètre.

Une mesure se déroule en 3 étapes. Tout d'abord, le matériau n'est soumis à aucune contrainte mécanique. Nous mesurons l'évolution de ses propriétés électriques à 220 °C pendant quelques centaines de secondes. L'échantillon est ensuite soumis à un cisaillement continu, contrôlé par le rhéomètre ARES qui enregistre alors l'évolution de la viscosité apparente. Le cisaillement est interrompu après quelques centaines de secondes alors que l'enregistrement des grandeurs électriques continue afin d'observer l'influence de la relaxation microstructurale sur les grandeurs électriques de l'échantillon.

Le premier matériau testé sur le banc de mesures couplées est le PA 12 (figure III.15). Il s'agit de vérifier que les grandeurs mesurées, électriques et rhéologiques, ne sont pas perturbées par le cisaillement.

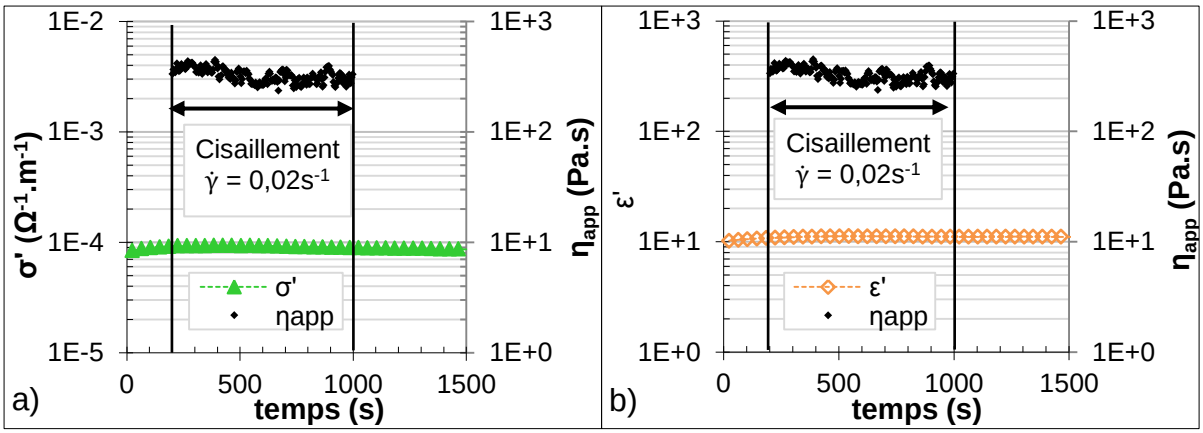



Figure III.15 : Evolutions de la viscosité apparente, $\eta_{app}$, de la conductivité, $\sigma'$, a), puis de la permittivité, $\varepsilon'$, b), du PA 12 obtenues par mesure couplée des grandeurs électriques et rhéologiques, à 220 °C

Après 200 s à 220 °C, un cisaillement de 0.02 $s^{-1}$ est imposé au PA 12, pendant 800 s et enfin, la matrice se relaxe pendant 500 s. Nous avons représenté, sur la figure III.15.a et b, la conductivité, la permittivité et la viscosité apparente. Ces trois grandeurs sont constantes pendant toute la durée d'essai. Ainsi, le cisaillement n'altère pas les propriétés du PA12.

Nous avons ensuite testé le PA/4wt% MWNT dont les comportements électrique et rhéologique sont totalement opposés à ceux enregistrés pour le PA 12. Les évolutions de la conductivité, en dégradé de bleu, et celle de la permittivité, en dégradé d'orange, (figure III.16) sont analogues dans le temps et quel que soit le taux de cisaillement appliqué. Les 800 s au début de l'expérience sont destinées à la stabilisation des propriétés électriques du nanocomposite. Dans cette période de stabilisation, une légère variation des propriétés est observée entre les trois courbes, comme déjà vu sur la figure III.6. Elle est probablement due à l'arrangement des MWNT difficilement reproductible qui règne dans les pastilles compressées testées. En effet, un échantillon différent est utilisé pour chaque nouvelle mesure.

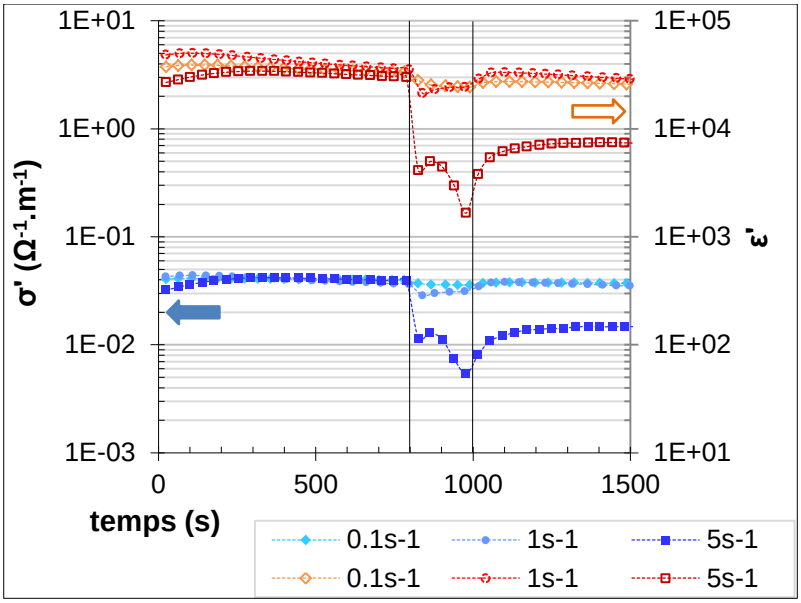



Figure III.16 : Evolutions de la conductivité, $\sigma'$, de la permittivité, $\varepsilon'$, du PA/4wt% soumis à des cisaillements de 0,1 $s^{-1}$ ; 1 $s^{-1}$ et 5 $s^{-1}$, appliqués entre 800 et 1000 s, à T = 220 °C et pour f = $10^4$ Hz

Dans un second temps, les échantillons sont soumis à un cisaillement continu de 0,1 ; 1 et 5 $s^{-1}$. Plus le cisaillement appliqué est grand et plus les propriétés électriques chutent. Les NTC tendent à s'orienter dans le sens de l'écoulement, l'enregistrement simultané de la viscosité apparente permet de confirmer cette hypothèse, puisque la viscosité diminue avec le temps (figure III.17). L'altération des propriétés électriques montre que le réseau percolant est lui aussi endommagé. Cette altération dépend de l'intensité du taux de cisaillement appliqué. Durant le cisaillement, les NTC mis en mouvement peuvent éventuellement reformer des chemins de percolation par leur rapprochement statistique favorisé aussi par les interactions inter-tube de type van der Waals. Le nanocomposite connaît alors un accroissement de sa conductivité défini comme étant la percolation dynamique [Alig² *et al*, 2008 ; Skipa *et al*, 2009 ; Lellinger *et al*, 2008].

Lors de l'écoulement le réseau physique oppose une résistance clairement observable au plus faible cisaillement, $\dot{\gamma}$ = 1 $s^{-1}$, et s'ensuit une chute de la viscosité apparente induite par l'altération du réseau. Pour les valeurs plus élevées de $\dot{\gamma}$, l'accroissement de la viscosité apparente n'est plus visible sur les courbes et nous n'observons alors plus qu'une chute de la viscosité apparente. En effet, le réseau résiste à une déformation de 1,5 qui est donc plus rapidement atteinte lorsque la vitesse de cisaillement augmente. En parallèle, la conductivité chute sous l'effet de la rupture du réseau initial puis retrouve sa valeur initiale après arrêt du cisaillement. Ainsi les MWNT ont pu à nouveau se rapprocher pendant la relaxation de la microstructure pour former des chemins de percolation.

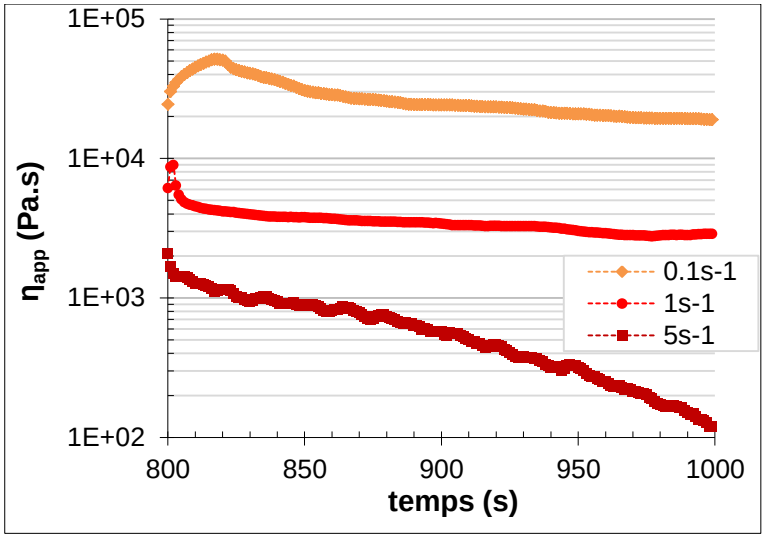



Figure III.17 : Evolution de la viscosité apparente, $\eta_{app}$, du PA/4wt% soumis à des cisaillements de 0,1 $s^{-1}$ ; 1 $s^{-1}$ et 5 $s^{-1}$, appliqués entre 800 et 1000 s et à T = 220 °C

Pour $\dot{\gamma}$ = 5 $s^{-1}$, le nanocomposite voit sa structure totalement altérée. Alors la viscosité chute jusqu'à des valeurs proches de celles enregistrées pour le PA 12. La conductivité chute aussi brutalement sans pouvoir retrouver sa valeur initiale après arrêt du cisaillement. La non-recouvrance des propriétés électriques suppose que des chemins de percolation n'ont pas pu se reformer après cisaillement. La déformation, appliquée aux agrégats ou MWNT séparés qui résulteraient de la destruction des chemins de percolation, est très importante et entraîne leur orientation dans l'écoulement sans permettre par ailleurs la création de nouveaux chemins de percolation dans la période de temps de recouvrance définie dans le test (500 s) (figure III.16).

Des essais ont été réalisés sur les composites PA/0,67wt%, PA/1,33wt% et PA/2wt%. Chaque étape de l'expérience dure 600 s et nous avons choisi d'appliquer des taux de cisaillement de 0,02 $s^{-1}$ et 1 $s^{-1}$, afin de mieux comprendre l'influence du cisaillement sur les propriétés électriques. Nous avons représenté (figure III.18) l'évolution de la viscosité apparente dans l'étape de cisaillement continue (600 s à 1200 s) pour deux taux de cisaillement distincts, 0,02 $s^{-1}$ et 1 $s^{-1}$.

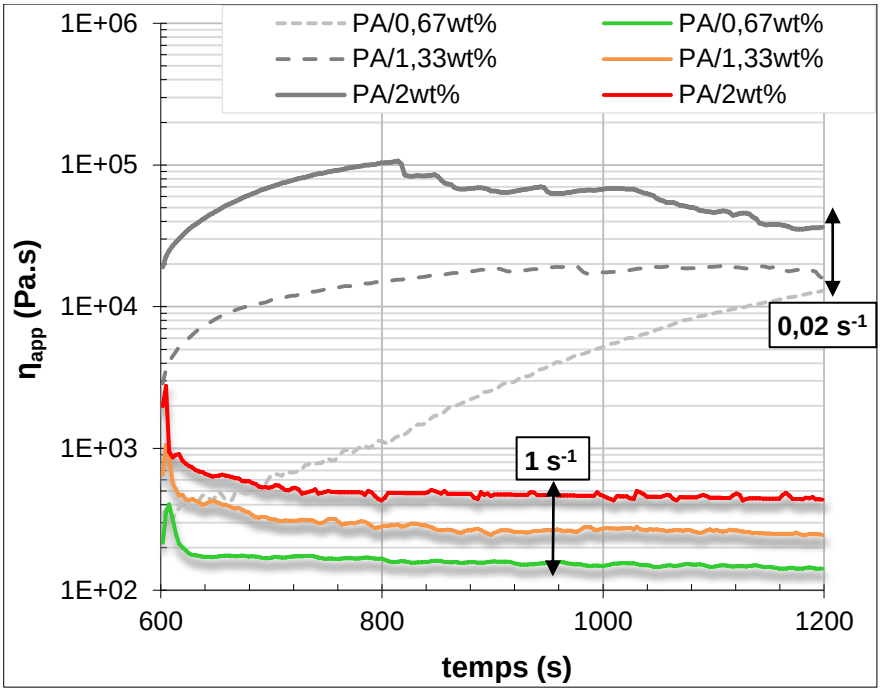



Figure III.18 : Evolution de la viscosité apparente $\eta_{app}$ pendant un cisaillement de 1 $s^{-1}$ (traits colorés) et de 0,02 $s^{-1}$ (traits grisés), pour les nanocomposites PA/0,67wt%, PA/1,33wt% et PA/2wt%

Comme attendu, les nanocomposites les plus chargés en MWNT présentent les plus fortes viscosités. Nous observons aussi au plus fort taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ = 1 $s^{-1}$, une chute immédiate de $\eta_{app}$ jusqu'à des valeurs qui s'approchent de celle du PA 12. Les MWNT n'offrent alors plus de résistance à l'écoulement du système, il n'existe plus de réseau s'opposant à l'effort mécanique. Cette observation est cohérente avec l'effet rhéofluidifiant mis en évidence pendant les essais de rhéologie dynamique. La chute de $\eta_{app}$ suggère une altération de la microstructure des MWNT qui semble s'orienter dans la direction de l'écoulement.

Nous observons un comportement rhéologique différent au plus faible taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$ = 0,02 $s^{-1}$. Il apparaît 3 allures de courbes distinctes qui traduisent des évolutions microstructurales différentes au sein des nanocomposites. Dans un premier temps, l'augmentation de $\eta_{app}$, observée pour les 3 nanocomposites, révèle l'opposition d'un réseau de MWNT face à l'écoulement et le temps pendant lequel le réseau résiste avant d'être cassé diminue quand la teneur en MWNT augmente. De plus, les mécanismes à l'origine de cette opposition doivent être différents selon les nanocomposites considérés. En effet, les essais de rhéologie dynamique nous apprennent que le comportement du PA/0,67wt% est similaire à celui du PA 12 ainsi, aucun réseau ne préexiste dans ce matériau à l'état fondu. Or pendant le cisaillement, l'accroissement de $\eta_{app}$ suppose une agrégation qui s'explique par le rapprochement statistique des MWNT sous l'effet des forces de van der Waals et qui perdure tout au long de l'expérience.

D'autre part, les nanocomposites PA/1,33wt% et PA/2wt% affichent, aux premières secondes du cisaillement, une augmentation de forme exponentielle que nous attribuons à la résistance opposée par un réseau de MWNT préexistant. Dans le cas du PA/2wt%, sous l'effet d'un cisaillement même faible, les déformations appliquées au réseau atteignent une valeur telle que le réseau se disloque et $\eta_{app}$ tend à diminuer. Quant au PA/1.33wt%, le réseau pré-existant résiste, bien qu'après 600 s de cisaillement il semble qu'une diminution de $\eta_{app}$ soit amorcée. Il apparaît que l'application d'un faible taux de cisaillement soit favorable à un mécanisme d'agrégation qui semble concurrencé par la désagrégation des MWNT du fait des niveaux de déformation atteints.

Nous définissons alors la viscosité apparente maximale, $\eta_{app}$ max, qui correspond à la destruction d'un réseau pré-existant au sein d'un nanocomposite. Cette grandeur est représentée figure III.19 pour différents taux de cisaillements, 0,02 $s^{-1}$ ; 0,1 $s^{-1}$ et 1 $s^{-1}$, en fonction de la teneur en MWNT des nanocomposites testés.

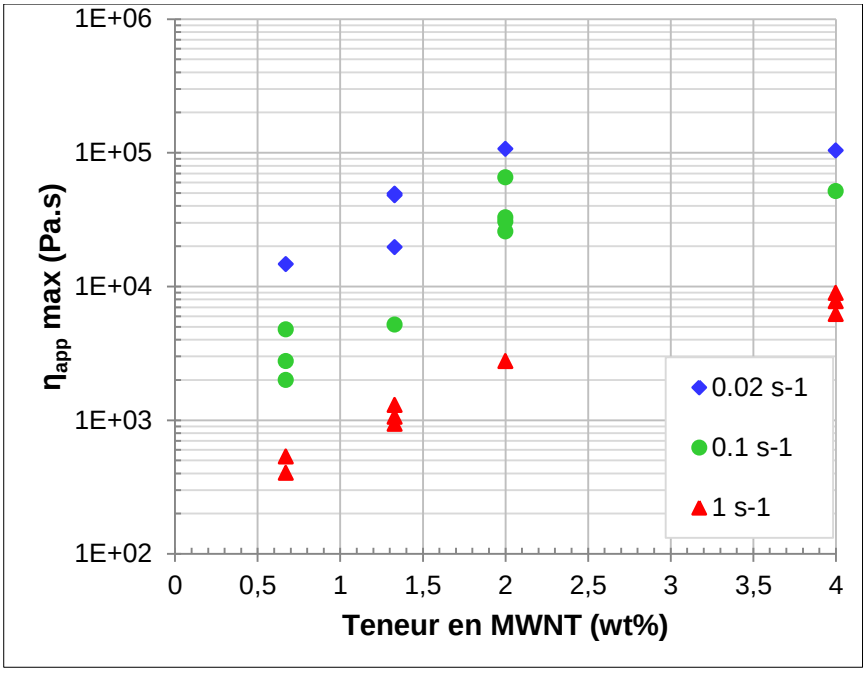



Figure III.19 : Valeurs maximales de la viscosité apparente représentée en fonction de la teneur en MWNT et enregistrées pour des cisaillements de 0,02 $s^{-1}$ ; 0,1 $s^{-1}$ et 1 $s^{-1}$

Nous observons clairement une gradation entre les résultats obtenus aux 3 taux de cisaillement imposés. Dans chacun des cas, $\eta_{app}$ max augmente avec la teneur en MWNT ainsi le réseau de MWNT formé dans la matrice est de plus en plus résistant. Il semble aussi qu'il atteigne sa formation la plus résistante entre PA/2wt% et PA/4wt% logiquement au-delà du seuil de percolation rhéologique. La $\eta_{app}$ max dépend aussi du taux de cisaillement appliqué puisque sa valeur décroît quand ce dernier augmente. Ainsi le réseau oppose moins de résistance à l'écoulement lorsque la contrainte mécanique augmente.

Nous nous sommes intéressés aussi à la déformation critique, $\gamma_c$, admise par l'échantillon à $\eta_{app}$ max (figure III.20).

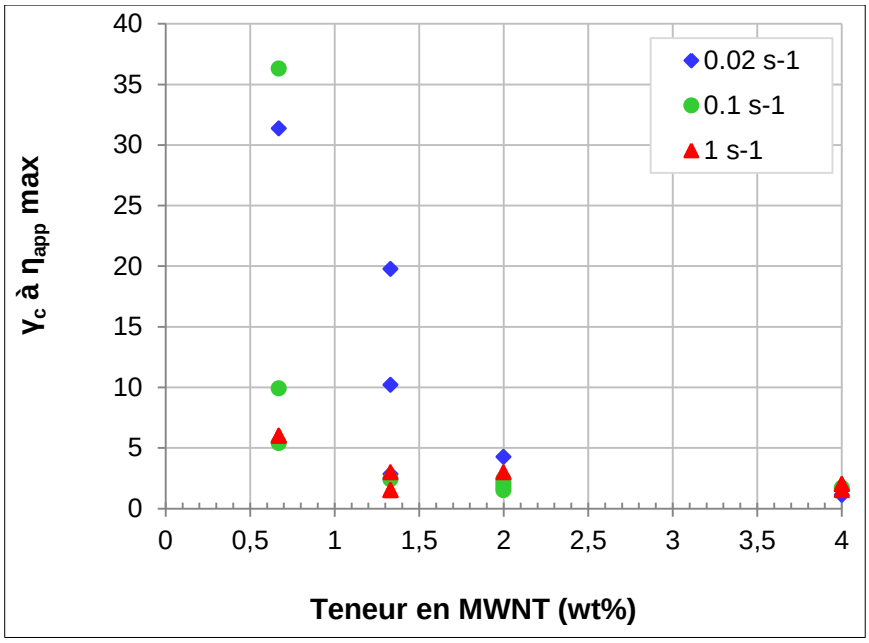



Figure III.20 : Représentation les déformations critiques calculées à la viscosité apparente maximale enregistrée en fonction de la teneur en MWNT pour des taux de cisaillement de 0,02, 0,1 et 2 $s^{-1}$

D'après les mesures réalisées, $\gamma_c$ diminue quand $\dot{\gamma}$ augmente et est comprise entre 1 et 40. Une forte variabilité des valeurs est observée pour les teneurs en MWNT inférieures à 2wt% et pour les faibles taux de cisaillement. Cela s'explique par le fait que les microstructures des nanocomposites de même teneur en MWNT sont différentes d'un échantillon à l'autre et la rhéologie est d'autant plus sensible pour les nanocomposites au niveau ou en dessous du seuil de percolation rhéologique pour lequel le réseau de MWNT comporte peu de contacts entre MWNT. La dépendance au taux de cisaillement montre que la cohésion du réseau est plus éprouvée quand il augmente. Aussi nous observons une tendance générale décroissante de la déformation critique en fonction de la teneur en MWNT. Pour les plus fortes teneurs en MWNT, la figure III.19 nous a indiqué que le réseau de MWNT est le plus résistant mais il présente aussi la plus faible déformation critique (figure III.20), sa microstructure est alors plus fragile.

Lorsque le nanocomposite est soumis à un effort de cisaillement alors l'évolution des propriétés électriques est différente en fonction du taux de MWNT, de l'intensité du cisaillement ainsi que de l'arrangement initial des MWNT. Les propriétés électriques des nanocomposites dépendent de la nature et de la dispersion des MWNT mais aussi de la matrice qui les contient.

Parallèlement aux mesures rhéologiques, nous avons enregistré les propriétés électriques $\sigma'$ et diélectriques $\varepsilon'$ des nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33 et PA/2wt%. Nous avons choisi de ne représenter que la conductivité car son évolution dans le temps est reliée à celle de la permittivité. La première phase des essais couplés dure 600 s, hors de toute contrainte mécanique, et a pour but de stabiliser l'état de conduction des nanocomposites. Les expériences sont menées à 220 °C, température pour laquelle nous ne disposons pas d'une très large fenêtre de temps car la matrice se dégrade rapidement sous air. La conductivité du nanocomposite PA/1,33wt% n'atteint pas d'asymptote sur les figures III.21 et III.22, les MWNT se réorganisent dans le fondu sans arriver à une structure stable après 600 s.

L'application d'un taux de cisaillement de 0,02 $s^{-1}$ (figure III.21) pendant la seconde phase de l'expérience implique des comportements différents selon la teneur en MWNT des nanocomposites. Les mesures de rhéologie présentées sur la figure III.18 montrent deux comportements distincts, pour les teneurs en-dessous et au-dessus du seuil de percolation. Dans le cas du PA/0,67wt%, l'augmentation de la viscosité apparente montre que les MWNT tendent à s'organiser lors du cisaillement et à s'opposer à l'écoulement alors que les mesures de conductivité restent constantes. Ainsi les agrégats naissant qui se forment au sein du composite participent mécaniquement en tant qu'obstacles à l'écoulement des macromolécules du polymère mais sans favoriser la conduction électrique. Malgré les valeurs très proches des seuils de percolation rhéologique et électrique, il existe une distinction entre les réseaux mécanique et électrique.

La conductivité enregistrée dans le cas du PA/1,33wt% connaît une légère baisse dans les premiers instants du cisaillement puis nous observons la formation de nouveaux chemins de percolation. Dès l'application du cisaillement, l'amas de percolation préexistant se trouve légèrement altéré mais résiste à l'écoulement, d'où l'augmentation de la viscosité apparente. La mise en mouvement des agrégats ou MWNT individuels, ne participant pas au mécanisme de conduction, se rapprochent de l'amas de percolation électrique pour finalement créer de nouveaux chemins de percolation. En effet, l'état de conduction de ce nanocomposite est assuré par peu de chemins de percolation et il est donc sensible à tous nouveaux chemins de percolation qui se formeraient par agrégation durant le cisaillement.

Enfin, la conductivité du PA/2wt% affiche une baisse régulière pendant les 600 s de cisaillement alors que la viscosité apparente montre que le réseau résiste à l'écoulement pendant 200 s avant sa destruction et son orientation dans le sens de l'écoulement. La fragilité croissante du réseau de MWNT implique que le cisaillement altère plus sévèrement les nanocomposites à forte teneur. Malgré l'opposition développée à l'encontre de l'écoulement, le cisaillement altère l'amas de percolation électrique donc nous observons une diminution de la conductivité par rupture de chemins de percolation.

Dans tous les cas, la recouvrance est très faible voire inexistante pour un faible taux de cisaillement.

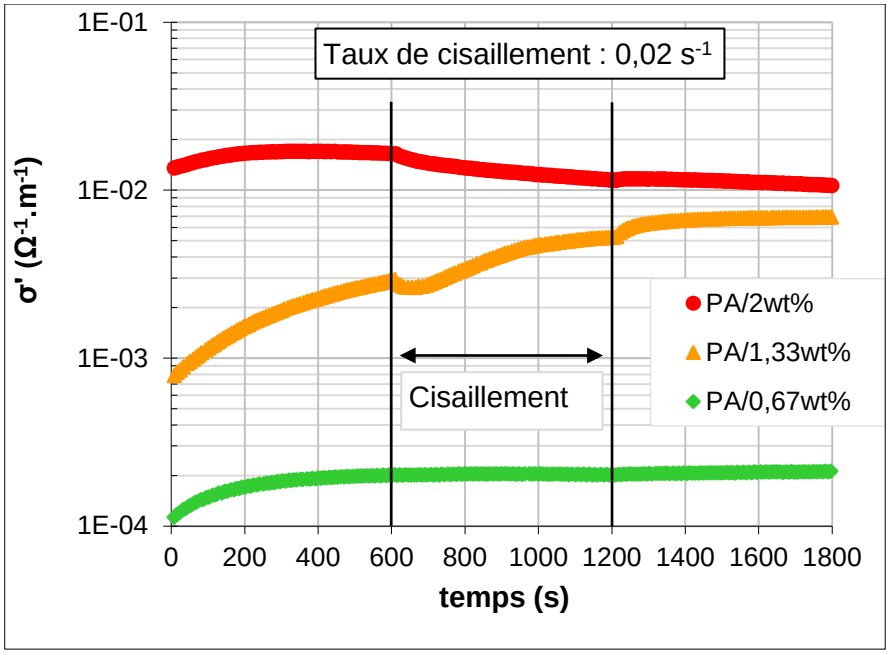



Figure III.21 : Evolution de la conductivité des nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33, PA/2wt% soumis à un taux de cisaillement de 0,02 $s^{-1}$ entre 600 s et 1200 s

Pour un taux de cisaillement 50 fois plus grand (figure III.22) et quel que soit le nanocomposite considéré, les premières secondes de cisaillement engendrent la rupture de la structure des MWNT stabilisée durant les 600 s précédentes. En effet, la brusque chute de conductivité, accompagnée d'une chute de la viscosité apparente (figure III.18), indique clairement la rupture des chemins de percolation par destruction des amas de percolation. Les mesures de viscosité apparente montrent que les agrégats ou MWNT individuels s'orientent ensuite dans l'écoulement alors que les valeurs de conductivité tendent à augmenter.

Ainsi le mouvement de particules au sein de l'écoulement les rapproche statistiquement et elles vont alors pouvoir créer de nouveaux chemins de percolation. Les nanocomposites connaissent alors une percolation dynamique.

Après 600 s de cisaillement, les valeurs de conductivité n'excèdent pas les valeurs initiales, pour les nanocomposites au-dessus du seuil de percolation. L'arrêt du cisaillement entraîne la réorganisation des agrégats ou MWNT individuels qui fait augmenter la conductivité au niveau initial pour le PA/1,33wt% et inférieur au niveau initial pour le PA/2wt%. Ce dernier ne retrouve pas exactement ses propriétés initiales montrant ainsi que le cisaillement peut altérer sévèrement les propriétés électriques des nanocomposites surtout lorsque ceux-ci ont initialement une structure de percolation bien établie.

Au contraire, le PA/0,67wt% voit ses propriétés électriques largement augmenter alors qu'il possède initialement un comportement isolant. Le rapprochement statistique des MWNT ou agrégats de MWNT dans l'écoulement entraîne une augmentation de la conductivité mais c'est durant la phase de relaxation que les propriétés électriques évoluent le plus dans ce nanocomposite. Ainsi les agrégats formés lors de l'écoulement tendent à s'agréger de nouveau pour former de nouveaux chemins de percolation.

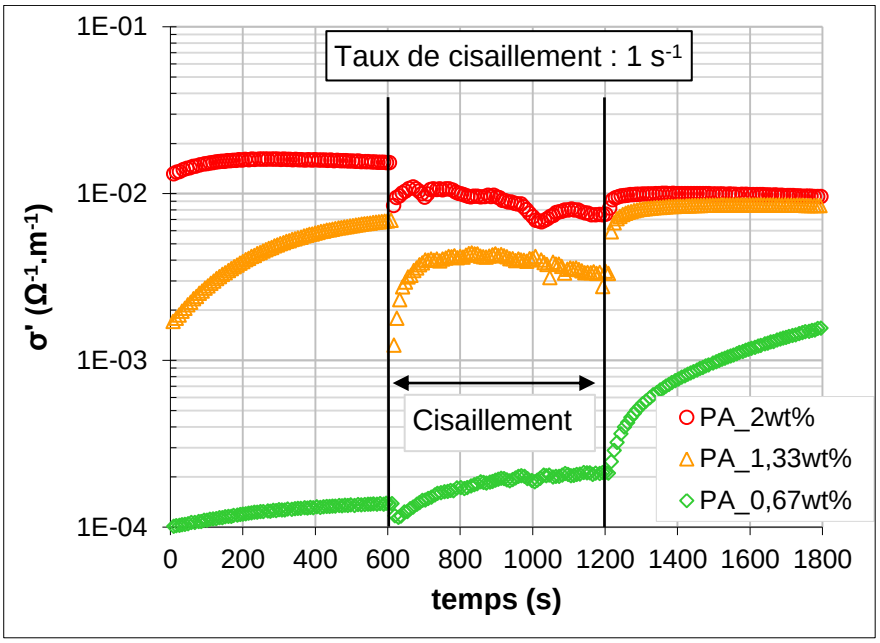



Figure III.22 : Evolution de la conductivité des nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33, PA/2wt% soumis à un taux de cisaillement de 1 $s^{-1}$ entre 600 s et 1200 s

L'analyse des essais de cisaillement montre qu'il existe une chute des propriétés électriques dès l'application d'une contrainte de cisaillement. Cette chute est d'autant plus importante que l'intensité du cisaillement augmente. En plus, à cisaillement constant cette chute sera d'autant plus importante que la teneur en MWNT est proche du seuil de percolation électrique. Ainsi, le procédé d'injection pendant lequel un fort cisaillement est appliqué durant un temps très court devrait engendrer une forte réduction des propriétés électriques des nanocomposites. Si le cisaillement est appliqué longtemps et présente une intensité forte (1 $s^{-1}$), les nanocomposites subissent une percolation dynamique qui est suivie par une réagrégation sous écoulement après que la structure initiale de MWNT ait été détruite.

De façon inattendue, le cisaillement a un effet favorable sur les propriétés électriques des nanocomposites à faible teneur en MWNT qui ne contiennent pas ou peu de chemins de percolation avant le cisaillement.

## 2.2 Influence de la température

Un fort gradient de température est imposé aux nanocomposites lorsqu'ils entrent dans le moule. La matière à l'état fondu est refroidie extrêmement rapidement et sa structure se trouve figée. La conductivité a été enregistrée lors d'une rampe décroissante de température de 3 °C.$min^{-1}$ (figure III.23).

Cette rampe de température reste cependant très faible en comparaison de celle que subit le matériau à son entrée dans un moule d'injection, mais une rampe plus élevée n'est pas possible compte tenu de l'inertie thermique de la chambre du rhéomètre et de l'épaisseur de polymère fondu. De plus, la température basse fixée à 150 °C est loin des températures de moule en injection mais il n'était pas possible de descendre plus bas du fait du décollement progressif de l'échantillon par rapport aux plateaux.

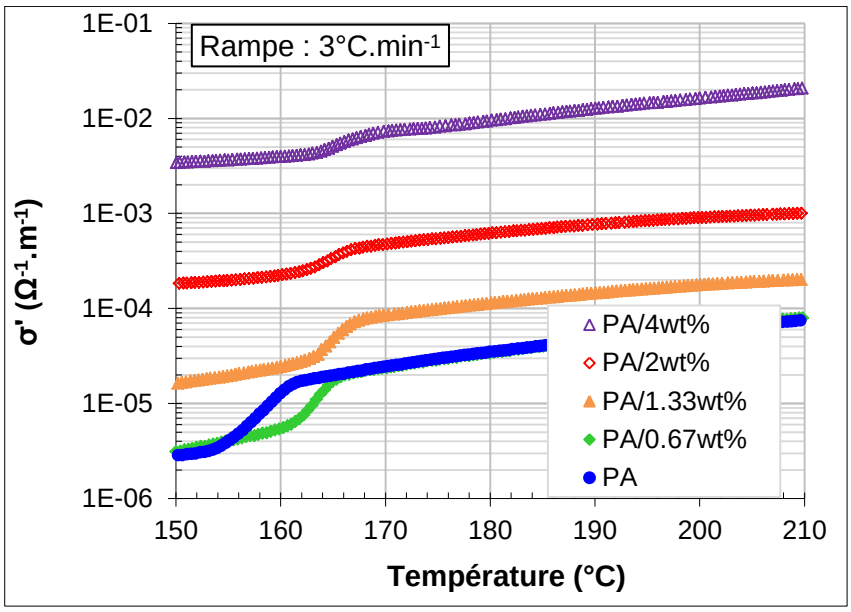



Figure III.23 : Evolution de la conductivité σ' des nanocomposites pour une chute de température de 3 °C.min$^{-1}$ et pour une fréquence électrique de $10^4$ Hz.

Pour le PA 12, la chute de conductivité d'une décade, observée pour T = 158 °C, correspond à la cristallisation (figure II.2) et résulte de la soudaine réduction de la mobilité des chaînes par l'apparition de la phase cristalline qui limite leur polarisation et réduit la conduction électrique.

Dans le cas des nanocomposites, la chute de conductivité correspondant à la cristallisation perd en amplitude avec l'augmentation de la teneur en MWNT. En présence de MWNT, la conductivité est dominée par la conduction entre tubes alors la cristallisation de la matrice a une incidence moins marquée. De plus, les MWNT favorisent la cristallisation par leur effet nucléant qui est clairement observé sur la figure III.24 qui représente les températures de cristallisation mesurées par DSC pour lesquelles nous constatons que cet effet atteint son maximum au-delà de 2wt%.

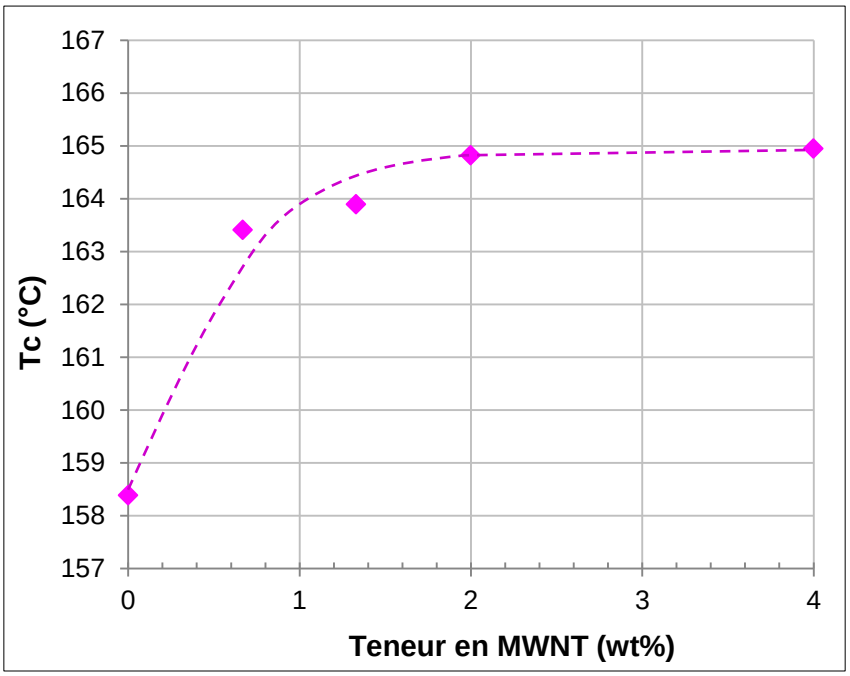



Figure III.24 : Températures de cristallisation mesurées en DSC pour le PA 12 et les nanocomposites PA/0,67, PA/1,33, PA/2 et PA/4wt%

L'arrangement des MWNT lors de leur transformation est principalement influencé par les principaux paramètres suivants : la température, le taux de cisaillement et le temps. Dans le cas du procédé d'injection, les temps considérés sont très courts alors l'arrangement des MWNT dans un fondu est surtout gouverné par la température et le cisaillement.

Deux situations encadrent le comportement des nanocomposites à l'état fondu et soumis à un effort de cisaillement :

- A température très supérieure à la température de fusion et pour une vitesse de cisaillement très faible, les MWNT sont soumis aux forces de van der Waals qui les attirent les uns par rapport aux autres. La faible vitesse n'apporte pas l'effort nécessaire pour stopper ce processus et pourrait le favoriser alors la conductivité augmente et se stabilise à un maximum.
- Pour une température proche de la température de fusion et une forte vitesse de cisaillement, la viscosité de la matrice est grande ainsi que l'effort qui s'applique au réseau initial des MWNT. Dans ces conditions, les chemins de percolation peuvent être rompus et la conductivité chute. Après destruction des chemins de percolation, les MWNT en mouvement dans le fondu et sous l'effet des forces de van der Waals peuvent se rapprocher pour s'agréger permettant une hausse de conductivité.

## 3. Influence du procédé de microinjection sur les propriétés des nano-composites PA12/MWNT

Durant un cycle de microinjection, les matériaux polymères sont contraints de pénétrer dans des cavités de faibles épaisseurs. Un fort accroissement du cisaillement est alors attendu, conduisant à des propriétés particulières notamment dans le cas des nanocomposites. Afin d'appréhender l'influence de ce procédé sur les nanocomposites PA/0,67 ; PA/1,33 ; PA/2 et PA/4wt%, nous avons injecté des plaques de faibles épaisseurs : 0,5 ; 0,3 et 0,2 mm, issues de deux moules (§II.2.2.1). Pour mieux comprendre l'effet du cisaillement développé pendant le procédé sur la microstructure des nanocomposites, à l'origine de l'état de conduction, nous avons analysé les échantillons par spectroscopie Raman. Des essais électriques ont ensuite été menés à l'état solide et dans les 3 directions des échantillons obtenus par injection (figure III.25) : la direction Machine ou de l'écoulement, la direction transverse (dans le plan de la pièce) et la direction normale au plan de la pièce. Les propriétés électriques mesurées renseignent quant à l'état de conduction moyen des nanocomposites injectés.

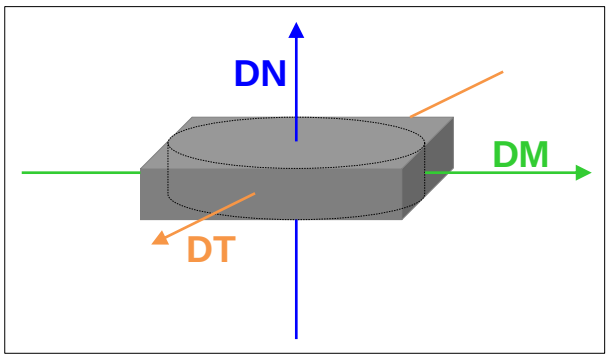



Figure III.25 : Définition des 3 directions de mesure des échantillons injectés : direction normale (DN), direction d'injection ou machine (DM), direction transverse (DT)

Enfin, l'arrangement des charges dans un matériau est susceptible d'évoluer dans le temps ou bien sous l'effet d'une augmentation de la température. Nous avons alors évalué une possible modification des propriétés électriques par des essais de recuits.

### 3.1 Caractérisation de la microstructure par spectroscopie Raman

L'objectif des mesures de spectroscopie Raman est de quantifier l'orientation des NTC induite par le procédé d'injection. L'injection engendre des orientations variables dans l'épaisseur de l'échantillon et nous souhaitons pouvoir analyser des zones différentes du cœur à la couche de peau.

### 3.1.1 Mesures Raman

La figure III.26.b représente la surface découpée au microtome puis analysée en spectroscopie Raman.

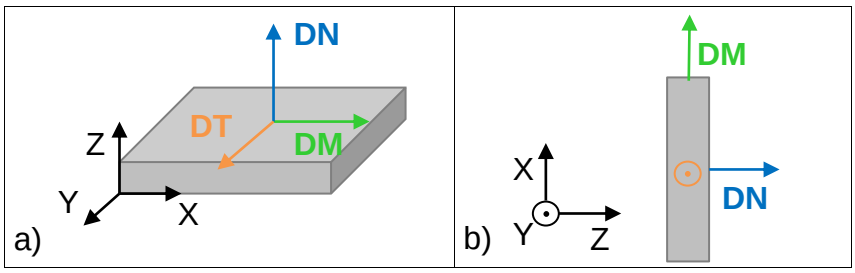



Figure III.26 : a) Directions considérées par rapport au référentiel échantillon (X,Y,Z)
b) Surface découpée au milieu de la largeur (suivant DT ou Y) analysée en spectroscopie Raman

La comparaison des spectres VV, HH et VH enregistrés à cœur et dans la couche de peau, soit à une dizaine de micromètre de la surface des nanocomposites, fait apparaître des intensités différentes pour les nanocomposites. La figure III.27 présente les spectres VV, HH et VH obtenus à cœur et dans la couche de peau. Au cœur de la pièce (III.27.a), les valeurs d'intensité VV et HH sont proches ce qui suggère un arrangement quasiment isotrope des MWNT alors que l'on distingue une différence plus marquée entre ces intensités dans la couche de peau (III.27.b). Cette observation confirme l'existence d'une distribution des microstructures dans la demi-épaisseur de la pièce. C'est pourquoi nous cherchons ensuite à quantifier l'orientation des MWNT.

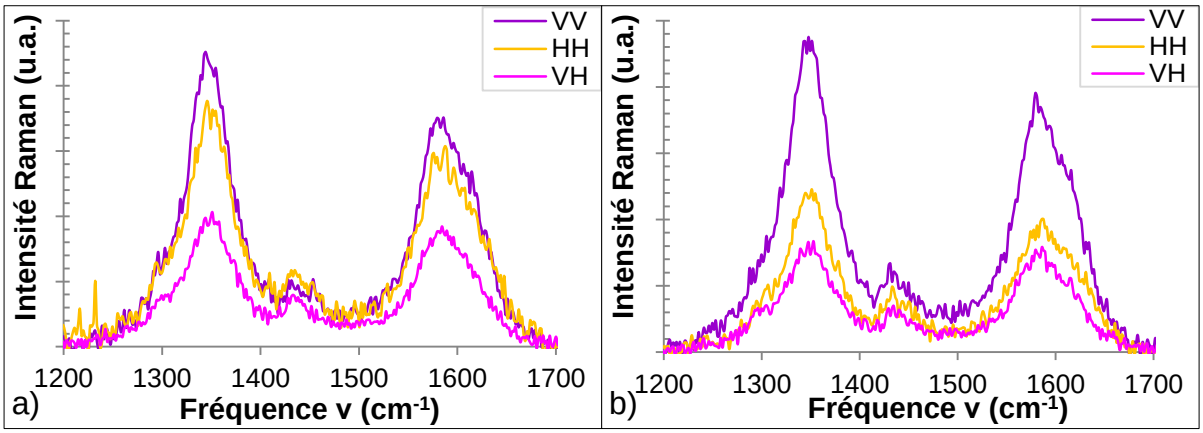



Figure III.27 : Spectres Raman analysé au cœur de la pièce, a), et dans la couche de peau, b), du nanocomposite PA/1,33wt% microinjecté d'épaisseur 0,5 mm

### 3.1.2 Estimation de l'orientation des MWNT

L'analyse des échantillons en configuration VV et HH revient respectivement à analyser les échantillons selon la direction de référence, $I^{VV}$ pour $\varphi$ = 0°, et perpendiculairement à cette direction de référence DM, $I^{VV}$ pour $\varphi$ = 90° (§ I.4.2). Alors, dans l'hypothèse d'une orientation de tous les MWNT dans la direction de référence de l'échantillon, la direction d'injection, l'intensité mesurée en configuration VV serait maximale et celle mesurée en configuration HH serait quasi nulle, le rapport $I^{HH}/I^{VV}$ étant alors très faible (figure III.28.a) [Gommans *et al*, 2000 ; Saito *et al*, 1998]. De même, si les MWNT s'arrangent de façon isotrope dans la matrice, alors les intensités seront égales en configuration VV et HH et $I^{HH}/I^{VV}$ sera égal à 1 (figure III.28.b).

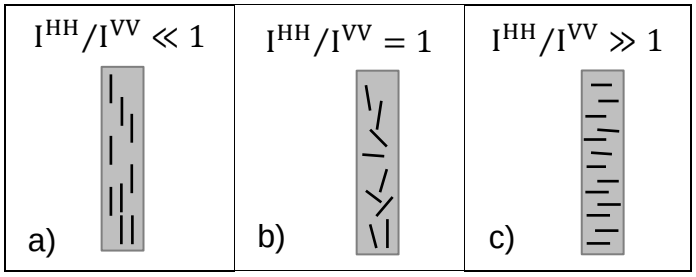



Figure III.28 : Valeur du rapport $I^{HH}/I^{VV}$ selon l'arrangement des MWNT a) alignés dans la direction de référence DM, b) orientation isotrope et c) alignés dans la direction DT

Abbasi *et al*, utilisent le rapport des intensités HH et VV pour caractériser l'orientation des MWNT dans des nanocomposites PC/MWNT [Abbasi *et al*, 2010]. Les rapports d'intensité de la bande D mesurés par spectroscopie Raman sont calculés pour des disques compressés et des éprouvettes haltères mises en forme par injection classique et par microinjection. La compression ne semble pas induire d'orientation des MWNT car le rapport d'intensité calculé est très proche de 1. D'après les rapports de 0,59 et 0,51 calculés respectivement pour les pièces injectées et les pièces microinjectées, Abbasi *et al*, concluent à une forte orientation des MWNT en injection classique, plus marquée encore en microinjection [Abbasi *et al*, 2010].

Les rapports $I^{HH}/I^{VV}$ calculés pour les nanocomposites PA12/MWNT et reportés sur la figure III.29 sont en moyenne plus grands en couche de cœur ce qui signifie que cette zone est plus isotrope que la couche de peau dont les rapports d'intensité sont plus faibles. Les résultats de la figure III.29 rassemblent les valeurs obtenues sur des pièces microinjectées pour toutes les épaisseurs injectées.

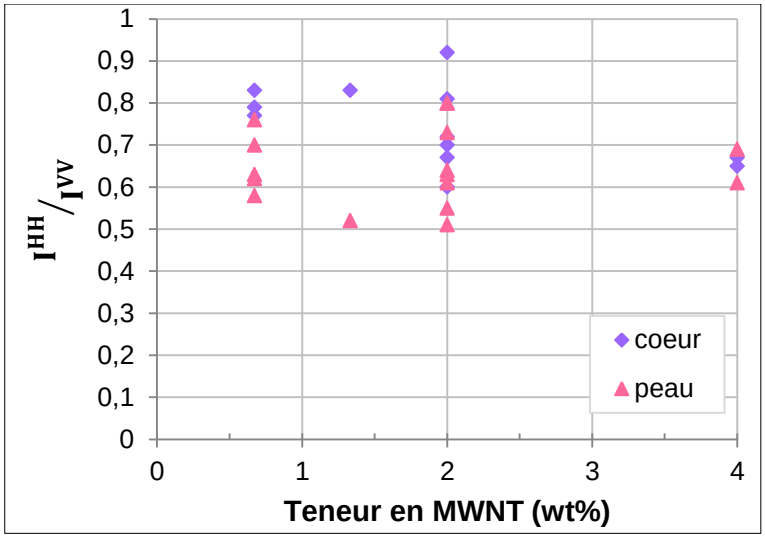



Figure III.29 : Représentation des rapports $I^{HH}/I^{VV}$ calculés en couche de cœur et en couche de peau, en fonction de la teneur en MWNT pour l'ensemble des échantillons injectés

Les valeurs des rapports d'intensité sont comprises entre 0,5 et 1 alors que les valeurs des rapports d'intensité mesurés sur les échantillons pressés dépassent 1. Nous supposons que les résultats obtenus pour les échantillons compressés indiquent un arrangement des MWNT plutôt dirigé selon DN soit dans la direction de compression. L'anisotropie des MWNT n'est donc pas très forte quel que soit la teneur en MWNT ou l'épaisseur d'injection. Les résultats présentent une forte dispersion que nous attribuons à l'existence d'agrégats aussi bien au cœur des pièces que dans la couche de peau.

Nos résultats sont semblables à ceux obtenus par Abbasi *et al*, mais nous ne nous accordons pas sur la conclusion à tirer des valeurs calculées. En effet, les résultats sont très dispersés et l'orientation observée est assez limitée. Elle pourrait alors refléter l'orientation des agrégats qui est plus difficile à obtenir du fait du fort enchevêtrement des MWNT [Abbasi *et al*, 2010]. De plus, le facteur de forme des agrégats est faible par rapport aux MWNT individuels, leur orientation devrait être ainsi moins marquée. Enfin, la dispersion des résultats suggère que les agrégats aient des tailles différentes et que leur taille ait pu être réduite lors de l'injection. Les rapports d'intensité sont un outil pratique et rapide à mettre en œuvre pour déterminer qualitativement l'orientation des MWNT dans un échantillon.

Pour caractériser par des données quantifiées l'orientation des MWNT dans les pièces injectées, nous avons fait l'hypothèse que la distribution des MWNT selon la direction d'injection possède une symétrie uniaxiale par rapport à la direction de l'injection. Cette hypothèse n'est généralement pas complètement vérifiée pour les composites injectés et renforcés par des fibres courtes à cause de la nature de l'écoulement, entre deux plans : les fibres sont plutôt orientées dans le plan de l'écoulement (DM, DT) [Dray *et al*, 2007].

Cependant, à une échelle plus petite, Mendoza, a montré que les mesures d'orientation moléculaire induite par le procédé d'injection et mesurées par dichroïsme infrarouge, en faisant l'hypothèse de l'uniaxialité selon la direction d'injection, donnaient des résultats très proches de ceux obtenus, sans hypothèse, en diffraction des rayons X [Mendoza, 2005]. Enfin nous avons également fait une hypothèse sur la symétrie cylindrique du tenseur de polarisabilité des MWNT. Ces hypothèses ont conduit à calculer les polynômes de Legendre à partir des valeurs d'intensité de la bande D mesurées dans les configurations VV, HH et VH.

Le facteur d'Herman $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$ est une donnée particulièrement intéressante puisqu'elle renseigne sur l'isotropie des charges dans la matrice. Nous rappelons que sa valeur est comprise entre -0,5 qui correspond à une orientation perpendiculaire à la direction de référence DM, et 1 qui correspond à une anisotropie parfaite selon la direction de référence donnée à l'échantillon. Lorsqu'un échantillon est isotrope, $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle = 0$.

Nous avons rassemblé sur la figure III.30 l'ensemble des valeurs de $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ à partir du maximum d'intensité de la bande D mesurée dans les configurations de polarisation VV, HH et VH. Le domaine possible pour les valeurs $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ est encadré par les courbes $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle_{max}$ et $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle_{min}$ . D'après le formalisme d'entropie maximum, la courbe $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle_{\lambda_4=0}$ correspond à un ensemble particulier de couples ($\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$, $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$) qui impliquent une ODF de type gaussienne. Nous ne faisons pas de distinction de teneur ou d'épaisseur parmi les points reportés car la dispersion des mesures enregistrées ne permet pas de les différencier.

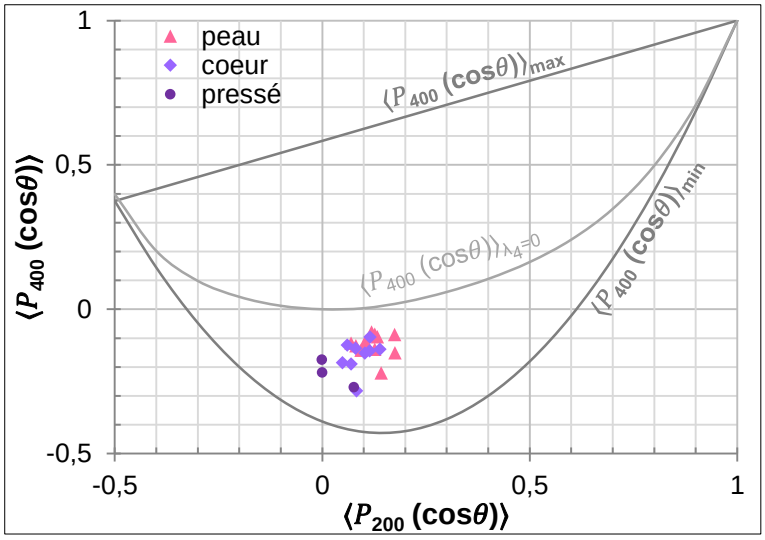



Figure III.30 : Représentation des valeurs de $\langle P_{200}(\cos\theta)\rangle$ et $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ mesurées sur les nanocomposites PA 12/MWNT, à différentes teneurs et différentes épaisseurs

Les valeurs de facteur d'Herman que nous avons obtenues pour nos nanocomposites sont comprises entre 0 et 0,2 pour les échantillons injectés et peuvent atteindre -0,05 pour les échantillons compressés. Elles se rapprochent de valeurs obtenues pour des mats de fibre non tissées comprises entre 0,15 et 0,19 [Jose *et al*, 2007]. Ces valeurs sont caractéristiques d'une faible orientation qui contraste fortement avec les facteurs d'Herman compris entre 0,6 et 0,95 qui sont obtenus dans le cas de nanocomposites extrudés en jonc et filés en ligne [Bhattacharyya *et al*, 2003 ; Chae *et al*, 2006 ; Liu et Kumar, 2003 ; Vaisman *et al*, 2007]. Outre le facteur d'Herman, nous avons calculé $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ qui s'est révélé négatif quel que soit le composite ou la zone analysée. Or plus $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ diminue et plus la distribution de la fonction d'orientation est élargie.

Dans le cas du nanocomposite PA/2wt% d'épaisseur 0,2 mm, les mesures d'intensité Raman permettent de calculer une fonction d'Herman qui vaut 0,10 à cœur et 0,18 en peau. Le niveau d'orientation comme la différence entre les deux zones est très faible contrairement à ce que nous pouvions attendre. Nous avons construit la fonction de distribution d'orientation pour chaque couche (figure III.31). Les fonctions de distribution d'orientation obtenues présentent respectivement un maximum à 40° en peau et 45° à cœur par rapport à la direction de référence et la distribution semble augmenter vers les petits angles selon les résultats de la couche de peau. La distribution des angles est très large. En effet, la forme des fonctions de distribution d'orientation semble incohérente car les fonctions de distribution d'orientation ne sont pas centrées en 0 ce qui semble peu probable.

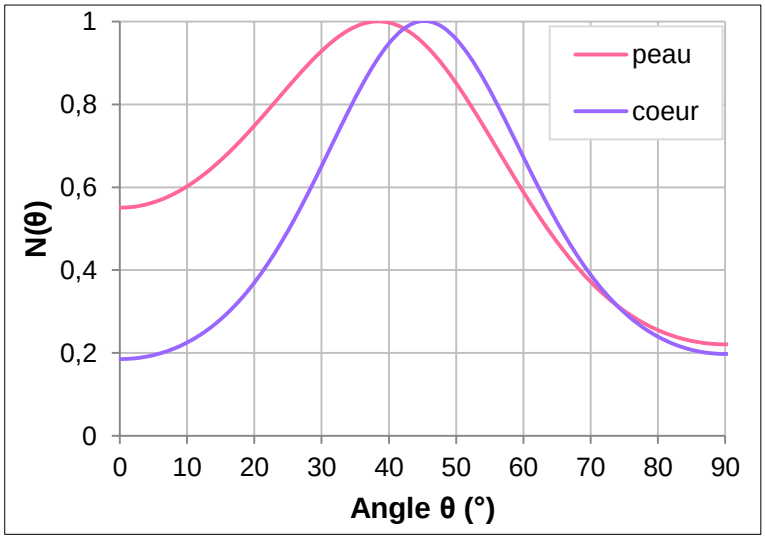



Figure III.31 : Fonctions de distribution d'orientation obtenues par des mesures en couche de peau et en couche de cœur sur un PA/2wt% d'épaisseur 0,2 mm

Cependant, nous avons calculé des valeurs de $\langle P_{400}(\cos\theta)\rangle$ négatives ce qui suggère une très large distribution des angles d'orientation. Cette forme particulière de la fonction de distribution d'orientation pourrait être due à des incertitudes de mesures mais également à la spectroscopie qui ne permet d'accéder qu'aux degrés 2 et 4 alors que la fonction de distribution d'orientation est définie par des polynômes de Legendre de degré 0 à ∞. Ainsi, plus nous accédons à des degrés élevés et plus les courbes des fonctions de distribution d'orientation sont lissées pour garder une forme cohérente qui exprime une large distribution.

Les fonctions de distributions obtenues pour tous les nanocomposites présentent des allures similaires à la figure III.34 et indiquent une orientation majoritaire à 45° de l'axe de référence. Les intensités mesurées dans différentes configurations de polarisation nous ont permis de supposer l'existence d'agrégats dans les couches de cœur et de peau et une meilleure orientation supposée des agrégats dans cette dernière.

## 3.2 Caractérisation des pièces finales à l'état solide

### 3.2.1 Propriétés électriques des pièces injectées et compressées

Nous comparons les propriétés électriques mesurées dans l'épaisseur des nanocomposites injectés et compressés (figure III.32.a et b).

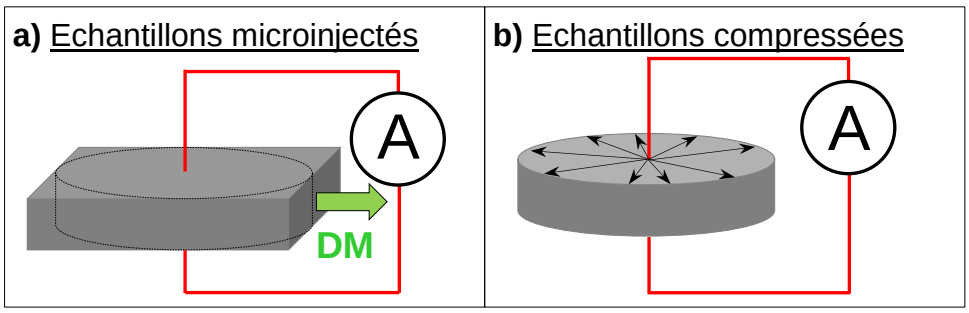



Figure III.32 : Schéma de mesures des propriétés électriques pour les échantillons microinjectés, a), et compressés à chaud, b)

Les mesures de conductivité et de permittivité (figures III.33 et 34) montrent une différence nette entre les deux procédés. Les échantillons compressés (figure III.33.b et III.34.b) révèlent une modification des propriétés électriques en fonction de la teneur en MWNT qui traduit le passage du seuil de percolation électrique.

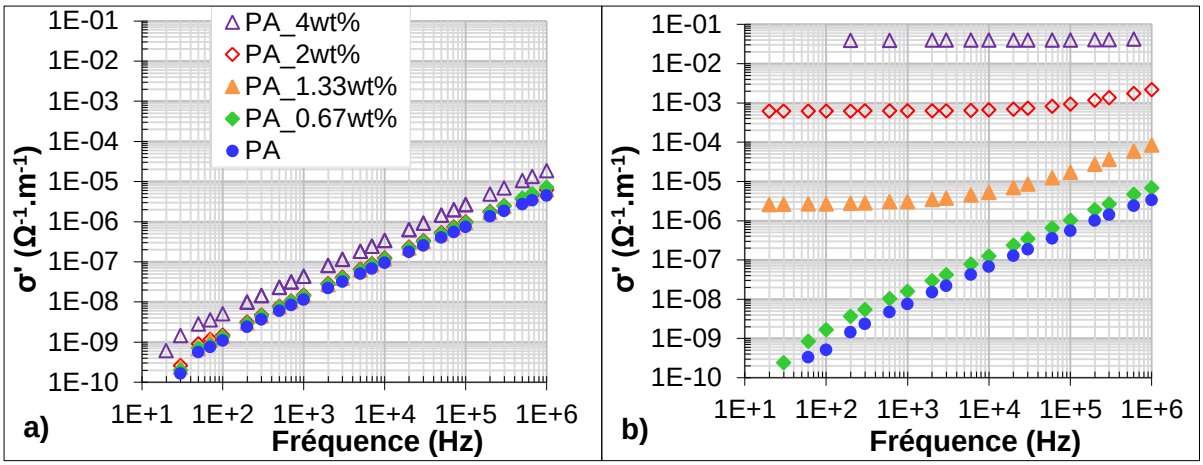



Figure III.33 : Spectre de la conductivité à T = 23°C des échantillons mis en forme par a) microinjection d'épaisseur de 0,5 mm et b) compression à chaud d'épaisseur 0,5 ou 1 mm

Dans le cas des plaques injectées (figures III.33.a et III.34.b), l'ensemble des nanocomposites ainsi que le PA 12 présentent la même dépendance en fréquence, suivant une loi puissance, de même que le PA 12 et le PA/0,67wt% compressés, teneurs inférieures au seuil de percolation. Les nanocomposites injectés et d'épaisseur 0,5mm présentent des comportements d'isolants électriques, semblable à celui du PA 12.

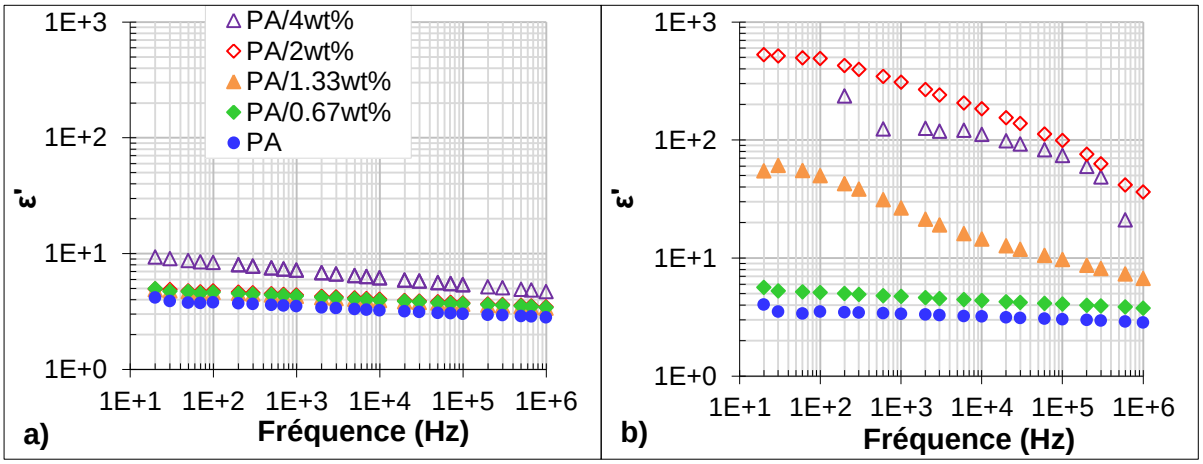



Figure III.34 : Spectre de la permittivité à T= 23°C des échantillons mis en forme par a) microinjection d'épaisseur de 0,5 mm et b) par compression à chaud d'épaisseur 0,5 ou 1 mm

Un comportement d'isolant électrique est aussi observé selon la direction DN pour l'ensemble des pièces injectées, quelle que soit leur épaisseur ou les conditions d'injection (§II.2.2.1). Le remplissage du moule dans le procédé d'injection entraîne la destruction des chemins de percolation et manifestement, les temps de refroidissement rapides ne laissent pas la possibilité au composite de relaxer sa microstructure. Les forts taux de cisaillements appliqués à la matière pendant l'écoulement conduisent-ils à une orientation des MWNT dans la direction d'écoulement ou bien à leur dispersion dans la matrice, par rupture des agrégats formés avant injection ?

Pour une orientation des MWNT dans la direction d'injection, les propriétés électriques devraient être améliorées dans la direction machine (DM), équivalente à la direction radiale pour des échantillons compressés qui n'auraient pas le temps de se relaxer. Les figures III.35.a et b représentent le schéma de mesure des propriétés électriques sur les éprouvettes extraites des échantillons injectés et compressés.

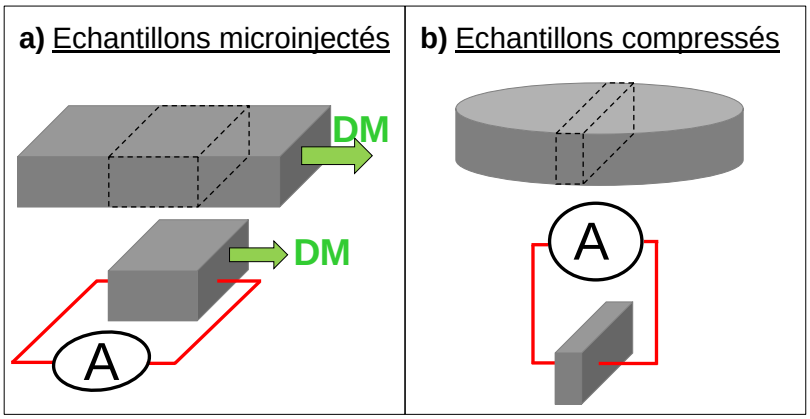



Figure III.35 : Schéma de mesure des propriétés électriques dans la direction d'écoulement, a), des échantillons microinjectés, selon DM; b), des pastilles compressées dans la direction radiale

La figure III.36 représente les spectres en conductivité et en permittivité des nanocomposites compressés dans la direction radiale et microinjectés dans la direction de référence DM. Nous observons un changement de comportement entre les nanocomposites PA/1,33 et PA/2wt% pour les échantillons compressés (figures III.36.a et b) alors que pour les échantillons microinjectés, les propriétés des nanocomposites PA/0,67 et PA/1,33wt% sont améliorées, seul le PA/4wt% présente une chute de propriétés (figures III.36.c et d).

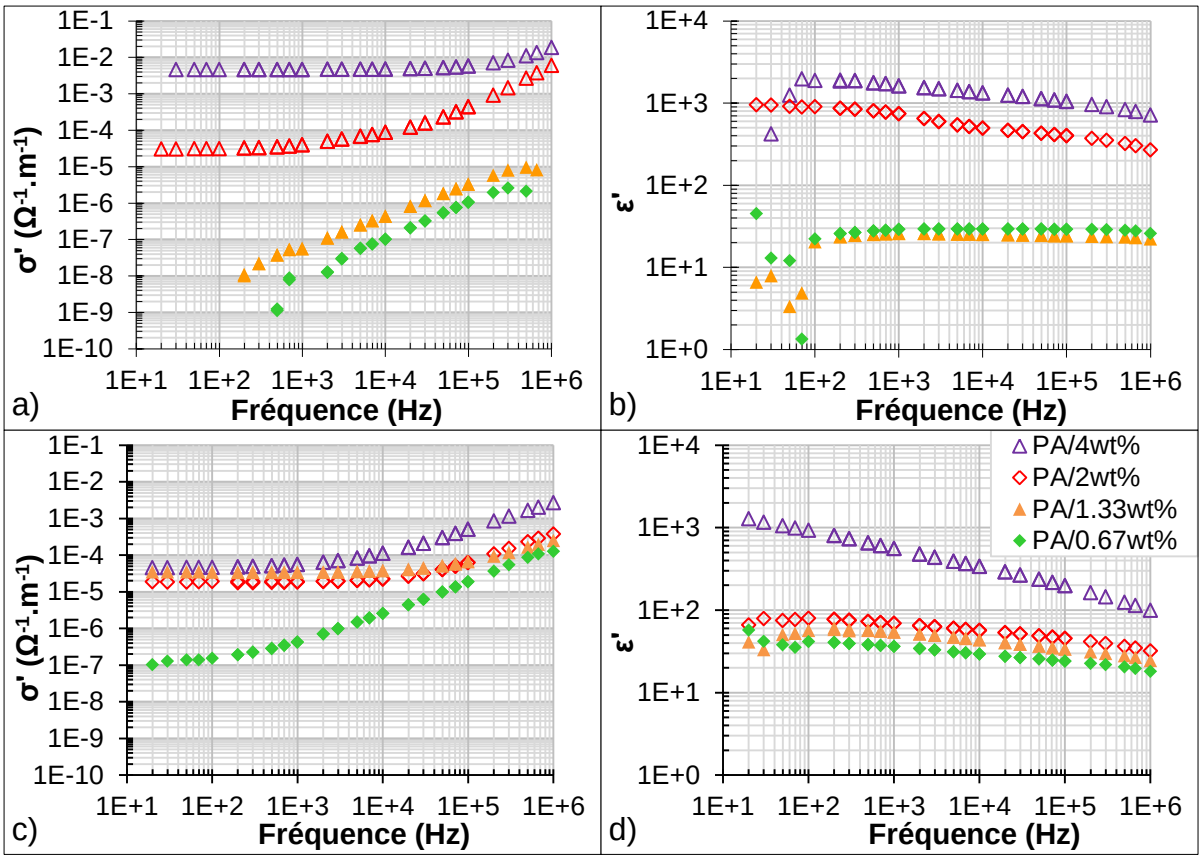



Figure III.36 : Spectres de la conductivité (a, c) et de la permittivité (b,d) mesurés pour une différence de potentiel de 1 V dans la direction radiale d'échantillons compressés (a,b) et selon la direction de référence DM pour les échantillons microinjectés en épaisseur 0,5 mm (c,d)

La différence entre les deux procédés est plus marquée sur la figure III.37 qui montre l'évolution des conductivités en fonction de la teneur en MWNT. En comparaison avec les valeurs enregistrées selon DN, les valeurs de $\sigma'$ ont augmenté pour les échantillons injectés alors qu'elles ont légèrement baissé pour les échantillons compressés. Ainsi, la mise en forme par compression à chaud des nanocomposites engendre des pièces dont la microstructure semble plus isotrope que celle obtenue en injection. Si le seuil de percolation est visible pour les échantillons compressés, la variation des propriétés électriques entre les nanocomposites injectés est faible alors que nous supposions les chemins de percolation favorisés dans le sens d'écoulement du fait de l'orientation induite par le cisaillement.

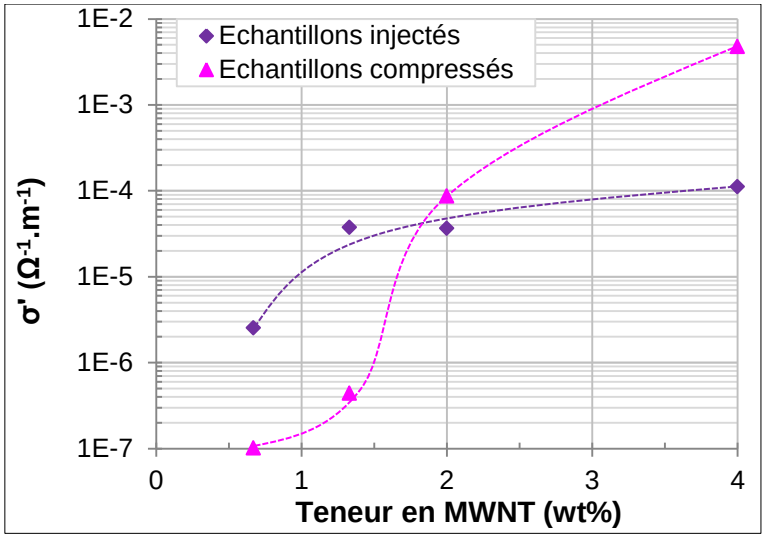



Figure III.37 : Conductivité des échantillons microinjectés d'épaisseur 0,5 mm mesurée dans la direction de référence DM et compressés mesurée dans la direction radiale en fonction de la teneur en MWNT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C

La courbe obtenue pour les échantillons compressés (figure III.37) a la même forme que celle enregistrée lors des mesures dans la direction DN bien que les valeurs de conductivité étaient supérieures. Les échantillons compressés semblent donc présenter un arrangement plutôt isotrope des MWNT. Dans le cas des échantillons microinjectés testés dans la direction DM, nous observons une augmentation de la conductivité (figure III.37) comparée aux résultats obtenus dans la direction DN. Du *et al*, suggèrent qu'une forte anisotropie réduise la probabilité de contact entre fibres dans la direction d'orientation ainsi la conductivité serait probablement meilleure pour une plus faible anisotropie [Du *et al*, 2005]. Ainsi, il semble que les échantillons microinjectés soient préférentiellement orientés selon DM sans toutefois présenter une forte anisotropie. Cette interprétation est confortée par les résultats obtenus par spectroscopie Raman.

De plus, nous remarquons une inversion du comportement conducteur dans la direction d'écoulement autour du seuil de percolation entre les échantillons injectés et compressés (figure III.37) : les échantillons injectés sont plus conducteurs que les échantillons pressés pour des teneurs inférieures au seuil de percolation. Cependant, nous n'avons actuellement pas d'explication à ce phénomène.

L'augmentation modérée de conductivité dans le sens de l'écoulement est peut être alors liée à l'orientation qui ne serait pas uniquement dirigée selon DM. Nous avons ainsi comparé les propriétés électriques selon DM et DT (figure III.38.a et b) afin de mieux comprendre l'origine de la rupture des chemins de percolation, en injection.

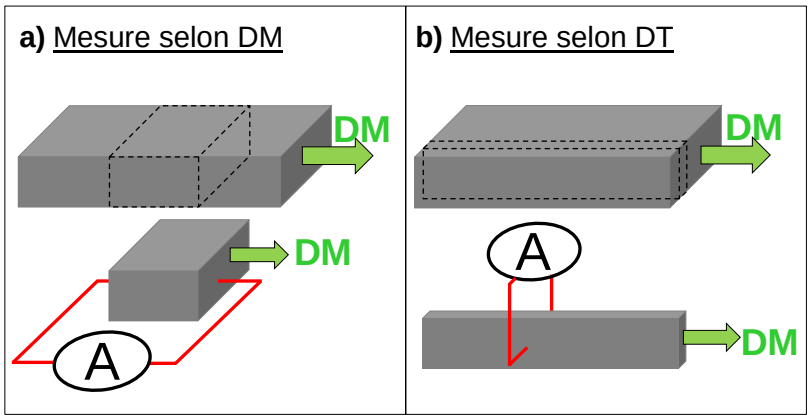



Figure III.38 : Schéma de mesure des propriétés électriques des plaques microinjectées selon DM, a), et DT, b)

Nous avons aussi ajouté les résultats mesurés selon DN aux mesures obtenues selon DM et selon DT (figure III.39). Si une orientation forte existe, la différence des valeurs mesurées selon DM et DT doit être nette.

Outre une augmentation de la conductivité en fonction de la teneur en MWNT, les valeurs de conductivité et de permittivité s'échelonnent des plus faibles au plus fortes des mesures selon DN, DT et DM (figure III.39 et III.40). Nous en déduisons que les chemins de percolation sont majoritaires selon DM d'où une orientation dans la direction de l'écoulement.

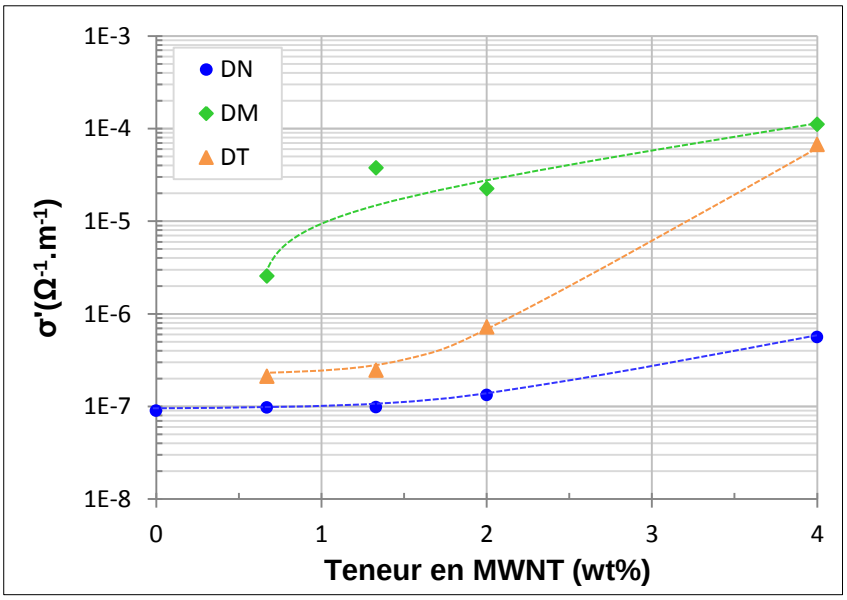



Figure III.39 : Conductivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23°C

De plus, la figure III.40 révèle une différence marquée entre les éprouvettes mesurées selon DN et selon DT ou DM ce qui montre que les plus fortes valeurs de conductivité sont atteintes selon DM. Nous supposons alors que l'échantillon connaît une légère anisotropie selon DM et donc les MWNT ont probablement été orientés dans le plan d'écoulement pendant l'injection (DM, DT).

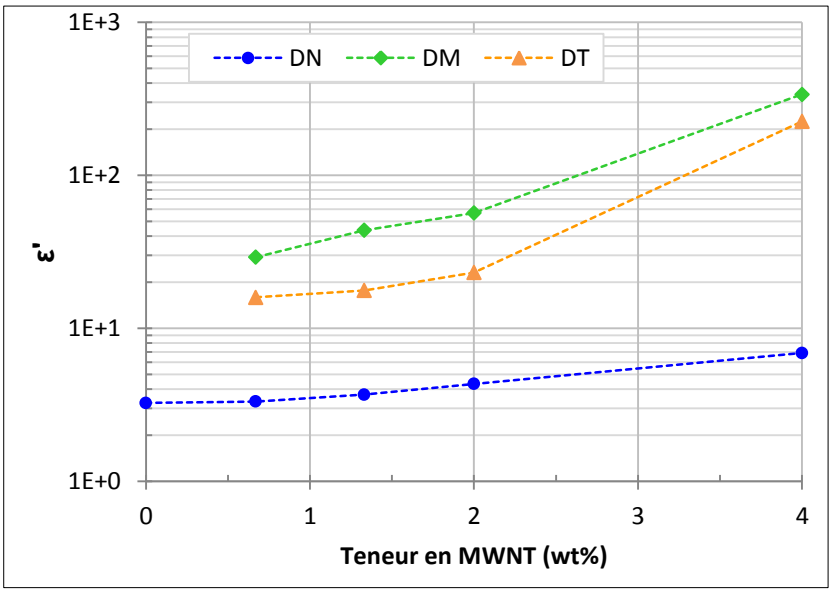



Figure III.40 : Permittivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23°C

D'après les résultats obtenus en Raman et les valeurs de conductivité enregistrées dans les directions DN, DM et DT, le procédé de microinjection semble entraîner dans le cas des nanocomposites PA12/MWNT une orientation des agrégats dans le plan d'écoulement, ces agrégats pourraient avoir été formés durant l'étape de fusion ou bien être apparus durant l'écoulement. Cette dernière hypothèse semble moins probable étant donné les temps de relaxation des MWNT dans le fondu et la rapidité du transfert de matière en injection.

### 3.2.2 Influence de l'épaisseur sur les propriétés électriques

Les résultats présentés sur la figure III.41 ont été obtenus pour des échantillons d'épaisseur 0.5 et 0.3 mm, microinjectés dans le moule dont la section du seuil est égale à la section du moule. La conductivité a été enregistrée dans les directions DM et DT.

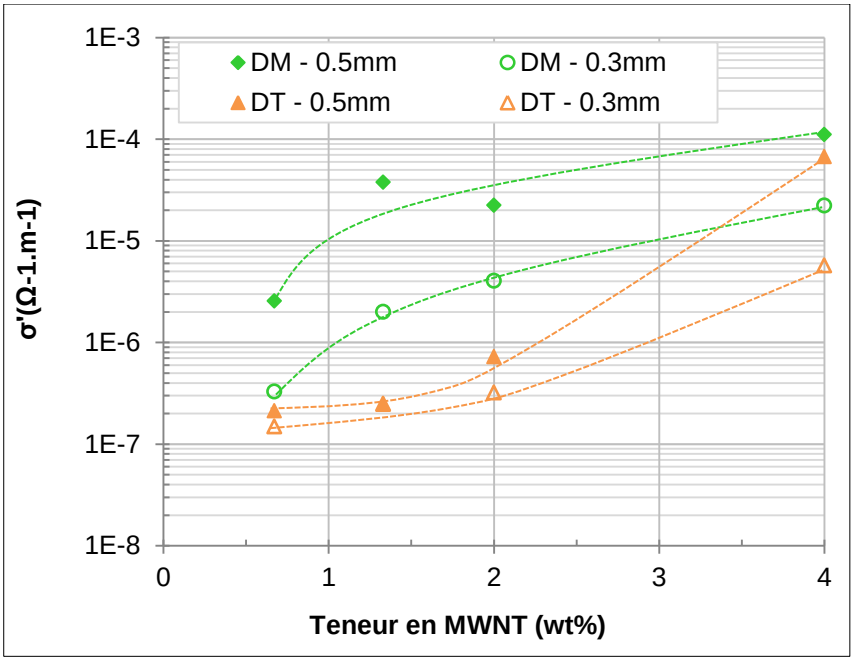



Figure III.41 : Conductivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm et 0,3 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C

Le cisaillement qui s'applique aux échantillons pendant leur mise en forme par injection conduit à l'orientation de la microstructure dans le plan d'écoulement. La réduction des épaisseurs d'injection dans des conditions de remplissage similaires, même vitesse de piston, entraîne une augmentation du taux de cisaillement. La différence des valeurs de conductivité selon DM et DT est réduite dans le cas de l'épaisseur 0,3 mm par rapport à 0,5 mm. Or une forte orientation des MWNT tend à réduire la probabilité de contact entre les tubes, d'où la réduction de conductivité mesurée en injection par rapport à la compression et celle mesurée lorsque l'épaisseur de moule diminue [Du *et al*, 2005]. En supposant une plus forte orientation des MWNT dans le cas de 0,3 mm, la conductivité selon DT devrait elle aussi diminuer. Alors la réduction d'épaisseur de moule ne semble pas orienter grandement les MWNT mais plutôt accroître leur dispersion. En effet, la dispersion des MWNT couplée à une orientation, faible mais existante, tendra à baisser la probabilité de contact selon DM sans trop affecter la conductivité selon DT alors qu'une forte orientation annihilerait les possibilités de contact aussi bien selon DM que selon DT.

L'hypothèse qui favorise la dispersion des MWNT lors de la réduction de l'épaisseur est confortée par les mesures de permittivité présentées sur la figure III.42. En effet, la caractérisation des nanocomposites a montré que la permittivité augmente avec la teneur en MWNT. Il existe de nombreux agrégats dans le nanocomposite et donc de nombreuses interfaces de type MWNT/polymère, MWNT/MWNT qui favorisent de fortes valeurs de $\varepsilon'$.

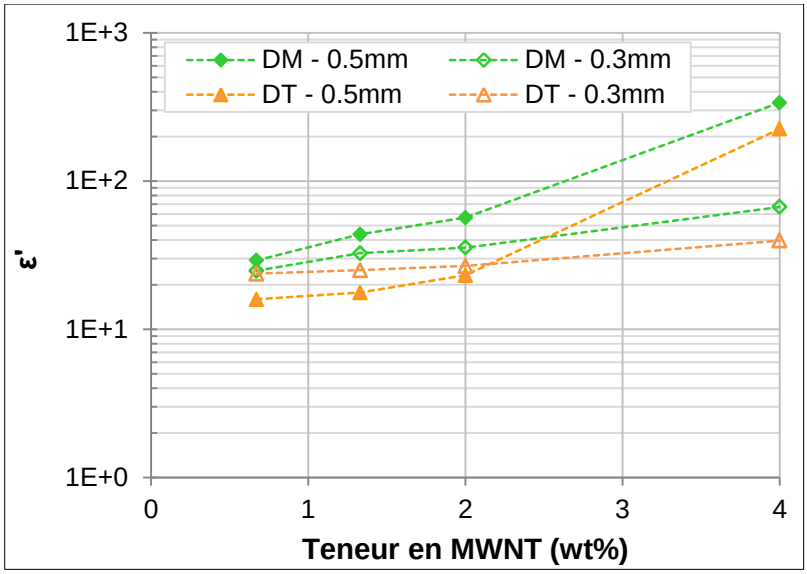



Figure III.42 : Permittivité des plaques microinjectées d'épaisseur 0,5 mm et 0,3 mm mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C

Les injections ont été réalisées sur deux moules qui diffèrent par les seuils d'injection (§II.2.2.1). Les pièces obtenues sur la presse Inserjet présentent un seuil rectangulaire qui représente la section de la pièce alors que celles produites sur la seconde presse ont un seuil carré de 0,5 mm de côté. Les valeurs de conductivité et de permittivité présentées sur les figures III.41 et III.42 ont été mesurées sur des échantillons injectés avec un seuil d'injection rectangulaire de 12×0,5 mm². Ces valeurs sont comparées aux valeurs mesurées pour des échantillons injectées par le seuil de 0,5mm de côté (figures III.43 et III.44). Chaque échantillon a une épaisseur de 0,5 mm et est testé dans les 3 directions de l'échantillon.

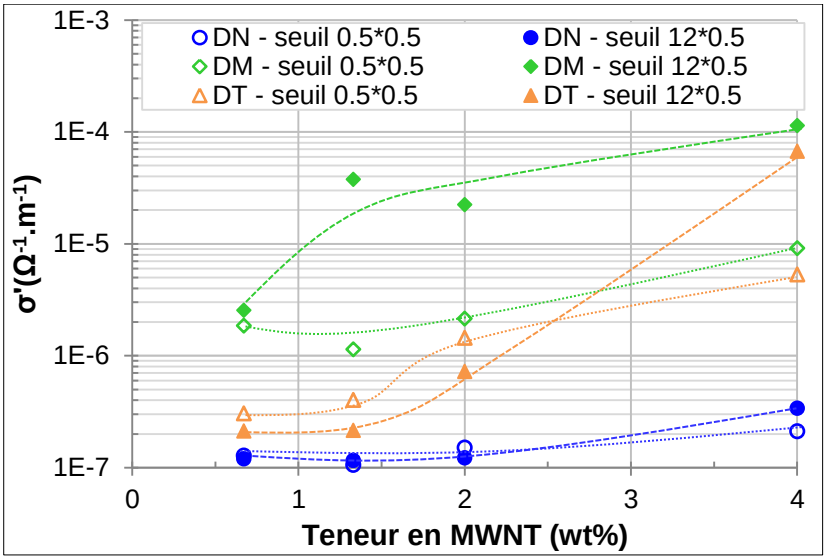



Figure III.43 : Conductivité des plaques d'épaisseur 0,5 mm microinjectées avec des seuils de 12×0,5 mm² et 0,5×0,5 mm² mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C

La réduction du seuil d'injection entraîne selon DM une chute de conductivité de l'ordre d'une décade qui suggère l'orientation des charges. La différence entre les valeurs de conductivité selon DM et DT s'amoindrit ce qui va à l'encontre de l'hypothèse d'une forte orientation et suggère au contraire une meilleure dispersion des charges dans la matrice. Nous supposons alors que les agrégats formés dans le fondu avant injection sont plus altérés dans le cas du seuil carré. Cependant, le comportement selon DN est le même quel que soit le seuil d'injection considéré et les charges sont donc orientées préférentiellement dans le plan de l'écoulement.

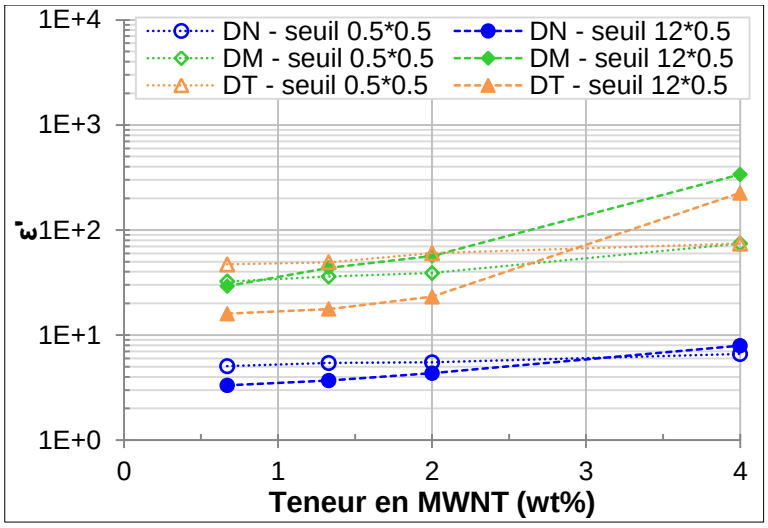



Figure III.44 : Permittivité des plaques d'épaisseur 0,5 mm microinjectées avec des seuils de 12×0,5 mm² et 0,5×0,5 mm² mesurée en fonction de la teneur en MWNT selon DN, DM et DT, pour f = $10^4$ Hz et T = 23 °C

L'évolution des propriétés pour une réduction d'épaisseur du moule ou la réduction du seuil d'injection sont très voisines. La diminution des dimensions des cavités en microinjection entraîne une orientation des charges dans le plan d'écoulement et préférentiellement selon la direction d'injection ainsi que leur dispersion par désintégration supposée des agrégats préexistants dans le fondu lors d'un cycle d'injection.

Ainsi les mesures électriques des échantillons d'épaisseur 0,5 et 0,2 mm injectés dans un moule qui présente un seuil d'injection carré de 0,5×0,5 mm² ont des évolutions semblables à celle observées dans le cas des échantillons d'épaisseur 0,5 et 0,3 mm.

Les mesures électriques sur pièces injectées ont permis d'établir l'influence du procédé et d'émettre des hypothèses sur l'origine des propriétés finales. L'injection entraîne l'orientation des charges dans la direction d'écoulement mais favorise aussi leur dispersion dans la matrice d'où une diminution de la conductivité par rapport aux nanocomposites compressés.

## 3.3 Influence d'un recuit des pièces microinjectées

La microstructure induite par le procédé de microinjection, étudiée par analyse Raman et par des mesures électriques, pourrait être amenée à évoluer dans le temps ou sous l'effet d'une hausse de la température. C'est ainsi que nous nous sommes intéressés à l'influence d'un recuit sur les propriétés électriques. Pour ce faire, les pièces injectées ont été soumises à une rampe de température lente, 3 °C.min$^{-1}$, de la température ambiante à 230 °C (figure III.45). La conductivité électrique augmente tout au long du recuit mais de façon identique pour tous les nanocomposites. En effet, la température augmente la mobilité moléculaire et la conduction ionique à travers la matrice. Le comportement unique quel que soit la teneur des échantillons montre que les MWNT sont emprisonnés dans la matrice et ne peuvent par former de nouveaux chemins de percolation même après le passage de la température de transition vitreuse qui se manifeste entre 40 et 50 °C, ils sont sans doute bloqués par les lamelles cristallines, le phénomène étant accentué par le fait que les NTC ont un effet nucléant, ainsi des lamelles cristallines prennent naissance à la surface des NTC.

Nous observons entre 170 et 180 °C un changement de pente des courbes qui correspond à la fusion des nanocomposites et de la matrice. La fusion apporte la mobilité nécessaire aux MWNT pour se mouvoir dans le fondu et former de nouveaux chemins de percolation. Le nanocomposite de plus forte teneur est le premier à voir sa conductivité augmenter, après environ 400 s. Nous observons ensuite une augmentation de la conductivité pour le PA/2wt% et le PA/1,33wt%, 600 et 900 s après la fusion. Cette expérimentation montre finalement que la réorganisation du réseau percolant de MWNT demande plusieurs minutes à l'état fondu, bien que la relaxation moléculaire, compte tenu de la masse molaire du PA12, soit plutôt de l'ordre de la seconde.

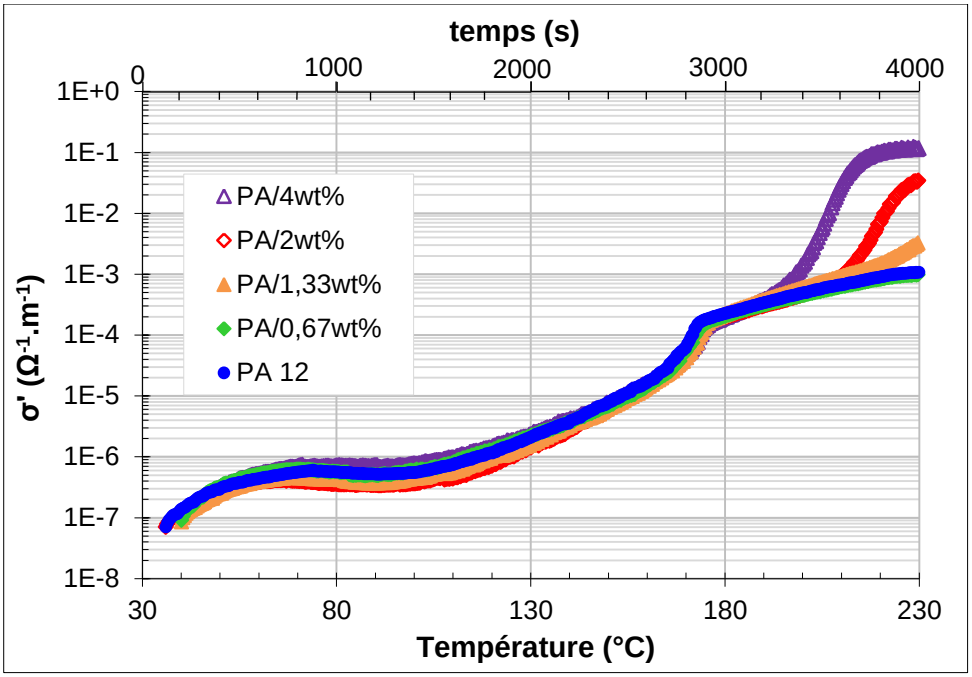



Figure III.45 : Evolution de la conductivité électrique des nanocomposites PA/0,67 ; 1,33 ; 2 et 4wt% injecté en épaisseur 0,5 mm et soumis à une rampe de température de 3 °C/min de 26 à 230 °C

Les valeurs de conductivité mesurées après création de nouveaux chemins de percolation dans le fondu ont un niveau similaire à celui mesuré pour les composites compressés à l'état fondu. Ainsi, nous retrouvons des niveaux de conductivité d'avant injection mais les MWNT étant totalement immobiles dans la matrice, il faut soumettre les nanocomposites à des températures supérieures à la température de fusion.

# Conclusions et Perspectives

Ce travail de thèse a porté sur les nanocomposites PA 12/MWNT et leur mise en forme par injection en faibles épaisseurs (de 0,5 à 0,2 mm), d'où la dénomination microinjection. L'objectif de l'étude consistait à caractériser la microstructure et les propriétés électriques induites par l'écoulement et la solidification lors d'un procédé de mise en forme par injection.

Afin d'établir un point de comparaison (microstructure de référence supposée être assez isotrope), des nanocomposites extrudés et compressés à chaud ont été testés à l'état fondu en rhéométrie dynamique mais aussi par spectroscopie diélectrique pour caractériser leur permittivité et conductivité complexes. Leur comportement électrique à l'état solide a aussi été déterminé et a servi de point de référence pour les propriétés finales des pièces injectées. Un banc de mesures couplées des propriétés rhéologiques et électriques sous écoulement a été développé. En effet, pendant la mise en forme, des contraintes mécaniques d'écoulement et des gradients thermiques sont appliquées aux nanocomposites et conditionnent fortement la microstructure donc les propriétés des pièces finales. Enfin, l'analyse a été complétée par des essais de spectroscopie Raman afin d'estimer l'orientation des MWNT sur les pièces microinjectées et comprendre les variations de propriétés électriques.

De manière générale, les résultats mesurés par différentes méthodes pour estimer les propriétés électriques et l'arrangement des MWNT des nanocomposites injectés présentent de fortes dispersions attribuables à un arrangement non reproductible des MWNT dans les granulés extrudés. Des techniques ont été mises en place dans certaines études pour limiter cet effet inhérent à la formulation par voie fondue. Cependant elles ne sont pas facilement applicables au PA 12 étant donné qu'il se dégrade très rapidement sous air et à haute température.

La caractérisation des nanocomposites compressés à l'état fondu a montré une transition rhéologique classique liquide-gel quand la teneur en MWNT augmente. Ce fait met en évidence l'apparition d'un réseau microstructural physique de MWNT (seuil de percolation rhéologique) qui s'oppose au cisaillement qui a été identifié dans la gamme de teneurs comprises entre 1 et 2wt%. D'autre part, les MWNT sont soumis à une forte agitation thermique qui facilite leur agrégation sous l'effet des forces de van der Waals. Alors il est clair qu'à l'état fondu, la microstructure du nanocomposite évolue favorisant la formation de chemins de percolation donc une augmentation de la conductivité électrique avec le temps. Les propriétés électriques de la matrice à l'état fondu et hors écoulement révèle une conductivité et une permittivité élevées par rapport à l'état solide dues à l'augmentation de la polarisation dipolaire dans les chaînes de polymère. La contribution de cette polarisation attenue fortement l'amplitude des variations de part et d'autre du seuil de percolation.

A l'état solide, la matrice affiche clairement un comportement d'isolant électrique et l'addition de MWNT entraîne une transition vers un comportement de conducteur électrique. Selon la théorie de la percolation, la conductivité électrique en courant continu, $\sigma_{DC}$, dépend de la fraction en masse de MWNT, $p$, en suivant la relation $\sigma_{DC} \propto (p - p_c)^t$, où $p_c$ est le taux de MWNT au seuil de percolation électrique ; ainsi, le seuil de percolation électrique a été estimé à 1,2wt% pour nos échantillons pressés. Pour ce seuil de percolation, l'exposant de conductivité $t$ vaut 3,1, valeur supérieure à celle attendue de 1,99 dans un système à 3 dimensions. Ceci pourrait s'expliquer par l'existence d'une conduction électrique par effet tunnel entre les MWNT.

En injection, le transfert de la matière vers le moule se traduit par l'application de fortes contraintes de cisaillement sur les nanocomposites. Pour mettre en évidence les phénomènes rhéologiques mis en jeu et déterminer l'influence de ce type d'écoulement sur les propriétés électriques, nous avons réalisé des essais de rhéologie en cisaillement continu couplés à des mesures électriques sur les nanocomposites à l'état fondu. Dans le cas des nanocomposites, la viscosité apparente augmente au début du cisaillement puis chute lorsque la déformation atteint une valeur critique. Ce phénomène peut être attribué à l'opposition d'un réseau primaire mais peut aussi refléter la formation d'agrégats suivie d'une altération de la structure. Les valeurs maximales de viscosité apparente enregistrées avant désagrégation augmentent avec la teneur en MWNT alors que les valeurs de déformations correspondantes diminuent. La résistance du réseau de MWNT augmente donc avec la teneur en MWNT mais apparaît à la fois plus fragile.

A faibles taux de cisaillement (0,02 $s^{-1}$) alors que la viscosité apparente augmente puis diminue selon la description précédente, les propriétés électriques des nanocomposites avec des teneurs de MWNT éloignés du seuil de percolation restent quasiment constantes. Ainsi le réseau électrique des MWNT n'est pas directement assimilable au réseau mécanique qui gouverne les propriétés rhéologiques.

Pour un taux de cisaillement cent fois plus élevé (1 $s^{-1}$), la conductivité électrique observe une chute suivie immédiatement d'une augmentation, sans pour autant atteindre le niveau avant écoulement même après quelques minutes. Dans ce cas, la structure percolante préexistante est rompue puis apparaît un phénomène de percolation dynamique dû à la formation de nouveaux chemins de percolation dans l'écoulement. Pour les nanocomposites de teneur inférieure au seuil de percolation, la conductivité augmente régulièrement de près d'une décade du fait du rapprochement statistique des MWNT ou agrégats. Pour tous les nanocomposites testés, l'arrêt du cisaillement s'accompagne d'une augmentation de la conductivité par agrégation. D'autre part, nous observons logiquement une forte sensibilité des propriétés électriques pour les teneurs proches du seuil de percolation soit 1,33wt%.

Les MWNT ont un fort effet nucléant qui se traduit par l'augmentation de la température de cristallisation des nanocomposites avec la teneur en MWNT. Elle passe de 158 °C pour le PA 12 à 165 °C dans le cas du PA/4wt% MWNT. Ce fait influence le procédé de microinjection, où les nanocomposites subissent aussi un fort gradient de température dès leur entrée dans le moule. Des essais de refroidissement à 3 °C.min$^{-1}$ montrent une chute régulière de conductivité avec la température, plus marquée à la température de cristallisation due à la perte de mobilité moléculaire de la matrice. Cependant, la potentielle relaxation de la microstructure induite en écoulement apparait beaucoup plus longue que le temps de solidification lors du procédé de microinjection. En d'autres termes, la microstructure induite par le cisaillement reste figée lors de la microinjection.

Bien que les moyens expérimentaux conventionnels dont nous disposons ne permettent pas de reproduite les taux de cisaillement et les gradients de température développés lors du procédé de microinjection, le couplage rhéologie/propriétés électriques paraît être un point de départ intéressant à la compréhension de l'arrangement des MWNT induit par le procédé.

A l'état solide, nous avons caractérisé le comportement électrique mesuré dans l'épaisseur des pièces microinjectées et la conductivité révèle une rupture des chemins de percolation en comparaison avec les pièces compressés. Aussi cette grandeur est plus grande dans la direction d'injection que dans la direction transverse bien que l'anisotropie ne soit pas très forte. Alors il semblerait que les MWNT se présentent sous une forme agrégée et que ce soit ces agrégats qui s'orientent pendant le procédé de microinjection.

La réduction d'épaisseur de 0,5 mm à 0,3 mm entraîne une légère chute des valeurs de conductivité mesurées dans les directions d'injection et transverse. La même tendance est observée pour des nanocomposites injectés dans le moule présentant un seuil de section réduite (de 6 à 0,25 mm²). Ainsi la réduction de la section d'injection engendrerait une meilleure dispersion par rupture supposée des agrégats présents dans le nanocomposite à l'état fondu avant transfert de la matière, et se traduirait par une diminution de la conductivité dans la direction d'injection et une légère augmentation dans la direction transverse.

Ces conclusions ont été confirmées par les mesures réalisées en spectroscopie Raman au cœur des pièces microinjectées et dans la zone de peau. Bien que l'orientation des MWNT paraisse plus marquée dans la zone de peau, les facteurs d'Herman compris entre 0 et 0,2 et la très large distribution d'orientation observée révèlent une faible orientation globale. De plus, une forte dispersion est notée quel que soit le nanocomposite testé. Celle-ci s'expliquerait par la présence systématique d'agrégats dans tous les nanocomposites. Même si ces agrégats s'orientent dans l'écoulement, à l'échelle de détection de la spectroscopie Raman, nous n'observons qu'un fort enchevêtrement des MWNT.

Pour conclure de façon très générale, le nanocomposite PA 12/MWNT compressé possède un seuil de percolation de 1,2 % en masse qui entraîne une large variation des propriétés électriques et diélectriques. Pour une fréquence électrique de 100 Hz, nous observons un saut de la conductivité d'environ 7 décades et la permittivité est multipliée par 100. En injection, l'application d'un écoulement altère fortement le réseau de percolation. Les nanocomposites présentent des propriétés très proches de la matrice PA 12 dans l'épaisseur des pièces et, dans la direction d'injection, restent inférieures à celles des échantillons compressés. La microstructure que nous aurions pu supposer orientée n'a pas été mise en évidence par les mesures de spectroscopie Raman. Les déformations imposées à l'état fondu et rencontrées lors de la mise en forme, amoindrissent le gain de l'addition de MWNT et ne permettent pas de garantir une amélioration des propriétés électriques.

Perspectives

- L'analyse des mesures électriques et en spectroscopie Raman, deux techniques indirectes, n'ont pas permis de trancher quant à l'arrangement des MWNT dans les pièces injectées. L'étude pourrait alors être complétée par l'observation directe des microstructures en microscopie électronique à transmission.

- L'estimation de l'orientation par la spectroscopie Raman semble une technique très prometteuse. La mise en place d'essais plus approfondis sur les différents nanocomposites ainsi qu'une cartographie des échantillons pourrait nous aider à préciser la microstructure induite.

- Enfin nous nous sommes intéressés tout particulièrement à la conductivité que l'on peut mettre en relation avec la microstructure des MWNT par l'existence du réseau de percolation. L'injection permet de réduire la conductivité électrique tout en gardant le bénéfice de l'addition des NTC pour la permitivité. L'étude pourrait alors être approfondie pour estimer le potentiel des nanocomposites injecté pour des applications aux systèmes de stockage d'énergie.

# Références


Abbasi S., Carreau P.J., Derdouri A., Moan M. Rheological properties and percolation in suspensions of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate, Rheol. Acta, 48 : 943-959, 2009

Abbasi S., Carreau P.J., Derdouri A., Flow induced orientation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate nanocomposites: Rheology, conductivity and mechanical properties, Polymer, 51 : 922-935, 2010

Abbasi S., Derdouri A., Carreau P.J. Properties of microinjection molding of polymer multiwalled carbon nanotube conducting composites, Polym. Eng. Sci., 51 : 992-1003, 2011

Abdel-Goad M., Pötschke P. Rheological characterization of melt processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, J. Non-Newt. Fluid Mech., 128 : 2-6, 2005

Aït Hocine N., Médéric P., Aubry T. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure, Polymer Testing., 27 : 330-339, 2008

Alig I., Dudkin S.M., Jenninger W., Marzantowicz M. AC conductivity and dielectric permittivity of poly(ethylene glycol) during crystallization: Percolation picture, Polymer, 47 : 1722-1731, 2006

Alig[1] I., Lellinger D., Dudkin S.M., Pötschke P. Conductivity spectroscopy on melt processed polypropylene-multiwalled carbon nanotube composites: Recovery after shear and crystallization, Polymer, 48 : 1020-1029, 2007

Alig[2] I., Skipa t., Engel M., Lellinger D., Pegel S., Pötschke P. Electrical conductivity recovery in carbon nanotube-polymer composites after transient shear, Phys. Stat. Sol. (b), 244 : 4223-4226, 2007

Alig[1] I., Lellinger D., Engel M., Skipa T., Pötschke P. Destruction and formation of a conductive carbon nanotube network in polymer melts: In-line experiments, Polymer, 49 : 1902-1909, 2008

Alig[2] I., Skipa T., Lellinger D., Bierdel M., Meyer H. Dynamic percolation of carbon nanotube agglomerates in a polymer matrix: comparison of different model approaches, Phys. Stat. Sol. (b), 245, 2264-2267, 2008

Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., Bai J.B. Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite, Comp. Sci. Tech., 62 : 1993-1998, 2002

Balberg I., Anderson C.H., Alexander S., Wagner N. Excluded volume and its relation to the onset of percolation, Phys. Rev. B, 30 : 3933-3943, 1984

Balberg I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites, Carbon, 40 : 139-143, 2002

Barrau S., Demont P., Peigney A., Laurent C., Lacabanne C. DC and AC conductivity of carbon nanotubes-Polyepoxy composites, Macromol., 36 : 5178-5194, 2003

Baughman R.H., Zakhidov A.A., de Heer W.A. The route toward applications, Science, 297 : 787-792, 2002

Bauhofer W., Kovacs J. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites, Comp. Sci. Tech., 69 : 1486-1498, 2009

Bauhofer W., Schultz S.C., Eken A.E., Skipa T., Lellinger D., Alig I., Tozzi E.J., Klingenberg D.J. Shear-controlled electrical conductivity of carbon nanotubes networks suspended in low and high molecular weight liquids, Polymer, 51 : 5024-5027, 2010

Bay R.S., Tucker III C.L. Fiber orientation in simple injection moldings. Part II: Experimental results, Polym. Comp., 13 : 332-341, 1992

Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H., Smalley R.E. Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite, Polymer, 44 : 2373-2377, 2003

Bhattacharyya A.R., Pötschke P., Abdel-Goad M., Fischer D. Effect of encapsulated SWNT on the mechanical properties of melt mixed PA12/SWNT composites, Chem. Phys. Lett., 392 : 28-33, 2004

Bhattacharyya A.R., Bose S., Kulkarni A.R., Pötschke P., Häußler L., Fischer D., Jehnichen D. Styrene maleic anhydride copolymer mediated dispersion of single wall nanotubes in polyamide 12: Crystallization behavior and morphology, J. Appl. Polym. Sci., 106 : 345-353, 2007

Bokobza L. Mechanical, electrical and spectroscopic investigations of carbon nanotube-reinforced elastomers, Vibr. Spectrosc., 51 : 52-59, 2009

Bose S., Bhattacharyya A.R., Kulkarni A.R., Pötschke P. Electrical, rheological and morphological studies in co-continuous blends of polyamide 6 and acrylonitrile-butadiene-styrene with multiwall carbon nanotubes prepared by melt blending, Comp. Sci. Tech., 69 : 365-372, 2009

Bowen C.R., Almond D.P. Modelling the ‘universal’ dielectric response in heterogeneous materials using microstructural electrical networks, Mater. Sci. Technol., 22 (6) : 719-724, 2006

Broadbent S.R., Hammersley J.M. Percolation processes I.Crystals and mazes, Camb. Philos., 53 : 629-641, 1957

Brosse A.C. Dispersion des nanotubes de carbone à l’aide de copolymères triblocs dans des matrices en polyamide : Relation morphologie-propriétés électriques, Thèse de doctorat, UPMC, Paris, 2009

Bunde A., Dieterich W. Percolation in composites, J. Electroceram., 5 : 81-92, 2000

Chae H.G., Minu M.L., Kumar S. Oriented and exfoliated single wall carbon nanotubes in polyacrylonitrile, Polymer 47, 3494-3504, 2006

Chávez-Medellín R., Sanchez de Almeida Prado L.A., Schulte K. Polyamide-12/functionalized carbon nanofiber composites: Evaluation of termal and mechanical properties, Macromol. Mater. Eng., 295 : 397-405, 2010

Chauvet O., Benoit J.M., Corraze B. Electrical, magneto-transport and localization of charges carriers in nanocomposites based on carbon nanotubes, Carbon, 42 : 949-952, 2004

Crowson R.J., Folkes M.J., Bright P.F. Rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics and its application to injection molding I. Fiber motion and viscosity measurement, Polym. Eng. Sci., 20 : 925-933, 1980

Dalmas F., Dendievel R., Chazeau L., Cavaillé J.Y., Gauthier C. Carbon nanotube-filled polymer composites. Numerical simulation of electrical conductivity in three-dimensional entangled fibrous networks, Acta Mater., 54 : 2923-2931, 2006

Dan B., Irvin G.C., Pasquali M. Continuous and scalable fabrication of transparent conducting carbon nanotube films, ACS nano, 3 : 835-843, 2009

De Gennes P.G. La percolation : un concept unificateur, La Recherche, 7 : 921-926, 1976

De la Vega A., Kovacs J.Z., Bauhofer W., Schulte K. Combined Raman and dielectric spectroscopy on the curing behavior and stress build up of carbon nanotube-epoxy composites, Comp. Sci. Technol., 69 : 1540-1546, 2009

Deng[1] H., Skipa T., Zhang R., Lellinger D., Bilotti E., Alig I., Peijis T. Effect of melting and crystallization on the conductive network in conductive polymer composites, Polymer, 50 : 3747-3754, 2009

Deng[2] H., Zhang R., Bilotti E., Loos J., Peijis T. Conductive polymer tape containing highly oriented carbon nanofillers, J. Appl. Polym. Sci., 113 : 742-751, 2009

Dray D., Gilormini P., Régnier G. Comparison of several closure approximations for evaluating the thermoelastic properties of an injection molded short-fiber composite, Comp. Sci. Tech., 67 : 1601-1610, 2007

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon nanotubes : Synthesis, structure, properties, and applications, Ed. Springer, Berlin, 2001

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Charlier J.C., Hernández E. Electronic, therman and mechanical properties of carbon nanotubes, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362 : 2065-2098, 2004

Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A. Raman spectroscopy of carbon nanotubes, Physics Reports, 409 (2) : 47-99, 2005

Dubois J.C. Propriétés diélectriques des polymères, Techniques de l'ingénieur, Traité Electronique E 1 850, 1998

Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., Winey K.I. Nanotube networks in polymer nanocomposites : rheology and electrical conductivity, Macromol., 37 : 9048-9055, 2004

Du F., Fischer J.E., Winey K.I. Effect of nanotube alignment on percolation conductivity in carbon nanotube/polymer composites, Phys. Rev. B, 72 : 121404-1-121404-4, 2005

Dyre J.C., Schrøder T.B. Universality of ac conduction in disordered solids, Rev. Mod. Phys., 72 : 873-892, 2000

El Bounia N.E., Piccione P.M. Experimental investigation of the rheological and electrical properties of poly(vinylidene fluoride) composites based on carbon black and carbon nanotubes synergy, J. Polym. Eng., 28 : 141-154, 2008

Endo M., Hayashi T., Ahm Kim Y., Terrones M., Dresselhaus M.S. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 362 : 2223-2238, 2004

Ezquerra T.A., Connor M.T., Roy S., Kulescza M., Fernandes-Nascimento J., Baltá-Calleja F.J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon black and carbon fibers polymeric composites, Comp. Sci. Tech., 61 : 903-909, 2001

Fischer D., Pötschke P., Brünig H., Janke A. Investigation of the orientation in composite fibers of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes by Raman microscopy, Macromol. Symp., 230 : 167-172, 2005

Frogley M.D., Zhao Q., Wagner H.D. Polarized resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes within a polymer under strain, Phys. Rev. B, 65 : 113413-1-113413-4, 2002

Frölich H. Theory of dielectrics: dielectric constant and dielectric loss, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 1958

Fuse N, Sato H, Ohki Y., Tanaka T. Effects of nanofiller loading on the molecular motion and carrier transport in polyamide, IEEE Trans. Electr. Insul., 16 : 524-530, 2009

Ganz M. Extremely Economical Micro Parts, Kunststoffe International, 99-101, 9/2010

Gao G., Çağin T., Goddard III W.A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes, Nanotechnol., 9 : 184-191, 1998

García-Gutiérrez M.C., Nogales A., Rueda D.R., Domingo C., García-Ramos J.V., Broza G., Roslaniec Z., Schulte K., Ezquerra T.A. X-ray microdiffraction and micro-Raman study on an injection moulding SWCNT-polymer nanocomposites, Comp. Sci. Technol., 67 : 798-805, 2007

Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene, Nature Materials, 6 : 183-191, 2007

Gojny F.H., Schulte K. Functionalisation effect on the thermo-mechanical behavior of multi-wall carbon nanotube/epoxy-composites, Comp. Sci. Tech., 64 : 2303-2308, 2004

Gommans H.H., Allredge J.W., Tashiro H., Park J., Magnuson J., Rinzler A.G. Fibers of aligned single-walled carbon nanotubes: Polarized Raman spectroscopy, J. App. Phys., 88 : 2509-2514, 2000

Grossiord N., Loos J., van Laake L., Maugey M., Zakri C., Koning C.E., Hart A.J. High-conductivity polymer nanocomposites obtained by tailoring the characteristics of carbon nanotube fillers, Adv. Funct. Mater., 18 : 3226-3234, 2008

Guérin B. Polyamides, Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites A 3 360, 1994

Gupta M., Wang K.K. Fiber orientation and mechanical properties of short-fiber-reinforced injection-molded composites: Simulated and experimental results, Polym. Comp., 14 : 367-382, 1993

Haggenmueller R., Gommans H.H., Rinzler A.G., Fischer J.E., Winey K.I. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods, Chem. Phys. Lett., 330 : 219-225, 2000

Harris P.J.F. Carbon nanotubes composites, Int. Mater. Rev., 49: 31-43, 2004

Hernandez E., Goze C., Bernier P., Rubio A. Elastic properties of C and $B_xC_yN_z$ composites nanotubes, Phys. Rev. Lett., 20 : 4502-4505, 1998

Hwang J., Gommans H.H., Ugawa A., Tashiro H., Haggenmueller R., Winey K.I., Fischer J.E., Tanner D.B., Rinzler A.G. Polarized spectroscopy of aligned single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B, 62 : 310-313, 2000

Iijima S., Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354 : 56-58, 1991

Inaba K., Saida K., Ghosh P., Matsubara K., Subramanian M., Hayashi A., Hayashi Y., Tanemura M., Kitazawa M., Ohta R. Determination of Young's modulus of carbon nanofiber probes fabricated by the argon ion bombardment of carbon coated silicon cantilever, Carbon, 49 : 4191-4196, 2011

Jonscher A.K. Review A new understanding of the dielectric relaxation of solids, J. Mater. Sci., 16 : 2037-2060, 1981

Jose. S, Thomas S., Lievana E., Karger-Kocsis J. Morphology and mechanical properties of polyamide 12 blends with Styrene/Ethylene-Butylene/Styrene rubbers with and without maleation, J. Appl. Polym. Sci., 95 : 1376-1387, 2005

Jose S., Selvin Thomas P., Thomas S., Karger-Kocsis J. Thermal and crystallization behaviours of blends of polyamide 12 with styrene-ethylene/butylene-styrene rubbers, Polymer, 47 : 6328-6336, 2006

Jose M.V., Steinert B.W., Thomas V., Dean D.R., Abdalla M.A., Price G., Janowski G.M. Morphology and mechanical properties of Nylon 6/MWNT nanofibers, Polymer, 48 : 1096-1104, 2007

Kaiser A.B. Heterogeneous model for conduction in carbon nanotubes, Phys. Rev. B., 57 : 1418-1421, 1998

Keszler A.M., Nemes.L, Ahmad S.R., Fang X. Characterisation of carbon nanotube materials by raman spectroscopy and microscopy- A case study of multiwalled and singlewalled samples, J. Optoelec. Adv. Mater., 6 : 1269-1274, 2004

Kim P., Shi L., Majumdar, McEuen P.L. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, Phys. Rev. Lett., 87 : 215502-1-215502-4, 2001

Kim S.H., Min B.G., Lee S.C., Park S.B., Lee T.D., Park M., Kumar S. Morphology and properties of polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composites films, Fibers & Polym., 5 : 198-203, 2004

Kirkpatrick S. Percolation and Conduction, Rev. Mod. Phys., 45 (4) : 574-588, 1973

Kis A., Zettl A. Nanomechanics of nanotubes, Phil. Trans. R. Soc. A, 366 : 1591-1611, 2008

Lagugné Labarthet F., Buffeteau T., Sourisseau C. Orientation distribution functions in uniaxial systems centered perpendicularly to a constraint direction, App. Spectro., 54 : 699-705, 2000

Leboeuf M., Ghamri N., Brulé B., Coupez T., Vergnes B. Influence of mixing conditions on rheological behavior and electrical conductivity of polyamides filled with carbon *black*, Rheol. Acta, 47 : 201-212, 2008

Lee S.H., Kim M.W., Kim S.H., Youn J.R. Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips, Eur. Polym. J., 44 : 1620-1630, 2008

Lellinger D., Xu D., Ohneiser A., Skipa T., Alig I. Influence of the injection moulding conditions on the in-line measured electrical conductivity of polymer-carbon nanotube composites, Phys. Stat. Sol. (b), 245, 2268-2271, 2008

Lellinger D., Skipa T., Böhm W., Alig I. Spatial decorrelation of the conductive nanotube network in a polymer melt, Phys. Stat. Sol. (b), 246 : 2667-2670, 2009

Li Q., Li Y., Zhang X., Chikkannanavar S.B., Zhao Y., Dangelewicz A.M., Zheng L., Doorn S.K., Jia Q., Peterson D.E., Arendt P.N., Zhu Y. Structure-dependent electrical properties of carbon nanotube fibers, Adv. Mater., 19 : 3358-3363, 2007

Lin B., Sundararaj U., Pötschke P. Melt mixing of polycarbonate with multi-walled carbon nanotubes in miniature mixers, Macromol. Mat. Eng., 291 : 227-238, 2006

Liu T., Kumar S. Quantitative characterization of SWNT orientation by polarized Raman spectroscopy, Chem. Phys. Lett., 378 : 257-262, 2003

Logakis E., Pandis Ch., Peoglos V., Pissis P., Pionteck J., Pötschke P., Mičušík M., Omastová M. Electrical, dielectric properties and conduction mechanism in melt polyamide/multi-walled carbon nanotubes composites, Polymer, 50 : 5103-5111, 2009

Logakis E., Pissis P., Pospriech D., Korwitz A., Krause B., Reuter U., Pötschke P. Low electrical percolation threshold in poly(ethylene terephthalate)/multi-walled carbon nanotube nanocomposites, Eur. Polym. J., 46 : 928-936, 2010

Lu C., Mai Y.W. Anomalous electrical conductivity and percolation in carbon nanotube composites, J. Mater. Sci., 43 : 6012-6015, 2008

Ma A.W.K., Mackley M.R. The microstructure and rheology of carbon nanotube suspensions, Int. J. Mater. Form., 1 : 75-81, 2008

Mark J.E. Polymer Data Handbook, Oxford University Press, New York, 1999

Martin J. Etude par spectroscopie Raman du polypropylène isotactique au cours de sa déformation uniaxiale, Thèse de doctorat, Université Paul-Verlaine de Metz, Metz, 2009

McClory C., Pötschke P., McNally T. Influence of screw speed on electrical and rheological percolation of melt-mixed high-impact polystyrene/MWCNT nanocomposites, Macromol. Mat. Eng., 296 : 59-69, 2011

Meincke O., Kaempfer D., Weickmann H., Friedrich C., Vathauer M., Warth H. Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with acrylonitrile/butadiene/styrene, Polymer, 45 : 739-748, 2004

Mendoza R. Morphologies induites dans les pièces en polyoléfines moulées par injection, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Paris, 2005

Mnekbi C., Vincent M., Agassant J.F. Polymer rheology at high shear rate for microinjection moulding, Int. J. Mater. Form., 3 : 539-542, 2010

Mohanraj G.T, Chaki T.K, Chakraborty A., Khastgir D. Measurement of AC conductivity and dielectric properties of flexible conductive styrene-butadiene rubber-carbon black composites, J. Appl. Polym. Sci., 104 : 986-995, 2007

Molinié P. Comment modéliser un isolant en électrostatique? Approche classiques et modernes d'un problème complexe, 5ème Congrès de la Société Française d'Electrostatique, Grenoble, France, 2006

Noll A., Burkhart T., Morphological characterization and modelling of electrical conductivity of multi-walled carbon nanotube/poly(p-phenylene sulfide) nanocomposites obtained by twin screw extrusion, Comp. Sci. Tech., 71 : 499-505, 2011

Pegel S., Pötschke P., Petzold G., Alig I., Dudkin S.M., Lellinger D. Dispersion, agglomeration, and network formation of multiwalled carbon nanotubes in polycarbonate melts, Polymer, 49 : 974-984, 2008

Pegel S., Pötschke P., Villmow T., Stoyan D., Heinrich G. Spatial statistics of carbon nanotube polymer composites, Polymer, 50 : 2123-2132, 2009

Perrot C., Piccione P.M., Zakri C., Gaillard P., Poulin P. Influence of spinning conditions on the structure and properties of polyamide 12/carbon nanotube composite fibers, J. Appl. Polym. Sci., 114 : 3515-3523, 2009

Pötschke P., Fornes T.D., Paul D.R. Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, Polymer, 43 : 3247-3255, 2002

Pötschke P., Dudkin S.M., Alig I. Dielectric spectroscopy on processed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, Polymer, 44 : 5023-5030, 2003

Pötschke[1] P., Abdel-Goad M. Alig I., Dudkin S. Lellinger D. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites, Polymer, 45 : 8863-8870, 2004

Pötschke[2] P., Bhattacharyya A.R., Janke A. Melt mixing of polycarbonate with mulltiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion, Eur. Polym. J., 40 : 137-148, 2004

Pötschke P., Brünig H., Janke A., Fischer D., Jehnichen D. Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning, Polymer, 46 : 10355-10363, 2005

Poulin P., Vigolo B., Launois P. Films and fibers of oriented single wall nanotube, Carbon, 40 (10) : 1741-1749, 2002

Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M.F., Krawczak P., Dupin G., Claes M. Masterbatch-based multi-walled carbon nanotube filled polypropylene nanocomposites : Assessment of rheological and mechanical properties, Comp. Sci. Tech., 69 : 1756-1763, 2009

Rhee S., White J.L. Crystal structure and morphology of biaxially oriented polyamide 12 films, J. Polym. Sci. Part. B, 40 : 1189-1200, 2002

Richter S., Saphiannikova M., Jehnichen D., Bierdel M., Heinrich G. Experimental and theoretical studies of agglomeration effects in multi-walled carbon nanotube-polycarbonate melts, Express Polym. Lett., 3 : 753-768, 2009

Rios P.F., Ophir A., Kenig R., Zonder I., Popovitz-Biro R. Impact of injection–molding processing parameters on the electrical, mechanical, and thermal properties of thermoplastics/carbon nanotube nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., 120 : 70-78, 2011

Rousseau M.E., Lefèvre T., Beaulieu L., Asakura T., Pézolet M. Study of protein conformation and orientation in silkworm and spider silk fibers using raman microspectroscopy, Biomacromol., 5 : 2247-2257, 2004

Saito R., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Electronic structure of chiral graphene tubule, App. Phys. Lett., 60 (18) : 2201-2206, 1992

Salvetat J.P., Bonard J.M., Thomson N.H., Kulik A.J., Forró L., Benoit W., Zuppirolli L. Mechanical properties of carbon nanotubes, App. Phys. A, 69 : 255-260, 1999

Sandler J., Shaffer M.S.P., Prasse T., Bauhofer W., Schulte K., Windle A.H. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, Polymer, 40 : 5967-5971, 1999

Sandler J.K.W., Pegel S., Cadek M., Gojny F., Van Es M., Lohmar E., Blau W.J., Schulte K., Windle A.H., Shaffer M.S.P. A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres, Polymer, 45 : 2001-2015, 2004

Satapathy B.K., Weidish R., Pötschke P., Janke A. Tough-to-brittle transition on multiwalled carbon nanotube MWNT/polycarbonate nanocomposites, Comp. Sci. Tech., 67 : 867-879, 2007

Shaffer M.S.P, Windle A.H. Fabrication and characterization of carbon nanotube/Poly(vinyl alcohol) composites, Adv. Mater., 11 (11) : 937-941, 1999

Silva C.A., Viana J.C., Ferrie W.J., van Hattum W.J., Cunha A.M. Fiber orientation in injection molding with rotating flow, Polym. Eng. Sci., 48 : 395-404, 2008

Skipa T., Lellinger D., Saphiannikova M., Alig I. Shear-stimulated formation of multi-wall carbon nanotube networks in polymer melts, Phys. Stat. Sol. (b), 246 : 2453-2456, 2009

Skipa T., Lellinger D., Böhm W., Saphiannikova M., Alig I. Influence of shear deformation on carbon nanotube networks in polycarbonate melts: Interplay between build-up an destruction of agglomerates, Polymer, 51 : 201-210, 2010

Slumfeth J., Cordobes Androher X., Schulte K. Synergistic effects in network formation and electrical properties of hybrid epoxy nanocomposites containing multi-wall carbon nanotubes and carbon black, J. Mater. Sci., 44 : 3241-3247, 2009

Socher R., Krause B., Boldt R., Hermasch S., Wursche R., Pötschke P., Melt mixed nanocomposites of PA12 with MWNTs: Influence of MWNT and matrix properties on macrodispersion and electrical properties, Comp. Sci. Tech., 71 : 306-314, 2011

Spitalsky Z., Tasis D., Papagelis K., Galiotis C. Carbon nanotube-polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties, Prog. Polym. Sci., 35 : 357-401, 2010

Stauffer D. and Aharony A. An Introduction to Percolation Theory, 1st ed. , Taylor and Francis, London, 1985

Sun G., Chen G., Liu Z., Chen M. Preparation, crystallization, electrical conductivity and thermal stability of syndiotactic polystyrene/carbon nanotube composites, Carbon, 48 : 1434-1440, 2010

Tanaka M., Young R.J. Review Polarised Raman spectroscopy for the study of molecular orientation distributions in polymers, J. Mater. Sci., 41 : 963-991, 2006

Thostenson E, Ren Z., Chou T.W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites : a review, Comp. Sc. Tech., 61 : 1899-1912, 2001

Vaisman L., Larin B., Davidi I., Wachtel E., Marom G., Wagner H.D. Processing and characterization of extruded drawn MWNT-PAN composite filaments, Composites : Part A, 38 : 1354-1362, 2007

van Gurp M. The use of rotation matrices in the mathematical description of molecular orientations in polymers, Colloid. Polym. Sci., 273 : 607-625, 1995

Villmow T., Pegel S., Pötschke P., Wagenknecht U. Influence of injection molding parameters on the electrical resistivity of polycarbonate filled with multi-walled carbon nanotubes, Comp. Sci. Technol., 68 : 777-789, 2008

Vincent M., Giroud T., Clarke A., Eberhardt C. Description and modeling of fiber orientation in injection molding of fiber reinforced thermoplastics, Polymer, 46 : 6719-6725, 2005

Wang M., Wang W., Liu T., Zhang W.D. Melt rheological properties of nylon 6/multi-walled carbon nanotube composites, Comp. Sci. Tech., 68 : 2498-2502, 2008

Ward I.M. Structure and properties of oriented polymers, Second Edition, Ed. Chapman & Hall, London, 1997

Wei B.Q., Vajtai R., Ajayan P.M. Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, App. Phys. Lett., 79 : 1172-1174, 2001

Wood J.R., Zhao Q., Wagner H.D. Orientation of carbon nanotubes in polymers and its detection by Raman spectroscopy, Comp. Part. A, 32 : 391-399, 2001

Wu G., Asai S., Sumita M., Hattori T, Higuchi R., Washiyama J. Estimation of flocculation structure in filled polymer composites by dynamic rheological measurements, Colloid. Polym. Sci., 278 : 220-228, 2000

Xie X.L., Mai Y.W., Zhou X.P., Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix : A review, Mater. Sci. Eng., 49 : 89-112, 2005

Yang D.J., Wang S.G., Zhang Q., Sellin P.J., Chen G. Thermal and electrical transport in multi-walled carbon nanotubes, Phys. Lett. A, 329 / 207-213, 2004

Yang M., Koutsos Y., Zaiser M. Size effect in the tensile fracture of single-walled carbon nanotubes with defects, Nanotech., 18 : 155708-155712, 2007

Yang C., Lin Y., Nan C.W. Modified carbon nanotube composites with high dielectric constant, low dielectric loss and large energy density, Carbon, 47 : 1096-1101, 2009

Zhang Y., Yang J.H., Ellis T.S., Shi T. Crystal structures and their effects on the properties of polyamide 12/Clay and polyamide 6-polyamide 6,6/Clay nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci., 100 : 4782-4794, 2006

Zhao Q., Wagner H.D. Raman spectroscopy of carbon-nanotube-based composites, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 362 : 2407-2424, 2004

Zhihua P., Jingcui P., Yanfeng P., Yangyu O., Yantao N. Complex permittivity and microwave absorption properties of carbon nanotubes/polymer composite: A numerical study, Phys. Lett. A, 372 : 3714-3718, 2008

**Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris**
**Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux PIMM**

## Résumé

L'addition de nanotubes de carbone multiparois (MWNT) dans une matrice de polyamide 12 (PA 12), électriquement isolante, permet d'augmenter les propriétés électriques vers un comportement conducteur. Cette modification est influencée par l'arrangement des MWNT en chemins de conduction qui permettent le transfert des charges électriques entre deux électrodes. La conductivité électrique des nanocomposites isotropes atteint une valeur asymptote ($\sim 10^{-2}$ S.m$^{-1}$) pour des teneurs supérieures à 1,2% en masse (seuil de percolation électrique). En microinjection, les nanocomposites sont soumis à des taux de cisaillement très élevés ($\sim 10^{4}$ s$^{-1}$) et des gradients de températures extrêmes, qui conditionnent fortement la microstructure et les propriétés électriques de pièces mises en forme par ce procédé. Cette thèse a eu pour but d'expliquer l'influence de la vitesse de cisaillement (0,02 s$^{-1}$ – 1 s$^{-1}$) et la vitesse de refroidissement (3 °C.min$^{-1}$) sur l'évolution des propriétés électriques du nanocomposite PA12/MWNT. L'analyse de ces propriétés a permis de déduire, à l'état fondu, l'évolution de l'arrangement de MWNT dans cette fenêtre de conditions. Dans les pièces microinjectées, nous constatons une perte complète du comportement conducteur dans la direction normale au plan d'écoulement et une chute de la conductivité dans les directions d'injection et transverse. Ces faits suggèrent alors un arrangement en forme d'agrégats faiblement orientés dans le plan d'écoulement, qui est corroboré par la très large distribution d'orientation déterminée par l'analyse en spectroscopie Raman des pièces micro-injectées. Lors du procédé de microinjection, les agrégats de MWNT seraient alors cassés dans des agrégats plus petits, mais fortement déconnectés les uns des autres, expliquant ainsi la chute des propriétés électriques mais aussi l'observation d'une microstructure quasi isotrope à l'échelle macro et micro.



Mots Clés : Nanotubes de Carbone, nanocomposites, Microinjection, Microstructure induite, Permittivité électrique, Conductivité électrique, Spectroscopie Raman



## Abstract :

Addition of multi-walled carbon nanotubes (MWNT) into a polymer matrix of polyamide 12 (PA 12), typically an electrical insulator, can make the whole system electrically conductor. The arrangement of MWNT in conduction pathways would be the responsible for the conduction of electrical charges through the material. Electrical conductivity on isotropic nanocomposites may reach an asymptotic value ($\sim 10^{-2}$ S.m$^{-1}$) for MWNT content above 1,2 wt% MWNT (percolation threshold). In microinjection molding, high shear rates ($\sim 10^{4}$ s$^{-1}$) as well as severe temperature gradient are imposed to the nanocomposite leading to specific microstructures which determine at the same time the electrical properties. In this work, we were interested in studying the evolution of MWNT microstructure inside the melt PA 12 matrix (by rheological tests coupled with dielectric properties measurements) under particular shear rates (from 0,02 to 1 s$^{-1}$) and cooling rate (3 °C.min$^{-1}$) conditions. Besides, a total loss of conduction pathways in the normal direction to the flow plane is revealed when measuring the electrical conductivity on the microinjected samples. Moreover, a reduction of the in-plane conductivity was observed in comparison with the isotropic samples. Previous results suggest an arrangement in the form of weakly oriented MWNT clusters which was confirmed by the wide orientation distribution determined by Raman spectroscopy. In fact, during microinjection molding, initial MWNT aggregates would be broken into disconnected smaller ones which could explain the generalized loss of electric properties and the almost isotropic microstructure revealed at the macro and micro scale.



Key words : Carbon nanotubes, nanocomposites, microinjection molding, microstructures, Electrical conductivity, electrical permittivity, Raman spectroscopy



**Arts et Métiers ParisTech - Centre de Paris**
**Laboratoire des Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux PIMM**