



N°: 40139

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'Université des sciences et technologiques de Lille

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Micro et Nano Technologies, Acoustique et Télécommunications

par

Carole AUBRY

Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants

Soutenance prévue le 1^{er} décembre 2009 devant la Commission d'Examen

Prof. S. BOURBIGOT	Président du jury
Prof. J. DEVAUX	Rapporteur
Dr. P. PETIT	Rapporteur
L. MEZZO	Examineur
Prof. E. DEVAUX	Directeur de thèse
Dr. C. CAMPAGNE	Co-directeur de thèse

Remerciements

Cette thèse est le résultat d'une collaboration entre partenaires universitaires et industriels de toute l'Europe à travers le projet INTELTEX («Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based CPC-fibres») coordonné par l'entreprise Nanocyl, Belgique. Je remercie de ce fait la Commission Européenne pour le financement de ce projet de grande envergure à travers le sixième programme-cadre de recherche et de développement (6^{ème} PCRD).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Eric Devaux, Professeur des Universités à l'ENSAIT, pour m'avoir fait confiance et m'avoir fait partager ce passionnant projet. Merci également pour m'avoir laissé une grande autonomie très formatrice tant bien dans les expérimentations que dans l'organisation du projet. Je tiens à remercier également les Maîtres de Conférences à l'ENSAIT Christine Campagne et Maryline Rochery pour leur très grande disponibilité et leurs conseils avisés dans le suivi de cette thèse. Je souligne ici tout particulièrement le cadre de travail remarquable qu'il m'a été offert de par leur bonne humeur, leurs encouragements et leur écoute tout au long de ces trois années. Et enfin l'«équipe Inteltext» ne serait pas complète si je ne remerciais pas ici Aurélie Cayla, collègue doctorante sur ce projet, pour nos discussions libératrices, nos essais de filage mémorables (fructueux ou pas) et nos déplacements à travers l'Europe pour porter le fruit de nos résultats aux partenaires.

J'adresse mes remerciements à Pierre Petit (Directeur de recherche CNRS à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg) et à Jacques Devaux (Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Belgique) pour avoir accepté de rapporter cette thèse, à Luca Mezzo (coordinateur du projet Inteltext, Nanocyl, Belgique) pour avoir accepté d'être examinateur et pour l'honneur qu'ils me font de participer à ce jury. Je tiens aussi à remercier Serge Bourbigot (Professeur à l'Université de Lille) pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

Un grand merci à tous les nombreux partenaires européens du projet et tout particulièrement à Frédéric Luizi et Luca Mezzo (Nanocyl, Belgique) pour la coordination du projet, à Agnès Perrault (Eurodye, Belgique) pour ses recherches de produits et nos fréquents échanges, à David Lussey (Peratech, Royaume-Uni) pour ses explications animées de la

Remerciements

connectique et à Jean-François Feller (Professeur à l'Université de Bretagne Sud, France) et Petra Pötschke (Maître de Conférence à l'Université de Dresden, Allemagne) pour leur partage de connaissance, leurs conseils et leurs analyses dans la détection.

Un grand merci également au docteur Séverine Bellayer, Ingénieur de recherche au laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) à Villeneuve d'Ascq, France et à Yoan Paint de Materia Nova, Belgique pour leur temps passé à réaliser les images MET.

Je remercie grandement Sabine Chlebicki, ingénieur d'étude à l'ENSAIT, pour sa disponibilité, son aide et son expertise dans les techniques de mise en œuvre et de caractérisation. Merci également aux membres techniciens et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX pour leurs aides multiples parmi lesquels André Debaere, Hubert Ostyn, Thomas Kromoska, Christian Fournier et Christian Catel. Je souhaite également remercier les Docteurs Maryline Lewandowski, Manuela Ferreira, Stéphane Giraud et Fabien Salaün pour leurs conseils et leur sympathie. Je ne pourrais conclure sur le personnel de l'ENSAIT sans citer mes très chers collègues et membres du bureau de l'amicale du personnel (APENSAIT) avec lesquels j'ai pu passer d'excellents moments dans la préparation d'évènements et avec lesquels j'ai pu partager mon sens de l'organisation. Merci donc à Domenica, Dorothee, Emilie, Sabine, Virginie, Ludovic, Gilles et notre Président Vincent.

Pour continuer dans la même veine, je tiens à remercier les ex-thésards et nouveaux docteurs qui m'ont si bien accueillis autant sur la mezzanine que dans leur vie : le Grand Samuel Solarski pour son expérience et ses réponses à mes multiples questions, Frédéric Leroux pour ses longues jambes et ses histoires drôles ou pas, Mohamed Dimassi pour ses yaourts et sa délicatesse, Cédric Cochrane pour sa constante bonne humeur et sa précision et François Rault pour sa « positive attitude » et sa colocation colombienne dans le respect des règles. Je remercie également tous mes collègues thésards dont la liste est maintenant bien trop longue pour pouvoir tous les énumérés mais je cite quand même Julien Payen pour ses histoires courtes et son souci du détail, Gauthier Bedeck pour sa « fraîche attitude » et son aide précieuse le jour J. Merci encore à l'équipe tissage Marie Lefebvre, Frédérick Veyet et Nicolas Dumont. Je finis cette liste par mes amis colombiens Fernando, Leon et Victor Hugo qui m'ont si bien accueillis dans leur magnifique pays dans le cadre du programme d'échange universitaire ECOSNORD.

Remerciements

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches, ma famille rémoise et nantaise qui m'ont soutenu tout au long de ce travail, mes amis qui m'ont encouragé et écouté dans les meilleurs moments comme dans les moins bons. Et je remercie Pierre qui de près comme de loin a su jouer de sa patience pour m'apaiser et me dynamiser tout au long de ces trois années.

SOMMAIRE

Remerciements	3
Sommaire	7

Introduction générale	13
------------------------------------	-----------

A. Etat de l'art	21
-------------------------------	-----------

I. Les nanocomposites à base de charges carbonées	22
I.1. Les différentes charges à base de carbone	22
<i>I.1.1. Le graphite</i>	23
<i>I.1.2. Le noir de carbone</i>	24
<i>I.1.3. Les nanotubes de carbone</i>	24
<i>I.1.4. Les nanofibres de carbone</i>	27
<i>I.1.5. Propriétés des charges carbonées</i>	27
I.2. Les composites polymères/nanotubes de carbone	28
<i>I.2.1. Techniques de mise en œuvre</i>	28
<i>I.2.2. Dispersion des nanotubes</i>	29
<i>I.2.3. Propriétés des nanocomposites polymère/NTC</i>	30
II. Les polymères conducteurs	33
II.1. Généralités	33
<i>II.1.1. Les polymères conducteurs intrinsèques</i>	33
<i>II.1.2. Les composites polymères conducteurs (CPC)</i>	35
II.2. La théorie de la percolation dans les CPC	35
III. Les capteurs	39
III.1. Les capteurs à base de CPC	39
<i>III.1.1. Capteur thermique</i>	39
<i>III.1.2. Capteur mécanique</i>	41
<i>III.1.3. Capteur chimique</i>	42
III.2. Les capteurs utilisés dans le textile	43
III.3. Cas particuliers : les capteurs chimiques	47
<i>III.3.1. Les polymères conducteurs</i>	47
<i>III.3.2. Les nanotubes de carbone</i>	49
<i>III.3.3. Les composites polymère/nanotubes de carbone</i>	51
IV. Filage des polymères non chargés et polymères nanocomposites	53
IV.1. Généralités sur le filage	53
<i>IV.1.1. Filage en voie solvant</i>	54
<i>IV.1.2. Filage en voie fondue</i>	55
<i>IV.1.3. L'électrospinning</i>	56

IV.2. Filage des PC, PET et PLA	57
<i>IV.2.1. Le polycarbonate (PC)</i>	57
<i>IV.2.2. Le polyéthylène téréphtalate (PET).....</i>	58
<i>IV.2.3. Le polylactide (PLA).....</i>	59
<i>IV.2.4. Influence du filage sur les propriétés des filaments</i>	60
IV.3. Les fibres nanocomposites à base de NTC.....	61
<i>IV.3.1. Fibres polypropylène (PP)/NTC.....</i>	61
<i>IV.3.2. Fibres polycarbonate (PC)/NTC</i>	63
<i>IV.3.3. Fibres polyéthylène téréphtalate (PET)/NTC.....</i>	65
<i>IV.3.4. Autres fibres polymères/NTC</i>	66
<i>IV.3.5. Discussion.....</i>	66
V. Conclusion	67
Références bibliographiques	679

B. Etude des nanocomposites.....	77
I. Préparation des mélanges	78
I.1. Les matières premières.....	78
I.1.1. Les charges	78
I.1.2. Les polymères.....	79
I.2. Mélange en voie fondue	82
I.2.1. Obtention par extrusion d'un monofilament chargé en NTC ou NC.....	82
I.2.2. Introduction d'un plastifiant : cas particulier du PLA.....	84
I.2.3. Réalisation de plaques	85
I.3. Techniques de caractérisation	86
I.3.1. Mesure de conductivité électrique	86
I.3.2. Mesure de conductivité thermique	88
I.3.3. Caractérisation thermique	88
I.3.4. Caractérisation morphologique par MET	90
II. Propriétés des nanocomposites	91
II.1. Propriétés conductrices des nanocomposites.....	91
II.1.1. Conductivité électrique.....	91
II.1.2. Conductivité thermique des plaques.....	97
II.2. Propriétés thermiques des nanocomposites	98
II.2.1. Transitions thermiques par DSC	98
II.2.2. Dégradation thermique par ATG	104
II.3. Morphologie : état de dispersion des nanotubes de carbone.....	111
III. Conclusion	113
Références bibliographiques	115

C. Filage des polymères non chargés	117
I. Méthodes expérimentales	118
I.1. Le pilote de filage SPINBOY 1	118
I.2. Conditions de filage des polymères	120
I.3. Techniques de caractérisation	122
<i>I.3.1. L'indice de fluidité à l'état fondu.....</i>	<i>122</i>
<i>I.3.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....</i>	<i>123</i>
<i>I.3.3. L'analyse des propriétés mécaniques</i>	<i>124</i>
II. Optimisation du filage	125
II.1. Influence de la nature et de la quantité d'ensimage.....	125
II.2. Influence du conditionnement des granulés avant filage sur les propriétés du fil	126
<i>II.2.1. Indice de fluidité</i>	<i>126</i>
<i>II.2.2. Propriétés thermiques.....</i>	<i>127</i>
<i>II.2.3. Propriétés mécaniques</i>	<i>129</i>
II.3. Influence des vitesses et températures des rouleaux : cas particulier du PLA	131
<i>II.3.1. Propriétés thermiques.....</i>	<i>133</i>
<i>II.3.2. Propriétés mécaniques</i>	<i>136</i>
III. Conclusion	139
Références bibliographiques	141

D. Filage des nanocomposites	143
---	------------

I. Elaboration de fibres anti-statiques	144
I.1. Filage des polymères chargés jusqu'à 2 % de NTC	144
I.2. Techniques de caractérisation	145
<i>I.2.1. L'indice de fluidité à l'état fondu.....</i>	<i>145</i>
<i>I.2.2. Caractérisation thermique</i>	<i>146</i>
<i>I.2.3. L'analyse des propriétés mécaniques</i>	<i>146</i>
<i>I.2.4. Mesure de conductivité électrique</i>	<i>146</i>
I.3. Propriétés des filaments	146
<i>I.3.1. Fluidité des nanocomposites avant filage.....</i>	<i>146</i>
<i>I.3.2. Cristallinité des PLA et PET.....</i>	<i>148</i>
<i>I.3.3. Propriétés mécaniques des filaments.....</i>	<i>151</i>
<i>I.3.4. Propriétés électriques des filaments</i>	<i>156</i>
I.4. Conclusion	157
II. Elaboration de fibres conductrices : cas particulier du PLA	158
II.1. Filage des PLA et PLA/4 % NTC plastifiés	158
<i>II.1.1. Paramètres de filage.....</i>	<i>158</i>
<i>II.1.2. Ensimage</i>	<i>159</i>
<i>II.1.3. Filabilité des nanocomposites</i>	<i>160</i>
II.2. Propriétés des filaments : influence du taux de plastifiant	161
<i>II.2.1. Influence sur la fluidité des nanocomposites avant filage.....</i>	<i>161</i>
<i>II.2.2. Influence sur les propriétés thermiques.....</i>	<i>162</i>
<i>II.2.3. Influence sur les propriétés mécaniques</i>	<i>164</i>
<i>II.2.4. Influence sur la résistance électrique</i>	<i>169</i>
<i>II.2.5. Influence sur la morphologie.....</i>	<i>171</i>
III. Conclusion	171
Références bibliographiques	173

E. Elaboration des capteurs textiles.....175

I. Capteurs étudiés 176

I.1. Filaments retenus..... 176

 I.1.1. *Monofilaments à base de PC, PET et PLA* 176

 I.1.2. *Multifilaments à base de PLA* 177

I.2. Elaboration de structures tissées à partir des filaments 177

 I.2.1. *Métier à tisser* 177

 I.2.2. *Armures des tissus*..... 178

 I.2.3. *Réalisation du prototype* 180

I.3. Méthodes de détection 181

 I.3.1. *Humidité relative* 181

 I.3.2. *Vapeurs de solvant*..... 183

 I.3.3. *Solvants liquides* 184

II. Propriétés des capteurs..... 185

II.1. Détection de l'humidité relative 185

 II.1.1. *Détection des monofilaments*..... 185

 II.1.2. *Détection des tissus à base de multifilaments* 191

II.2. Détection de solvants..... 194

 II.2.1. *Sous forme vapeur (UBS)* 194

 II.2.2. *Sous forme liquide* 196

III. Conclusion 198

Références bibliographiques200

Conclusion générale.....201

Introduction générale

Dans le courant du XIXe siècle, le textile a connu sa première révolution avec le développement de l'industrialisation et de la mécanisation. La deuxième est apparue dans les années 30, suite à l'irruption de la chimie et des fibres synthétiques. Il vit aujourd'hui sa troisième révolution en étant essentiellement utilisé pour ses performances techniques et ses propriétés fonctionnelles : durabilité, résistance aux agressions chimiques, imperméabilité, qualités thermiques, etc. Devenus « high-tech », les textiles sont désormais l'affaire des mathématiciens, chimistes et biologistes, qui leur inventent chaque jour de nouvelles fonctionnalités.

Dans le but de faire face à la compétition des pays émergents dans le domaine du textile et d'améliorer la compétitivité internationale de l'industrie textile européenne, de nouveaux textiles présentant une haute valeur ajoutée doivent être développés.

Le développement des **textiles techniques** bouleverse l'économie du textile tout entier. En augmentation constante depuis dix ans, le marché du technique est passé de 65 à 85 milliards d'euros entre 1995 et 2005 au niveau mondial et devrait atteindre 100 milliards d'euros en 2010 [1].

Depuis les années 2000, les **nanotechnologies** sont en plein essor. Leurs utilisations présentent un véritable enjeu pour les industriels. Des investissements considérables ont été faits et aujourd'hui les premières retombées économiques se font ressentir faisant des nanotechnologies un des secteurs les plus actifs de l'économie mondiale. Un rapport de la commission européenne prévoit qu'il faudra investir plus de 6 milliards d'euros par an en 2020 pour que l'Union Européenne reste dans la course de l'infiniment petit [2].

La nanotechnologie est l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et mettre en œuvre des objets et des matériaux à l'échelle du nanomètre (nm). Une technique relève des nanotechnologies si elle manipule des matériaux dont la taille se situe entre 1 et 100 nanomètres. Un matériau nanocomposite est un matériau qui comporte deux ou plusieurs phases distinctes dont une au moins intègre des éléments qui possèdent une dimension nanométrique. Le plus souvent il est constitué d'une matrice dans laquelle sont dispersés des éléments nanométriques appelés « charges ». Les matrices peuvent être d'origine céramique ou polymère et les charges organiques ou inorganiques. Ces charges procurent des propriétés améliorées à la matrice dans laquelle elles sont incorporées (mécanique, thermique, électrique...). Les nanotubes de carbone sont les véritables emblèmes de ces nouvelles technologies de l'infiniment petit, dont les applications pourraient représenter un marché

colossal de 1 000 milliards de dollars en 2015 [3]. Leur utilisation devient industriellement envisageable depuis que la production mondiale de nanotubes est passée de 300 kg / an en 2005 [4] à plusieurs centaines de tonnes par an en 2007 [5].

C'est de ce lien entre l'utilisation des **nanotechnologies** et le besoin d'**innovation textile** qu'est né le projet européen **INTELTEX** («Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based CPC-fibres»). L'objectif de ce projet est de mettre au point des textiles intelligents et multifonctionnels pouvant être utilisés dans des vêtements de protection, des applications médicales et le domaine du bâtiment.

Ce projet, d'une durée de quatre ans, est financé au titre du domaine thématique «Nanosciences, nanotechnologies, matériaux et nouvelles technologies de production» (NMP) du sixième programme-cadre de recherche et de développement de la Communauté Européenne (6^{ème} PCRD). Il rassemble 16 petites et moyennes entreprises (PME) et 7 laboratoires universitaires de toute l'Europe (**Figure 1**). Il est coordonné par l'entreprise belge **Nanocyl**, productrice de nanotubes de carbone. Sur les 7 millions d'euros que compte le budget total du projet, plus de 4,5 millions ont été attribués par l'UE.



Figure 1 Répartition géographique des 23 partenaires européens [6]

L'objectif du projet INTELTEX est de mettre au point une approche radicalement nouvelle dans le but d'obtenir des textiles intelligents combinant trois fonctions innovantes :

- la mesure continue de la tension mécanique appliquée à une structure textile
- la détection d'une variation de température
- la détection de produits chimiques (solvants toxiques volatils, ...)

Cette multi-sensibilité sera assurée par l'utilisation de Composites Polymères Conducteurs (CPC) dans les fibres textiles. Les CPC, obtenus par la dispersion de particules conductrices dans une matrice polymère isolante, est un matériau dont la conductivité électrique varie en fonction de contraintes externes telles que la tension, la température, ou la vapeur. En effet la connexion des charges conductrices au sein de la matrice polymère permet de former un réseau conducteur. L'augmentation de la distance inter-charges conduit à une déconnexion du réseau et donc à une chute de la conductivité électrique. Les phénomènes permettant d'augmenter cette distance sont les suivants :

- la dilatation du polymère sous l'effet de la température : *capteur température*
- le gonflement du polymère par la présence d'un de ses solvants : *capteur gaz et solvants*
- allongement du polymère par contrainte mécanique : *capteur mécanique*

La modification de la conductivité électrique de ces composites, face aux contraintes extérieures, nous permet de les utiliser en tant que capteurs.

En réalisant des structures textiles intégrant des fibres à base de CPC, il sera possible de produire des textiles multi-réactifs où le textile lui-même agit comme un capteur. Ce nouveau type de textiles multifonctionnels pourra être utilisé dans des applications importantes, choisies pour leurs caractéristiques et les secteurs qu'elles présentent : secteur de la construction : réalisation d'une paroi textile permettant de détecter des fissures et des changements de température et réalisation de tapis de sols industriels permettant le contrôle de fuites et la détection de solvants volatiles; application médicale : textile médical permettant le monitoring de la température corporelle d'un patient ; textile de protection : combinaison des trois fonctionnalités propres aux tenues des sapeurs-pompiers : monitoring de la température à proximité du corps, monitoring de la température extérieure, monitoring de la tension mécanique (détection d'un impact) sur le vêtement et de solvants toxiques volatils.

Compte tenu de l'étendue de la filière textile, différents groupes de travaux ont été créés. Ils sont répartis en sous-projets (SP) (**Figure 2**) dont les principales thématiques techniques sont les suivantes :

- SP2 : Développement des Composites Polymères Conducteurs (CPC) à caractère filable pour la détection, piloté par l'Université de Bretagne Sud (**UBS, France**)
- SP3 : Elaboration de monofilaments et multifilaments à base de CPC, piloté par l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (**ENSAIT, France**)
- SP4 : Elaboration des structures textiles, piloté par la Technical University of Lodz (**TUL, Pologne**)
- SP5 : Développement des capteurs, piloté par l'entreprise **PERATECH (Royaume-Uni)**

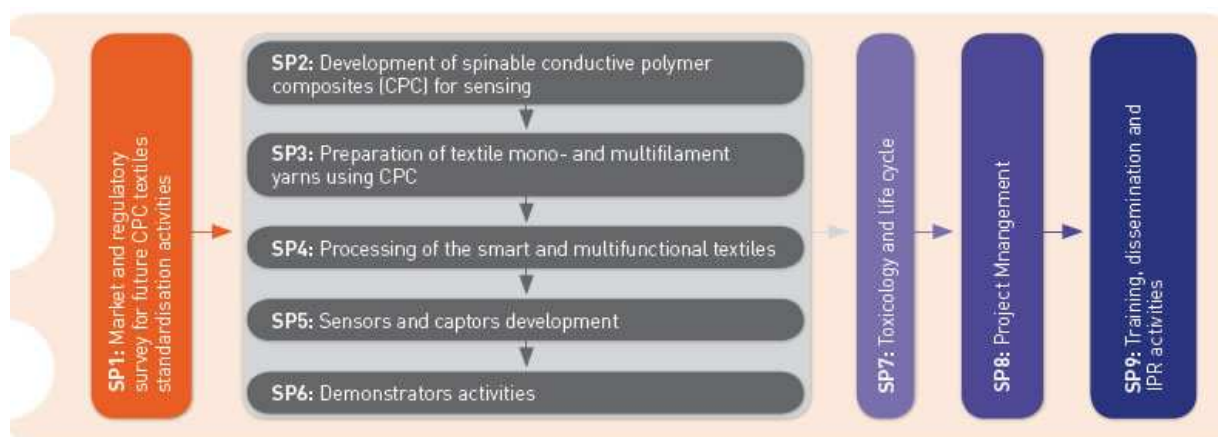


Figure 2 Organisation du travail par Sous-Projets (SP)

La charge conductrice utilisée dans ce projet, le nanotube de carbone (NTC), a été choisie pour ses propriétés électriques équivalentes aux autres charges carbonées pour des teneurs plus faibles. En effet la faible quantité de charges est une condition nécessaire pour l'obtention de filaments de faible diamètre afin de limiter la présence de défauts pouvant altérer les propriétés mécaniques et compromettre la filabilité du système.

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le sous-projet 3 (SP3) et a été réalisé au sein du laboratoire GEMTEX (GENie des Matériaux TEXtiles), situé dans l'ENSAIT. Ce laboratoire de recherche est spécialisé dans le domaine de filage en voie fondue des polymères afin d'élaborer des bobines de multifilaments continus pour la réalisation des étoffes. Les différents systèmes polymère/NTC étudiés dans cette étude seront dédiés à la détection de gaz

et solvants liquides. Le caractère sensible des polymères en présence de solvants sera donc un facteur clé dans le choix de la nature de la matrice polymère.

Malgré le caractère spécifique de ce sous-projet lié au filage, toute la chaîne textile d'élaboration et de transformation des CPC a été entreprise durant cette étude. Ainsi ce mémoire rendra compte des résultats obtenus sur les expérimentations de mélanges par extrusion des nanotubes de carbone avec les différents polymères, le filage de ces nanocomposites et la détection des textiles résultants. Dès lors il sera divisé en cinq parties.

La première partie sera consacrée à une synthèse bibliographique sur les nanocomposites polymère/NTC, de leur mise en œuvre à leur filabilité en passant par leur principe de détection et leur rôle de capteur. Trois polymères sortiront de cette étude de par leur filabilité, leur sensibilité aux solvants et leur affinité avec les NTC : le polycarbonate (**PC**), le polylactide (**PLA**) et le polyéthylène téréphtalate (**PET**).

La seconde partie sera dédiée à l'étude expérimentale des monofilaments polymère/NTC issus de l'extrusion. Un point sera plus particulièrement effectué sur l'influence des nanocharges sur les propriétés thermiques et électriques des trois polymères. Les premières problématiques concernant la transformation de ces nanocomposites en multifilaments et la conservation des propriétés électriques après filage seront mises en évidence.

Dans la troisième partie, seul le filage des polymères non chargés sera étudié. En effet les conditions de filage des polymères seuls seront dans un premier temps optimisées afin de déterminer les paramètres de filage propices à l'obtention future de multifilaments nanocomposites conducteurs.

La quatrième partie sera donc consacrée au filage des nanocomposites dans les conditions déterminées précédemment. Les propriétés thermiques, mécaniques et électriques de fibres anti-statiques à base de PC, PLA et PET et de fibres conductrices à base de PLA seront plus particulièrement étudiées.

Et enfin dans la cinquième et dernière partie, des tissus à base de monofilaments et multifilaments conducteurs élaborés dans les 2^{ème} et 4^{ème} parties seront réalisés et étudiés en détection de solvants sous forme vapeur et liquide. Une relation sera effectuée entre la valeur de conductivité électrique des filaments, leur sensibilité et leur morphologie.

Une conclusion générale terminera ce rapport.

Références bibliographiques

- [1] <http://www.savoirs.essonne.fr/dossiers/les-technologies/mecanique/textiles-la-revolution-technologique/>, Consulté le 31 août 2009.
- [2] <http://yankee.sierra77.free.fr/nanotechs/>, Consulté le 11 septembre 2009
- [3] <http://www.lefigaro.fr/sciences/2008/05/22/01008-20080522ARTFIG00349-les-nanotubes-decarbone-aussi-nocifs-que-l-amiante.php>, Consulté le 31 août 2009
- [4] http://www.nanoquebec.ca/nanoquebec_w/site/fiche/2558, Consulté le 31 août 2009.
- [5] <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/999.htm>, Consulté le 31 août 2009.
- [6] <http://www.inteltex.eu/index.php?id=48>, Consulté le 14 septembre 2009.

A. Etat de l'art

I. Les nanocomposites à base de charges carbonées

Un matériau nanocomposite est habituellement constitué d'une matrice céramique ou polymère et d'une charge nanométrique dont l'une au moins de ses dimensions est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Dans le cas des nanocomposites polymères thermoplastiques, les charges peuvent être d'origine organique ou inorganique. La nature des charges incorporées dans le polymère dépend des propriétés finales recherchées. En effet les interactions entre la matrice et la charge permettent d'améliorer les propriétés mécaniques, retardatrices de flammes, thermiques, chimiques et/ou électriques du polymère selon les propriétés intrinsèques de la charge introduite. La grande particularité de ces charges nanométriques ou « nanocharges » est qu'une faible quantité (0,5 à 10 % en masse) suffit à une modification sensible des propriétés du polymère. Les nanocharges présentées dans cette revue sont les charges organiques carbonées les plus citées dans la littérature.

I.1. Les différentes charges à base de carbone

L'atome de carbone est naturellement non-conducteur car non-métallique. Il se situe cependant, dans la classification périodique des éléments, dans la colonne du silicium (Si) et du germanium (Ge), éléments semi-conducteurs. Cette position confère au carbone des propriétés chimiques et électroniques (et plus particulièrement la couche externe d'électrons) similaires à celles du Si et du Ge. Une perturbation de la couche électronique externe peut donc provoquer la délocalisation des orbitales π et la libre circulation des électrons permettant la conductivité électrique. Le carbone, élément de numéro atomique égal à 6, a pour structure électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ et possède ainsi quatre électrons sur sa couche externe ($2s^2 2p^2$), caractéristique des éléments du type IV de la classification périodique. Ces éléments sont tétravalents. Les quatre électrons de la couche externe vont se mélanger de différentes manières afin de créer de multiples liaisons : c'est le phénomène d'hybridation. Les orbitales atomiques s et p du carbone peuvent former trois hybridations différentes : l'hybridation sp_3 (simple liaison), l'hybridation sp_2 (double liaison) et l'hybridation sp (triple liaison).

A l'état naturel, le carbone peut se présenter sous deux formes allotropiques minérales distinctes : le diamant et le graphite naturel [1]. Le diamant est un pur sp_3 présent à très haute pression dans lequel chaque atome de carbone est relié de façon tétraédrique à quatre autres.

Dans son état naturel, le diamant possède une structure cubique à faces centrées et huit atomes par maille conventionnelle. Ses liaisons covalentes, fortes et mobiles, lui confèrent une incroyable dureté faisant de lui le matériau le plus difficile à rayer. La conductivité électrique, quant à elle, est faible car les électrons ne peuvent se regrouper dans un nuage électronique sous l'action d'un champ électrique comme dans un métal. En d'autres termes, le diamant est un très bon isolant. Le graphite est un pur sp^2 présent à température et pression ambiantes dans lequel chaque atome de carbone est relié dans un plan à trois autres. Son système cristallin est hexagonal.

I.1.1. Le graphite

Le graphite est l'état le plus stable des composés carbonés et se présente dans sa forme la plus simple selon une mono-couche 2D de cycles hexagonaux d'atomes de carbone hybridés sp^2 appelé graphène (*Figure A.1*). En général, le graphite se trouve sous la forme d'un empilement de couches de graphène liées par des liaisons de type Van der Waals (*Figure A.2*).

L'alternance de doubles et simples liaisons dans le graphène permet de créer des liaisons conjuguées qui engendrent un système d'électrons π fortement délocalisés permettant la conductivité électrique.

Le graphite est donc considéré comme semi-conducteur lorsqu'il subit une perturbation menant à une mobilité des électrons π .

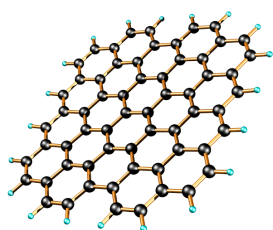


Figure A.1 Couche de graphène

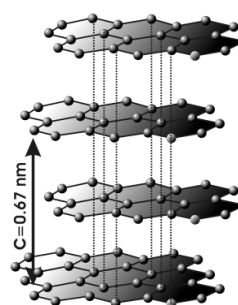


Figure A.2 Empilement de couches de graphène (graphite)

I.1.2. Le noir de carbone

Les noirs de carbone sont obtenus par décomposition thermique, ou combustion incomplète, d'hydrocarbures (liquides ou gazeux) sous conditions contrôlées. Ils sont classés selon la norme ASTM grâce à un code générique Nxyz où x représente une gamme de diamètres et yz un nombre d'autant plus grand que la capacité d'agrégation est importante. Les particules peuvent ainsi former des agglomérats de 1 à 300 μm . Les atomes de carbone s'organisent en feuillets dans une structure proche du graphite et forment des cristallites en alternance avec des phases amorphes [2] (**Figure A.3**).

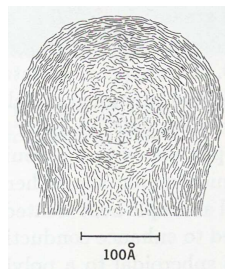


Figure A.3 Particule élémentaire de noir de carbone

I.1.3. Les nanotubes de carbone

La troisième forme allotropique du carbone, le fullerène, fut découverte en 1985 par Kroto *et al.* après l'utilisation d'un faisceau laser sur un disque de graphite [3]. L'étude des conditions de synthèse des fullerènes C₆₀ par Iijima en 1991 conduit à la découverte des nanotubes de carbone [4], définis comme un enroulement de feuilles de graphène sur elles-mêmes (**Figure A.4**). Un nanotube monofeuillet (SWNT) consiste en l'enroulement d'une seule feuille de graphène.

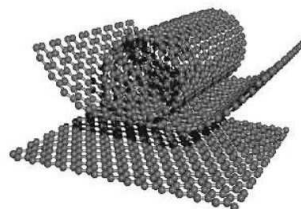


Figure A.4 Enroulement d'une feuille de graphène

La façon dont le feuillet de graphène est replié sur lui-même définit un paramètre, appelé hélicité, qui fixe la structure du nanotube. L'hélicité permet de caractériser les différents types de nanotubes existants selon leur géométrie : armchair, zigzag, chiral (*Figure A.5*). Ces différences d'hélicité donneront aux nanotubes de carbone des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques, les nanotubes de type « zig-zag » se comporteront comme des métaux, et les nanotubes de type « armchair » se comporteront comme des semi-conducteurs.

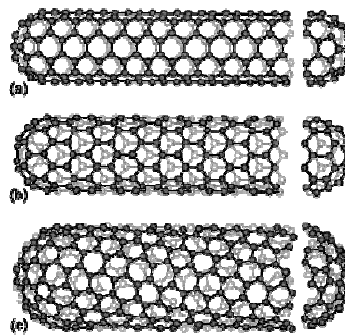


Figure A.5 Structure des nanotubes armchair (a), zigzag (b) et chiral (c)

Les nanotubes multiparois (MWNT) sont quant à eux constitués d'un enroulement de plusieurs feuilles de graphène, autrement dit graphite. Deux modèles peuvent décrire la géométrie des nanotubes multiparois : les « poupées russes » et le « parchemin » (*Figure A.6*).

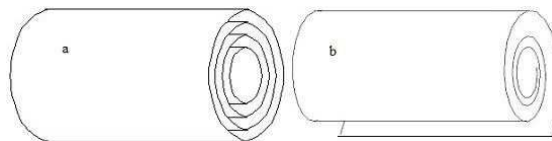


Figure A.6 Enroulement des parois de graphite en poupées russes (a) et parchemin (b)

Les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone (NTC) peuvent être classées en deux grandes catégories : **synthèses à haute température** et **synthèses à moyenne température**.

Les synthèses à haute température sont composées de trois principales méthodes : l'arc électrique, l'ablation laser (**Figure A.7 (a)**) et la vaporisation induite par un faisceau laser ou voie solaire. Ces techniques reposent sur un principe général qui consiste à :

- Évaporer le carbone graphite (le graphite se sublime à 3200°C)
- Le condenser dans une enceinte où règne :
 - Un fort gradient de température,
 - Une pression partielle d'un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon.

Les synthèses à moyenne température sont les CVD (Chemical Vapor Deposition) et CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) (**Figure A.7 (b)**). Ces techniques sont basées sur la décomposition de gaz contenant un hydrocarbure (éthylène, méthane) ou de CO sur de petites particules d'un métal de transition (Co, Fe, Ni...). Cette méthode peut réaliser des nanotubes à la continue qui peuvent donc être produits à grande échelle. Le diamètre final des nanotubes est influencé par la taille des particules catalytiques [5]. Plus les particules sont petites, plus le diamètre final des nanotubes est faible.

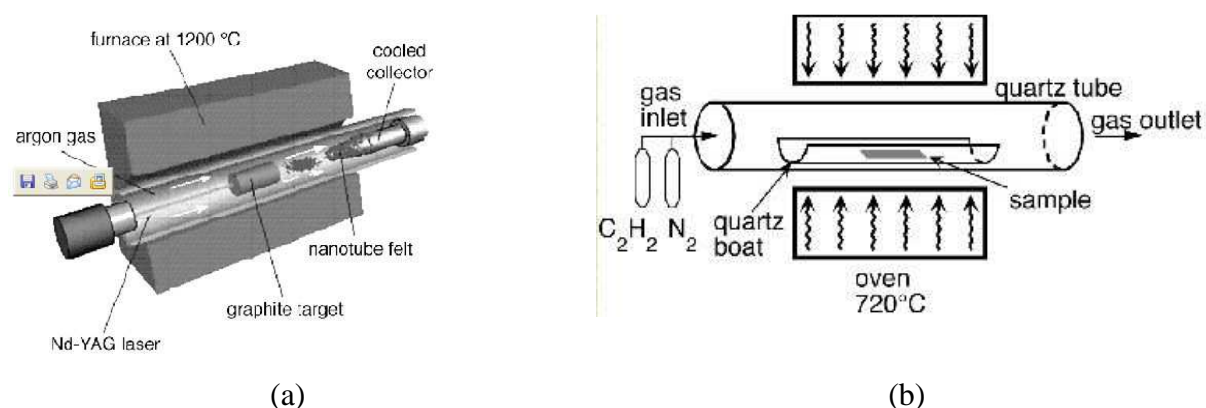


Figure A.7 Synthèse par ablation laser (a) et CCVD (b) des nanotubes de carbone [6]

De nombreuses impuretés comme des particules de catalyseur et du carbone amorphe sont présentes dans les nanotubes en fin de synthèse, il est donc nécessaire de les purifier (filtration ou traitement acide). Les NTC synthétisés par CVD possèdent un degré de pureté supérieur aux autres [7] car seuls les résidus catalytiques, impuretés facilement éliminables par action de la chaleur ou par traitement acide, subsistent.

Les MWNT possèdent de moins bonnes propriétés mécaniques que les SWNT mais peuvent être produits en plus grande quantité et à moindre coût [8].

I.1.4. Les nanofibres de carbone

Les nanofibres de carbone peuvent être produites selon deux procédés distincts :

- La **décomposition thermique** de précurseurs chimiques (fibres synthétiques, brai de charbon ou de pétrole)
- La **décomposition catalytique** d'hydrocarbure en forme gazeuse

Le précurseur le plus communément employé dans le procédé de **décomposition thermique** est la nanofibre de PAN (polyacrylonitrile) [9]. Ces nanofibres de PAN (réalisées par electrospinning, procédé de filage présenté dans le *paragraphe IV.1.3*) subissent tout d'abord une oxydation à l'air à 220°C, puis une carbonisation en atmosphère inerte à 1600°C et enfin une graphitisation à 3000°C [1].

Dans le cas du procédé à **décomposition catalytique**, un hydrocarbure gazeux (méthane ou benzène) est transporté dans un réacteur par un gaz hydrogène vers un substrat comportant un catalyseur (Fe, Co, Ni) sur lequel vont croître les nanofibres de carbone à une température proche de 1000°C [10].

I.1.5. Propriétés des charges carbonées

Les principales propriétés des charges à base de carbone présentées ci-dessus sont répertoriées dans le *Tableau A-1*.

	Graphite	Noir de carbone	Nanotubes de carbone	Nanofibres de carbone
Forme des particules	Sphérique	Sphérique	Tubulaire	Fibrillaire
Taille des particules	1-1000 µm	10-500 nm	Diamètre~2-20 nm Longueur~10-100 µm	Diamètre~5-100 nm Longueur~5-100 µm
Conductivité électrique (S/cm)	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$	0,2-20
Conductivité thermique (W / m.K)	100-390	300	3320	10-1000
Module d'Young (TPa)	0,5	/	1,28	0,8

Tableau A-1 Principales caractéristiques des charges carbonées [1,11,12,13,14,15]

Les remarquables propriétés de conductivités thermique et électrique et les valeurs de modules d'Young élevées de ces charges montrent l'intérêt de les incorporer dans les nanocomposites. Elles permettent ainsi de produire des matériaux polymères anti-statiques voire conducteurs d'électricité possédant des propriétés mécaniques améliorées [2,16,17]. Le cas particulier des polymères chargés en nanotubes de carbone sera développé dans le paragraphe suivant.

I.2. Les composites polymères/nanotubes de carbone

I.2.1. Techniques de mise en œuvre

Les nanocomposites polymères/nanotubes de carbone (NTC) peuvent être mis en œuvre suivant plusieurs procédés : la polymérisation *in-situ*, le mélange en solution par voie solvant ou le mélange par voie fondue.

Dans le cas de la polymérisation *in-situ*, les nanotubes sont introduits dans une solution contenant la matrice monomère. La polymérisation du polymère autour des nanotubes est ensuite déclenchée par un apport de chaleur, par un rayonnement ou par un amorceur. Ce dernier est soit introduit dans le mélange une fois les nanotubes ajoutés soit préalablement fixé à la surface du nanotube par le biais d'une fonctionnalisation. Des nanocomposites polyamide/NTC ont pu ainsi être synthétisés en employant des nanotubes fonctionnalisés à l'acide. Ceci permet l'introduction de groupements -COOH à la surface des nanotubes [18] pour amorcer la polymérisation du polyamide. Cette méthode de synthèse permet une dispersion optimale des nanotubes dans le polymère.

Dans le cas des mélanges en solution, le solvant du polymère utilisé doit également pouvoir disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. La matrice polymère est tout d'abord mise en solution dans son solvant. Les nanotubes sont de leur côté dispersés dans le même solvant sous agitation par ultrasons. Cette solution de NTC est ensuite ajoutée à la matrice solubilisée sous agitation. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. Le solvant est ensuite extrait par évaporation. Ainsi le toluène permet d'élaborer des nanocomposites à base d'élastomères [19], la décaline (decahydronaphtalène) à base de polypropylène [20], le tétrahydrofurane (THF) et le 1-

méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à base de polyuréthane et de polystyrène [21] et le chloroforme à base de polyméthacrylate de méthyle [22].

Dans le cas des mélanges en voie fondue, le polymère et les nanotubes sont incorporés, dans la plupart des cas, dans une extrudeuse chauffée. Le cisaillement apporté par la rotation des vis est l'élément déterminant dans la qualité de la dispersion des charges. Les NTC peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu. Des nanocomposites à base de polyéthylène, polypropylène, polyamide, polycarbonate, polyéthylène téréphtalate, polylactide, polyméthacrylate de méthyle et autres polymères thermoplastiques ont été obtenus par cette méthode.

I.2.2. Dispersion des nanotubes

La méthode de dispersion des nanotubes dans une matrice polymère la plus communément employée est la méthode par voie fondue. Malgré le cisaillement appliqué durant le procédé d'extrusion, les fortes interactions de Van der Waals à la surface des NTC conduisent à l'agglomération des particules [23]. Une plus grande affinité des nanotubes de carbone envers la matrice polymère permet d'améliorer leur dispersion. Pour cela, plusieurs méthodes ont été mises en œuvre comme la fonctionnalisation des nanotubes. La **Figure A.8** représente les différents états de dispersion des charges selon la méthode employée. La méthode de mélange mécanique (**Figure A.8 (a)**), lors du procédé d'extrusion par exemple, montre la formation d'agglomérats de nanotubes.

La fonctionnalisation des nanotubes permet de lier de manière covalente ou non les charges et la matrice. La fonctionnalisation covalente a pour objectif de greffer de nouveaux groupements chimiques à la surface des nanotubes. Ces groupements peuvent être utilisés comme amorces de polymérisation permettant de lier directement la charge au polymère (**Figure A.8 (b)**) ou bien comme agents liants permettant une forte affinité avec la matrice polymère (**Figure A.8 (d)**). Des groupements chimiques carboxyliques (-COOH) peuvent être ainsi greffés aux nanotubes pour lier des longues chaînes carbonées via des liaisons amide [24,25].

La fonctionnalisation non covalente s'effectue à l'aide de surfactants ou par enroulement de polymère autour des NTC (**Figure A.8 (c)**). L'insertion dans le mélange d'une molécule possédant à la fois des groupements chimiques de forte affinité avec les NTC et des

groupements de forte affinité avec le polymère permet de créer des interactions électrostatiques entre les deux et d'améliorer leur affinité. Un surfactant cationique, le sel d'imidazolium, a notamment été utilisé pour interagir avec les NTC à travers des interactions « cations- π » et avec le polymère à travers sa longue chaîne carbonée [26].

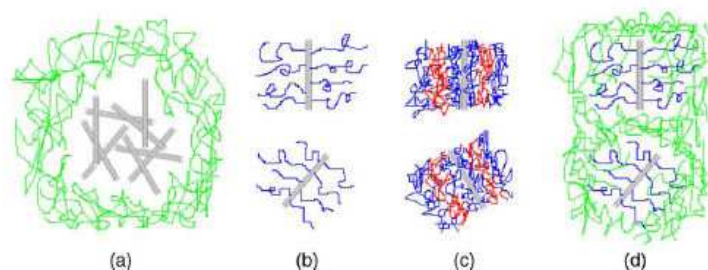


Figure A.8 Illustration de la dispersion des nanotubes dans le cas d'un mélange mécanique classique (a), d'un liage covalent entre les tubes et le polymère (b), un enrobage des tubes par le polymère (c), d'un liage covalent tubes-polymère intégrés dans un polymère « libre » [27]

Des avantages et des inconvénients divers sont inhérents à ces deux types de fonctionnalisation. La liaison covalente permet une liaison solide entre la charge et la matrice et une meilleure compatibilité entre les deux. Les propriétés nécessitant une forte interaction interfaciale, comme les propriétés mécaniques, sont ainsi optimisées. Cependant, la formation de liaison covalente par traitement acide (acide sulfurique ou acide nitrique) à haute température provoque une forte modification chimique des nanotubes [28] et perturbe ainsi le réseau électronique π diminuant les propriétés électriques. La fonctionnalisation non covalente quand à elle garde intacte la structure électronique des nanotubes et permet une mise en œuvre facile et rapide. Elle ne permet cependant pas un aussi bon renforcement mécanique.

I.2.3. Propriétés des nanocomposites polymère/NTC

I.2.3.a. Propriétés électriques

Le noir de carbone était, il y a encore peu, la charge conductrice la plus communément employée pour améliorer les propriétés électriques des polymères. Cependant, pour atteindre

une conductivité électrique notable, un taux de noir de carbone proche de 15 % en masse doit être introduit. Cette quantité importante de charges affecte fortement les propriétés mécaniques du polymère par la création des défauts [29]. L'utilisation de plus en plus abondante des NTC s'explique par la faible quantité de charge à introduire pour l'amélioration significative des propriétés électriques. Un taux de charges inférieur à 5 % en masse suffit à l'obtention d'un polymère conducteur. Zhang *et al.* ont de cette manière amélioré la conductivité électrique de films de polyéthylène en incorporant 5 % en masse de NTC. La conductivité électrique passe alors de 10^{-14} S/cm pour le polymère vierge à 10^{-3} S/cm pour le polymère chargé, soit 10^{11} fois plus conducteur [30]. Pötschke *et al.* observent également une conductivité électrique de 10^{-3} S/cm pour le polycarbonate chargé à seulement 2 % en masse de NTC [31]. Une faible quantité de nanotubes, parfois proche de 0,5 %, suffit à apporter des propriétés antistatiques voire conductrices aux polymères.

1.2.3.b. Conductivité thermique

La différence de conductivité thermique entre le polymère et les nanotubes de carbone ($\times 10^4$) est beaucoup moins importante que la différence de conductivité électrique ($\times 10^{20}$). Une augmentation moins prononcée de la conductivité thermique du polymère chargé est donc observée. Yuen *et al.* ont montré une amélioration de 87 % de la conductivité thermique du polyméthacrylate de méthyle en présence de 1 % en masse de NTC [32]. Un film de polyimide de conductivité thermique égale à 0,172 W/m.K peut atteindre une conductivité proche de 0,389 W/mK une fois chargé à 20 % en masse de nanotubes [33].

1.2.3.c. Propriétés mécaniques

L'amélioration des propriétés mécaniques des polymères ne tient pas uniquement aux excellentes propriétés des nanotubes. En effet, la liaison interfaciale entre les charges et la matrice ainsi que la dispersion des charges sont également à prendre en compte. Ainsi la contrainte à la rupture peut être diminuée par la présence de défauts associés aux agglomérats de nanotubes [5]. La résistance à la rupture de ces composites est améliorée lorsque la matrice et les charges possèdent une énergie interfaciale suffisante pour permettre le transfert des efforts de la matrice au renfort. La dispersion des nanotubes dans une matrice polyéthylène téréphtalate permet d'augmenter le module d'Young du polymère de 1,5 GPa à 1,9 GPa ainsi

que la contrainte à la rupture de 60 MPa à 68 MPa avec 2 % de NTC [34]. Avec ce même taux de charge une augmentation de 214 % du module d'élasticité est observée dans une matrice polyamide [35]. Dans une matrice polyéthylène une amélioration de 89 % et 56 % respectivement du module d'Young et de la contrainte à la rupture peut être observée à 10 % de charges [36]. L'hétérogénéité des résultats obtenus en fonction de la nature de la matrice est liée à l'affinité plus ou moins importante des nanotubes pour le polymère.

1.2.3.d. Comportement au feu

L'utilisation de nanocharges comme alternative aux agents retardateurs de flamme conventionnels permet d'améliorer fortement le comportement au feu des polymères. La charge la plus communément utilisée à cet effet est l'argile. Cependant, l'étude de nanocomposites chargés en nanotubes de carbone montre l'efficacité de ces charges en tant qu'agent retardateur. Kashiwagi *et al.* ont montré que le pic de débit calorimétrique de composites PP/NTC contenant 1 % et 2 % en volume de NTC ne représentait respectivement que 27 % et 32 % du pic de débit calorifique du polypropylène seul [37]. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour des composites PP/PP-g-AM (polypropylène greffé anhydride maléique)/argile. L'introduction de 5 % en masse de NTC dans une matrice polyamide-6 montre également l'efficacité de ces charges dans le retard au feu [38] même si le mécanisme n'est pas encore totalement élucidé.

1.2.3.e. Propriétés optiques et photovoltaïques

Avant la fin de la première moitié de ce siècle, la conversion directe de la lumière du soleil en électricité grâce au photovoltaïque devrait franchir le seuil qui le rendra compétitif par rapport aux autres sources de production d'électricité. L'oxyde d'indium-étain (90 % indium, 10 % étain) est le matériau le plus utilisé actuellement pour la fabrication d'électrodes transparentes. Appliqué en couches minces sur une pellicule de plastique transparent, il confère à cette pellicule des propriétés conductrices tout en préservant sa transparence. Toutefois, à cause de sa friabilité, de sa faible capacité à plier et de sa faible résistance à l'abrasion, il est inadéquat pour de nombreuses applications. De plus, l'indium se fait rare et son coût s'en trouve en conséquence augmenté. Les nanotubes de carbone offrent une alternative intéressante, car ils sont mécaniquement plus souples et résistants que l'oxyde

d'indium-étain, tout en offrant une meilleure conductivité électrique. Ces électrodes peuvent être utilisées dans des produits tels que les écrans tactiles, les cellules photovoltaïques, les écrans à cristaux liquides, les systèmes d'éclairage à diodes électroluminescentes organiques (OLEDs), les téléphones cellulaires, les terminaux de point de vente, les assistants numériques personnels (PDAs)... Canestraro *et al.* ont démontré l'amélioration des propriétés optiques (absorption de la lumière) et des propriétés électriques (transfert de charges) par l'incorporation de NTC dans un film de poly-3-hexylthiophène pour la préparation d'appareils photovoltaïques [39].

II. Les polymères conducteurs

II.1. Généralités

Les polymères conducteurs électroniques peuvent être classés en deux grandes familles :

- Les polymères conducteurs « intrinsèques » ou « dopés » dans lesquels la structure chimique permet une conductivité électronique.
- Les polymères composites, dans lesquels la conductivité est obtenue à l'aide d'une charge conductrice carbonée ou métallique dispersée dans un polymère.

II.1.1. Les polymères conducteurs intrinsèques

Vers la fin des années 1970, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa, lauréats du prix Nobel de chimie de l'année 2000, ont montré qu'après certaines modifications, un plastique peut devenir conducteur d'électricité, c'est-à-dire « métal synthétique ». Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale du polymère doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. Les polymères conducteurs intrinsèques sont donc des polymères conjugués présentant une alternance de liaisons simples (σ) et de liaisons doubles (π). Ils sont de types polyénique (polyacétylène), aromatique (polyparaphénylène), aromatique hétérocyclique (polypyrrole) ou mixte (polyparaphénylène-vinylène) (*Figure A.9*).

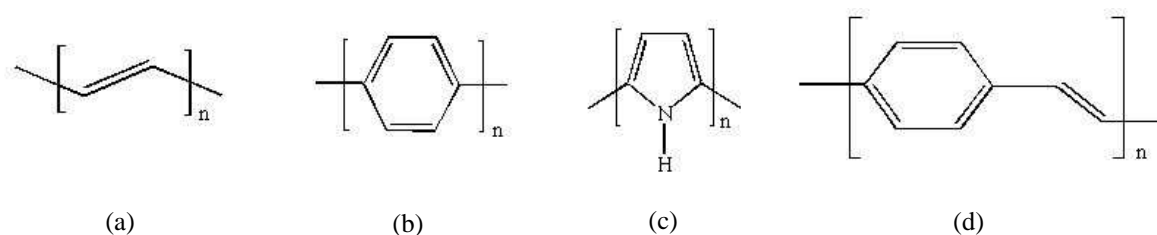


Figure A.9 Polymères conducteurs communément employés : Polyacétylène (a), Polyparaphénylène (b), Polypyrrole (c), Polyparaphénylène-vinylène (d)

Ces polymères, à l'origine semi-conducteurs, deviennent conducteurs après dopage. Ce phénomène, qui engendre une perturbation électronique et une forte délocalisation des électrons, est à l'origine de la conductivité électrique [40].

Rôle des électrons π

La conductivité électrique dans une structure organique s'effectue par saut d'électrons. Il est pour cela nécessaire de créer des porteurs de charges libres, que ce soit des électrons ou des « trous ». En perturbant les électrons π de la double liaison des polymères conjugués, il se produit une délocalisation de ces électrons. Ils passent d'une liaison covalente, avec un déplacement axial autour de celle-ci, à un nuage électronique en rompant ce lien covalent grâce à l'énergie qui leur est fournie. Cette délocalisation d'électrons peut s'expliquer par la théorie des bandes [41]. Deux bandes d'énergie permises jouent un rôle particulier dans la détermination des propriétés du polymère. La dernière bande d'énergie complètement remplie d'électrons est appelée **bande de valence**. La bande d'énergie permise au-dessus est appelée **bande de conduction**. Cette dernière peut être vide (isolant ou semi-conducteur) ou partiellement remplie (conducteur). L'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est appelée le **gap (Figure A.10)**. Les électrons de la bande de valence contribuent à la cohésion locale entre atomes voisins. Ces électrons sont dans des états localisés et ne peuvent pas participer aux phénomènes de conduction. À l'inverse, les électrons de la bande de conduction sont délocalisés. Ce sont ces électrons qui participent à la conduction électronique. Les propriétés électroniques dépendent donc essentiellement de la répartition des électrons dans ces deux bandes, ainsi que de la valeur du gap. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, le gap est suffisamment faible (1 eV) pour permettre un saut d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction par apport d'énergie. Le phénomène permettant

de passer de l'état semi-conducteur à l'état conducteur par saut d'électrons s'appelle le dopage.

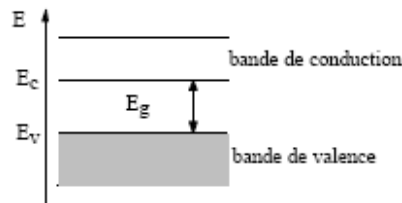


Figure A.10 Théorie des bandes d'énergie (E) représentant l'énergie de la bande de valence (E_v), de la bande de conduction (E_c) et du gap (E_g)

II.1.2. Les composites polymères conducteurs (CPC)

Un composite polymère conducteur (CPC) est le résultat du mélange d'une matrice polymère isolante avec des charges conductrices. La nature des charges et de la matrice est déterminante pour les propriétés finales de ces composites. La conductivité électrique des CPC dépend des caractéristiques des charges mais aussi de leur teneur au sein du polymère. Les charges les plus utilisées dans l'élaboration des CPC sont les charges carbonées.

A partir d'une quantité suffisante de charges, le courant peut se propager à la fois par contact entre les particules et par effet tunnel [42]. Pour mieux comprendre les phénomènes de conduction au sein des CPC, il est nécessaire d'introduire la notion de « percolation ».

II.2. La théorie de la percolation dans les CPC

La conductivité électrique des CPC est déterminée par la quantité de particules conductrices (Φ). A partir d'une concentration critique en charges Φ_c , la conductivité électrique du composite montre une transition isolant-conducteur. Le point d'inflexion (Φ_c) de cette transition est appelé « seuil de percolation ». La courbe de percolation présentée **Figure A.11** montre l'évolution de la conductivité électrique d'un polymère en fonction de sa teneur en charge.

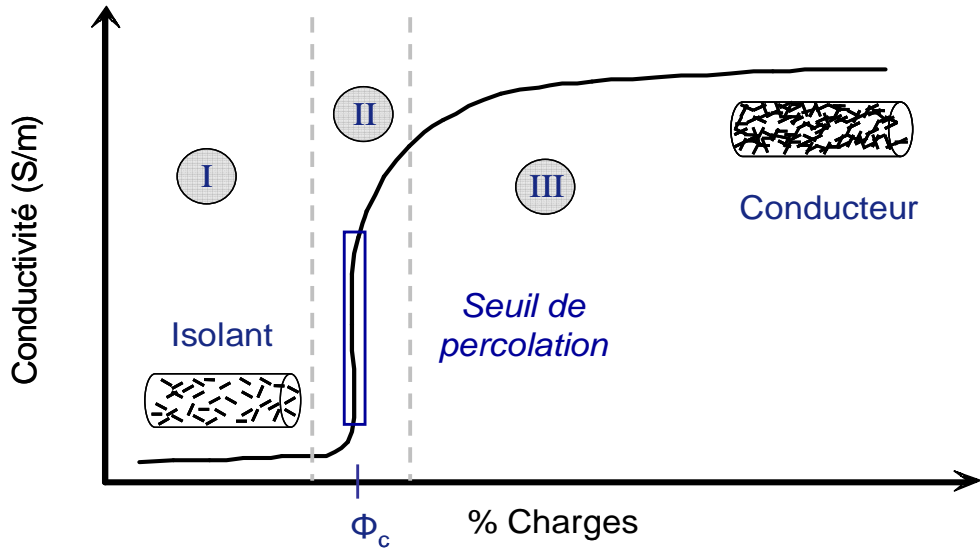


Figure A.11 Courbe de percolation électrique des charges conductrices dans un polymère

Les modèles de percolation utilisés le plus souvent en référence sont les modèles proposés par Kirkpatrick [43] et Zallen [44]. En suivant ces modèles de percolation statistique (probabilité de contact entre les charges), l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en charges peut être divisée en trois régions :

o Région ①

Avant la percolation, le taux de charges est tellement faible que les particules restent isolées au sein du polymère, la conductivité électrique du mélange (σ_{eff}) ne dépend que de la conductivité du polymère (σ_m). La conductivité électrique suit une loi de puissance de la forme :

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_m (\phi_c - \phi)^{-s} \quad \text{Équation A-1}$$

où s est l'exposant critique, égal à 0,7 ou 1,2 selon la dimension du réseau (3D et 2D respectivement)

o Région ②

Dans la zone de percolation, l'augmentation de la quantité de charges augmente la probabilité de contacts entre elles ainsi que la conduction par effet tunnel. Les contacts

entre les charges favorisent l'apparition de chemins de conduction et améliorent ainsi la circulation du courant dans le mélange. La conductivité électrique s'exprime en fonction des constituants de la matrice (σ_m) et de la charge (σ_c) :

$$\sigma_{eff} \approx \sigma_c \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c} \right)^u \quad \text{Équation A-2}$$

où u s'exprime sous la forme : $u = \frac{t}{s+t}$ où t est l'exposant critique après percolation

o Région (III)

Au-delà de la percolation, la grande quantité de charges augmente de manière significative la conductivité du mélange. La valeur de la conductivité électrique dépend uniquement de la charge conductrice (σ_c) et atteint une valeur maximale à partir d'un taux élevé en particules. Elle s'exprime de la façon suivante :

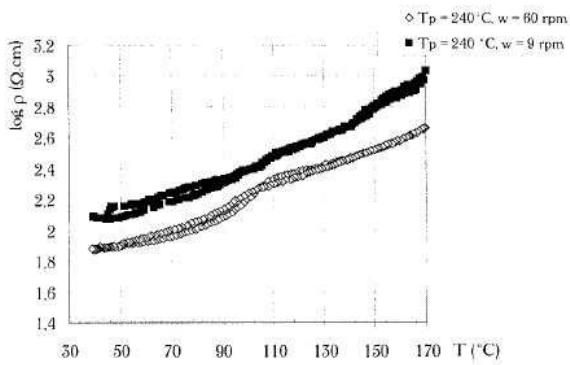
$$\sigma_{eff} \approx \sigma_c (\phi - \phi_c)^t \quad \text{Équation A-3}$$

L'exposant critique t dépend de la même manière que s de la dimension du réseau. Il est égal à 2 et 1,3 respectivement en 3D et 2D.

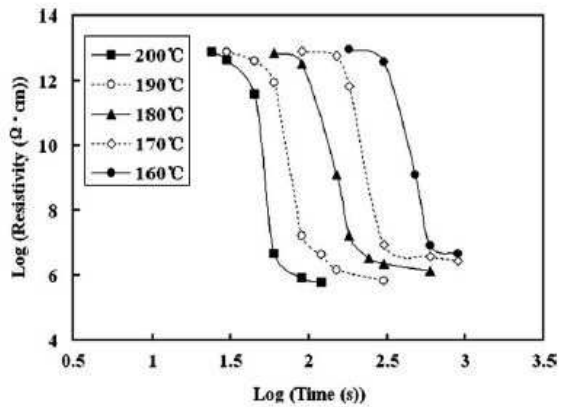
Ce modèle de percolation statistique est largement utilisé afin d'approcher la valeur du seuil de percolation dans les CPC. Cependant, il ne prend pas en compte les propriétés physiques et chimiques des matériaux comme l'affinité entre les charges, l'affinité charge-matrice, les liaisons interfaciales, la nature et la forme des charges et la méthode de mélange. La **Figure A.12** illustre l'influence de ces différents paramètres relevée dans la littérature. Les conditions de mélange font évoluer la résistivité électrique (inverse de la conductivité électrique) en fonction de la viscosité du polymère (**Figure A.12 (a) et (b)**). En effet, la diminution de la viscosité, amenée par une augmentation de la température ou un plus fort cisaillement lors du mélange, permet une meilleure circulation des charges au sein du polymère.

Celles-ci peuvent alors se rejoindre plus facilement et former des agglomérats de particules favorisant ainsi la conductivité du mélange par connexion. Dans le cas de l'ajout d'un agent compatibilisant entre le polymère et les charges (**Figure A.12 (c)**) comme ici le SEBS greffé

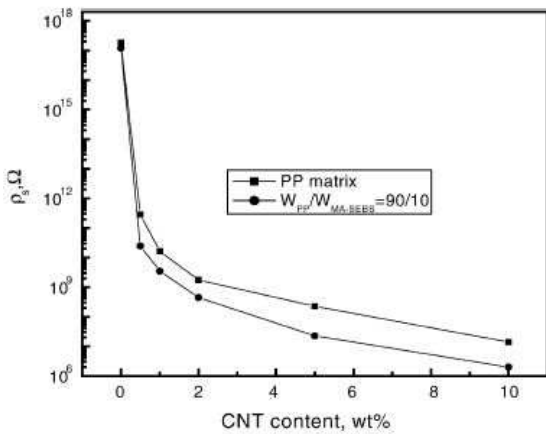
anhydride maléique dans un mélange PP/NTC, les interactions charge-matrice se trouvent renforcées. Un meilleur transfert de charges à l'interface charge-polymère permet d'augmenter la conductivité électrique du mélange. Cependant, une trop grande affinité entre les charges et la matrice peut également mener à une « trop bonne » dispersion des particules. Ceci a pour effet de les isoler les unes des autres et de diminuer dans ce cas la conductivité électrique du mélange [45]. Un compromis entre la dispersion et les interactions interfaciales doit être trouvé afin d'équilibrer ces deux phénomènes.



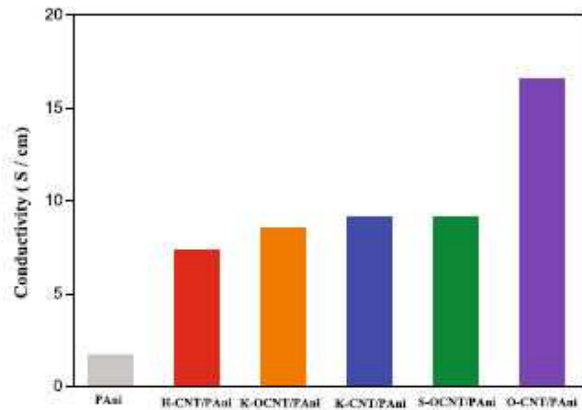
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure A.12 Paramètres influençant la conductivité électrique : le cisaillement du mélange [46] (a), la température du mélange [47] (b), l'ajout d'un agent compatibilisant [48] (c), la fonctionnalisation des charges [49] (d)

Enfin la fonctionnalisation des nanotubes par des groupements chimiques peut également augmenter la conductivité électrique des mélanges (**Figure A.12 (d)**). Dans un mélange

polyaniline/NTC par exemple, le greffage de groupements oxygénés à la surface des nanotubes permet une meilleure interaction entre le polymère et les nanotubes. Ceci a pour effet de favoriser le transfert des charges entre la matrice et le renfort et d'améliorer la conductivité électrique du mélange.

La nature du polymère utilisé peut également influencer la dispersion des charges et la conductivité électrique du mélange. Ainsi de nombreuses études ont montré la grande affinité des nanotubes de carbone pour une matrice à base de polycarbonate [50,51,52,53,54].

D'autres modèles de percolation moins utilisés ont tenté d'incorporer les différents facteurs dans la prédiction de la conductivité électrique des mélanges [55,56,57,58]. Ils ne peuvent malheureusement pas être appliqués à tout type de charges ou manquent encore de précision.

III. Les capteurs

III.1. Les capteurs à base de CPC

La sensibilité des polymères aux contraintes extérieures comme la température, la présence de solvants ou une contrainte mécanique permet d'utiliser les CPC en tant que capteurs spécifiques. En effet avec un taux de charges conductrices supérieur au seuil de percolation, tous les phénomènes permettant un écartement des chaînes macromoléculaires du polymère entraînent également un éloignement des charges. L'augmentation de la distance inter-charge mène à une déconnexion du réseau conducteur entraînant ainsi une chute de la conductivité électrique. Cette déconnexion des nanocharges peut avoir lieu par exemple lors de la dilatation du polymère sous l'effet de la chaleur, lors du gonflement du polymère en présence de solvant ou lors d'un allongement mécanique. Cependant la dépercolation ne peut avoir lieu que si le nombre de contacts entre les charges est suffisamment faible. Il est nécessaire dans ce cas de se situer légèrement au-dessus du seuil de percolation pour faciliter la déconnexion.

III.1.1. Capteur thermique

La dilatation du polymère sous l'effet de la chaleur augmente la distance inter-particulaire des charges diminuant ainsi la conductivité électrique du mélange.

L'augmentation de la résistance électrique avec la température est appelée effet CTP (Coefficient de Température Positif) [59]. Cet effet a lieu principalement au voisinage d'une transition thermique du polymère (transition vitreuse, fusion). La dilatation du polymère par augmentation de température réduit tout d'abord la conduction ohmique en diminuant les contacts entre les charges (**Figure A.13**). La conduction par effet tunnel assure à elle seule la conductivité du mélange. Puis la conduction s'arrête complètement, on parle alors de « switching » (ouverture de circuit). Une fois l'effet CTP terminé, un autre phénomène apparaît : l'effet CTN (Coefficient de Température Négatif). Celui-ci correspond à une diminution de la résistance électrique du mélange par une réorganisation des charges. L'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires par la température favorise en effet la mobilité des particules. Les fortes interactions entre les charges entraînent la formation d'agrégats de particules et favorisent ainsi le retour d'une certaine conductivité électrique au sein du mélange. Plusieurs paramètres peuvent influencer les températures des effets CTP et CTN. La **Figure A.13** montre l'influence de la vitesse de montée en température sur un polyéthylène chargé en noir de carbone et nanofibres de graphite. Plus la montée est rapide, plus l'effet CTP est décalé vers les hautes températures. A plus haute vitesse, le polymère n'a pas le temps d'atteindre la température appliquée.

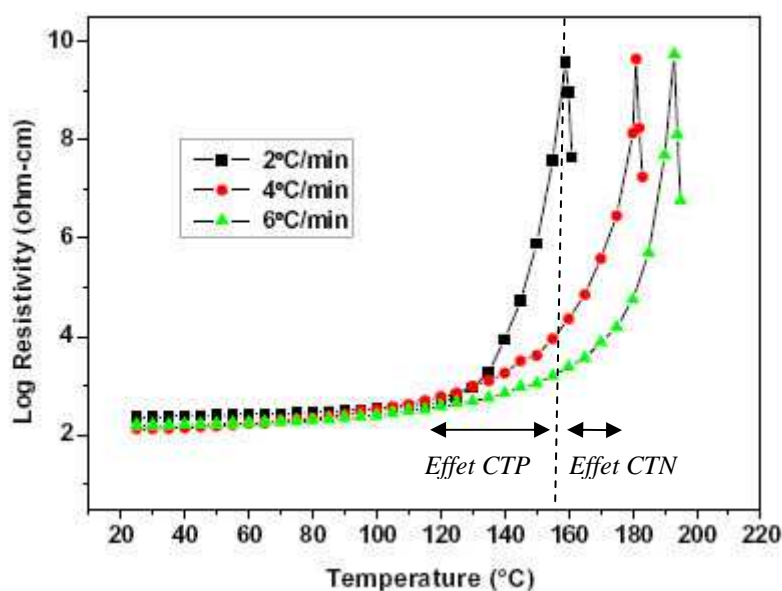


Figure A.13 Effet CTP et CTN dans les CPC : cas d'un polyéthylène chargé en noir de carbone et nanofibres de graphite [60] à plusieurs vitesses de montée en température

III.1.2. Capteur mécanique

L'utilisation des CPC en tant que capteur mécanique est observée principalement dans le cas d'un allongement élastique important. Le changement de conductivité électrique induit par l'allongement du polymère est étudié le plus souvent dans le cas d'une matrice élastomère. Les faibles allongements sont quant à eux détectés par les métaux.

L'étude des propriétés électromécaniques montre la sensibilité à l'allongement des CPC. En effet l'allongement appliqué sur le matériau entraîne une augmentation de la distance interparticulaire et diminue ainsi la conductivité électrique. La **Figure A.14** illustre l'évolution de la résistivité électrique d'un polyisoprène chargé en noir de carbone ou nanotubes de carbone en fonction de l'allongement. Trois comportements électromécaniques distincts sont observés selon le taux de charges dans le polymère. **Avant la percolation** électrique des charges dans le polyisoprène, aucun changement significatif de la résistivité électrique avec l'allongement n'est visible (avec 3,63 % en masse de NTC et 7,7 % en masse de NC). En effet la distance entre les charges est trop importante à l'état initial pour initier la moindre perturbation. En augmentant le taux de charges et en **s'approchant du seuil de percolation** (6 % de NTC et 8,8 % NC), la résistivité électrique initiale diminue et une augmentation de sa valeur avec l'allongement est observée. La dépercolation des charges par allongement des chaînes se produit, ce qui engendre une augmentation importante de la résistivité électrique. **Au-delà du seuil de percolation** (8,3 % de NTC et 9,35 % de NC), la résistivité initiale est encore diminuée mais la sensibilité des mélanges à l'allongement diminue. En effet à un taux supérieur à la percolation, le nombre de contact entre les charges est trop important pour permettre une déconnexion complète du réseau conducteur. L'augmentation de la résistivité avec l'allongement est donc moins significative.

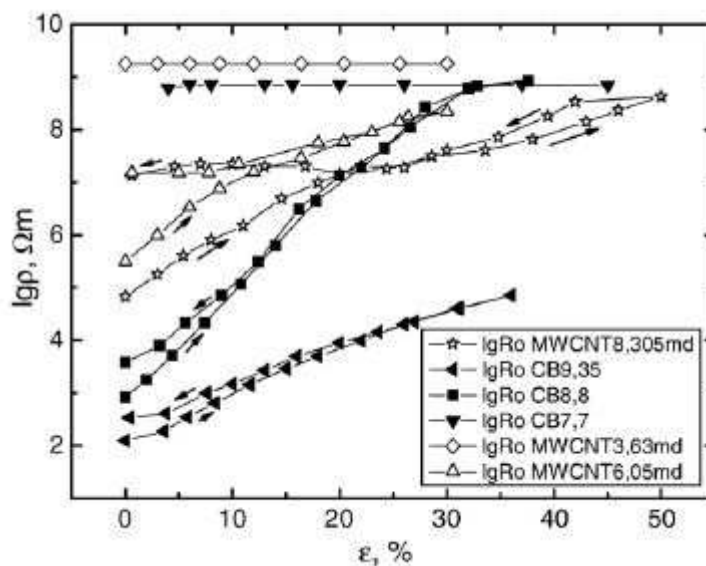


Figure A.14 Résistivité électrique de polyisoprène chargé en noir de carbone (CB) ou nanotubes de carbone (MWCNT) en fonction de l'allongement du polymère [61]

III.1.3. Capteur chimique

Les CPC peuvent également être employés dans l'élaboration de capteurs de produits chimiques liquides ou gazeux. En effet l'affinité du polymère pour certains solvants permet le gonflement de la matrice par diffusion des molécules de solvant entre les chaînes macromoléculaires. Ce phénomène conduit également à une déconnexion des charges. La **Figure A.15** présente les résultats de détection de solvants obtenus pour un poly (éthylène-co-acrylate d'éthyle) (EEA) chargé en noir de carbone à 37 % en masse. Le CPC subit des cycles successifs de quinze minutes où il est dans un premier temps exposé à la vapeur de solvant puis à l'air. Les réponses en présence de solvant diffèrent selon la nature de ce dernier. Ainsi un bon solvant du EEA comme le chloroforme ou le toluène diffusent à l'intérieur du polymère et permettent son gonflement et la dépercolation des charges. Dans le cas du chloroforme, un palier en résistivité est atteint plus rapidement que dans le cas du toluène. Le chloroforme montre une meilleure diffusion au sein du polymère. Le CPC ne montre au contraire aucune sensibilité à l'éthanol et au méthanol, tous deux non solvants du EEA.

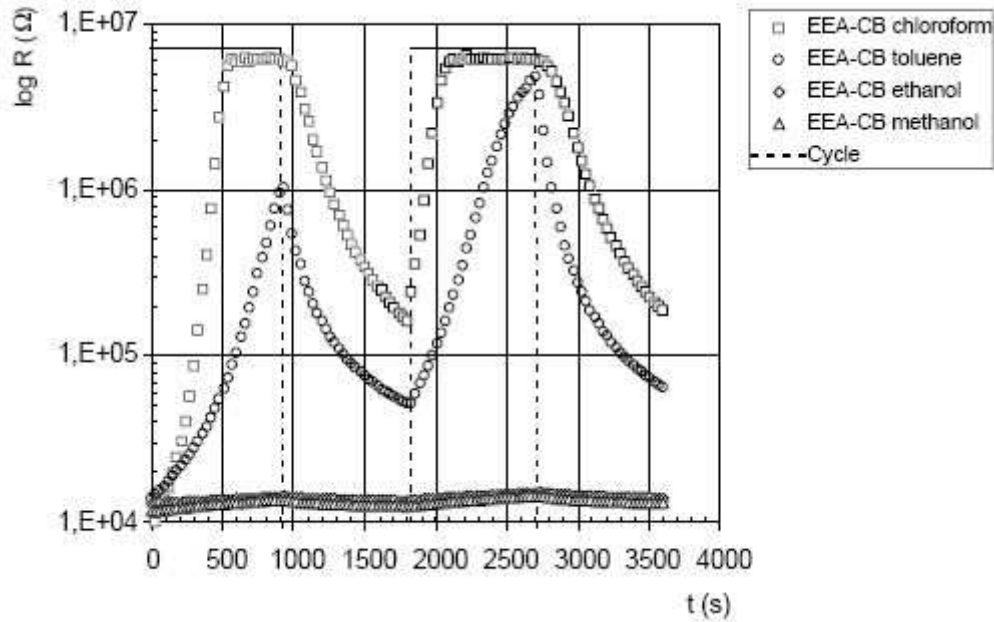


Figure A.15 Résistivité électrique d'un poly (éthylène-co-acrylate d'éthyle) chargé en noir de carbone en présence de solvants [62]

Le choix de la matrice est donc dans ce cas déterminant dans la détection chimique. Cependant, un même CPC peut montrer une sensibilité commune à plusieurs solvants. C'est pourquoi l'utilisation d'une association de plusieurs CPC permet d'améliorer la sélectivité du capteur.

Le cas des CPC à base de nanotubes de carbone pour la détection de solvant est plus spécifique à la nature de la charge du fait de sa propre sensibilité aux solvants. Les autres mécanismes de détection des mélanges polymère/NTC seront présentés dans le *paragraphe A.III.3.3.*

III.2. Les capteurs utilisés dans le textile

Les domaines les plus intéressés par l'utilisation de capteurs textiles, ou autrement dit de textiles intelligents, sont les géotextiles, le biomédical et le secteur militaire. Plusieurs produits sont actuellement commercialisés dans ces différents secteurs.

Geodetect [63] est un géotextile intelligent qui se compose d'une matrice de fibres optiques insérée dans un géotextile renforcé. Ce capteur permet la mesure d'efforts basée sur le principe des réseaux de Bragg FBG (Fiber Bragg Grating). L'intensité lumineuse à la sortie de la fibre optique varie en fonction de la contrainte appliquée sur celle-ci. Dans cette application les fibres sont capables de mesurer jusqu'à 6 % d'allongement et de prévenir les déformations du sol. La détection de cavités sous les voies de chemin de fer ou de circulation automobile est ainsi possible.

Dans le domaine médical, la surveillance des fonctions vitales des patients atteints de maladies chroniques, des personnes âgées et des nouveau-nés est l'une des applications les plus étudiées. Dans la plupart des cas, un capteur électronique de l'ordre du micromètre est intégré dans une structure textile. C'est le cas notamment de **Mamagoose SIDS Monitor** de Verhaert [64], pyjama pour bébé intégrant deux capteurs d'allongement qui permettent de surveiller la respiration et trois électrodes mesurant les battements du cœur. Les signaux sont ensuite transmis à l'aide d'un câble dans une boîte de traitement de données déclenchant une alarme en cas de réponse anormale (**Figure A.16 (a)**). Cette technologie fut d'abord intégrée aux combinaisons de spationautes afin de déterminer le mouvement et la position des poumons en apesanteur (**Figure A.16 (b)**).



(a)



(b)

Figure A.16 Technologie Mamagoose adapté aux pyjamas de nourisson (a) et aux combinaisons de spationautes [64]

Financé par l'armée américaine et après cinq ans de développement, Sensatex a mis au point le **SmartShirt**, un T-shirt en coton intégrant une fibre conductrice brevetée jouant le rôle de capteur pour surveiller les signes vitaux du porteur tels que la température du corps, les battements cardiaques, et les mouvements [65]. Le SmartShirt (**Figure A.17**) contient dans

une poche un microcontrôleur qui transmet des signaux numérisés vers un terminal à distance via une connexion sans fil pour une surveillance en temps réel.

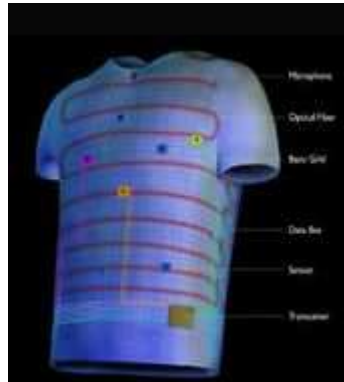


Figure A.17 SmartShirt de Sensatex intégrant une fibre conductrice/capteur [65]

Les canadiens Tactex Controls Inc. ont quant à eux élaboré un capteur textile de pression sous forme de mousse qui peut être placé directement sous le corps humain en position allongée ou assise [66]. Le **Kinotex®** (*Figure A.18*) permet de surveiller la respiration et de détecter les mouvements du corps humain. Ce capteur ne nécessite pas de contact direct avec la peau et est constitué de fibres optiques intégrées dans une mousse polyuréthane. La pression exercée sur la mousse sensible à la déformation se traduit par un changement de luminosité en sortie des fibres optiques.



Figure A.18 Capteur de pression Kinotex® de Tactex Controls Inc. [66]

Le domaine médical s'est également intéressé à la détection de substances pouvant se trouver dans la sueur humaine. Le projet européen **Biotex** [67] a pour but de développer un capteur textile (sous forme de « patch ») biochimique par analyse des fluides corporels. La sueur est

dans un premier temps absorbée par le textile puis véhiculée à l'aide de fibres creuses à caractère hydrophile jusqu'à une petite surface du textile appelée « collecteur » (*Figure A.19*). Cette surface de stockage permet d'augmenter la concentration en fluide en un point. Le capteur placé sur cette surface détecte ainsi la présence de produit chimique spécifique comme le sodium.

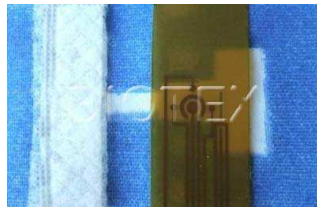


Figure A.19 Capteur de sodium avec collecteur textile (blanc) [67]

D'autres capteurs détectant le potassium ou les chlorures peuvent également être insérés au textile. Ces capteurs peuvent être utilisés afin de prévenir les risques liés à l'obésité, au diabète et au sport de haut niveau.

Dans le secteur des vêtements de protection, le projet européen **PROeTEX** [68] a pour but de réaliser une tenue de pompier intégrant des capteurs de paramètres physiologiques et de position comme vu précédemment mais également de paramètres environnementaux comme la température et la présence de gaz toxiques. Pour cela, des capteurs électroniques et des thermocouples sont incorporés dans les couches intérieure et extérieure du vêtement et dans les chaussures. La *Figure A.20 (a)* représente les éléments électroniques et textiles constituant le vêtement de pompier pour assurer au mieux la sécurité de l'utilisateur. Le vêtement intérieur est composé de poches permettant l'insertion :

- de capteurs électroniques piezorésistifs pour mesurer le rythme cardiaque et la respiration,
- de capteurs thermiques ou thermocouples pour mesurer la température intérieure (*Figure A.20 (b)*).

Un capteur de solvant rigide est quant à lui inséré au niveau de la chaussure accompagné de la batterie et du collecteur de données (*Figure A.20 (c)*).



Figure A.20 Eléments constituant les vêtements de pompier issus du projet européen PROeTEX [68]

III.3. Cas particuliers : les capteurs chimiques

III.3.1. Les polymères conducteurs

Comme nous l'avons expliqué dans le *paragraphe II.1.1*, les polymères dits « conducteurs » sont à l'origine semi-conducteurs et nécessitent un dopage d'origine chimique ou électrochimique pour passer à l'état métallique. Le dopage chimique peut s'effectuer par réactions d'oxydoréduction ou par traitement acido-basique. La perturbation du réseau électronique par des substances chimiques modifie les propriétés électriques et optiques du polymère. La mesure de ces changements permet de mettre en évidence la présence de groupements chimiques. Ainsi en présence d'une substance pouvant perturber le réseau, une chute de la conductivité électrique pourra être observée dans le cas d'un polymère dopé et inversement une augmentation de la conductivité électrique dans le cas de polymère non dopé.

Le changement de conductivité est le principe de mesure le plus utilisé dans le cas des polymères conducteurs. La nature du polymère et son degré de dopage déterminent les perturbations engendrées [69]. Ainsi en présence de gaz NO_2 accepteur d'électrons, la polyaniline (PANI) s'oxyde et voit sa résistance électrique diminuer, il est ainsi dopé par

oxydation [70]. Inversement dans le cas du PANI initialement dopé par protonation (ajout de H^+), la présence de NO_2 mène à une augmentation de sa résistance électrique [71].

De manière générale les gaz donneurs d'électrons (H_2S , NH_3 , N_2H_4) « dé-dopent » le polymère conducteur en diminuant sa conductivité électrique tandis que les gaz accepteurs d'électrons (NO_2 , SO_2 , O_3) dopent le polymère et augmentent sa conductivité électrique. Les polymères conducteurs peuvent être perturbés par réaction chimique comme vu ci-dessus mais également par adsorption physique de gaz.

En effet l'adsorption de benzène, de toluène et d'hexane mène au gonflement des polymères conducteurs de bonne affinité pour ces solvants et augmente ainsi la distance entre les chaînes macromoléculaires. L'éloignement des groupements électroniques diminue la conductivité électrique par effet tunnel au sein du polymère. Li *et al.* ont montré que la présence d'autres gaz, non solvants du polymère et possédant des composantes polaires (méthanol, éthanol et acétonitrile), peuvent quant à eux améliorer la conductivité électrique par des interactions électrostatiques dipôle-dipôle [72]. Les auteurs ont également montré l'influence des terminaisons chimiques du polymère sur le signe et l'amplitude de la sensibilité (**Figure A.21**).

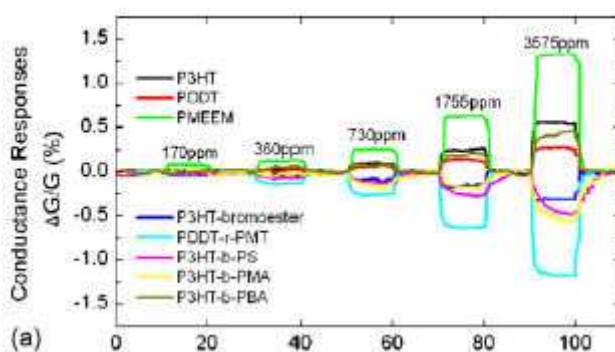


Figure A.21 Sensibilité à l'acétone des polymères P3HT, PDDT et PMEEM purs, avec terminaison chimique ou en copolymère [72]

La sensibilité est définie comme la différence de résistance électrique entre l'instant t en présence du solvant et l'instant initial (t_0). Ainsi le poly (3-dodécylthiophène) (P3HT) présente une sensibilité positive à l'acétone, correspondant à une diminution de la conductivité électrique en présence du gaz. Cependant, l'ajout de terminaisons ester au polymère (P3HT-bromoester) modifie son comportement électrique en présence d'acétone en

augmentant cette fois-ci la conductivité électrique. La sensibilité du polymère modifié est négative, la présence de groupements polaires ester favorise les interactions avec le gaz. Certains groupements terminaux peuvent interagir avec les molécules de solvants.

Ainsi les phénomènes pouvant perturber le réseau électronique des polymères conducteurs sont les suivants :

- les réactions chimiques d'oxydoréduction entre le polymère et la substance chimique
- les réactions acido-basiques entre le polymère et la substance chimique
- la solubilité du polymère dans le solvant
- la polarité du polymère pouvant créer des liaisons dipôle-dipôle

Le mécanisme prépondérant déterminera le signe et l'amplitude de la sensibilité d'un polymère en présence d'une substance.

Le cas particulier de la vapeur d'eau a également été étudié. Dans la plupart des cas, le caractère électrolyte de l'eau favorise la conductivité électrique des polymères par des interactions dipôle-dipôle. Les polymères conducteurs de protons voient également dans ce cas la mobilité des protons améliorée menant à un meilleur transfert de charges [73].

III.3.2. Les nanotubes de carbone

Par leur importante surface spécifique, leur géométrie creuse, leur taille nanométrique et la grande mobilité électronique des porteurs de charges, les nanotubes de carbone ont démontré des propriétés remarquables en tant que capteur chimique. Les NTC ont dans un premier temps été utilisés en tant que particules de stockage d'hydrogène ou de dioxyde d'azote par leur capacité d'adsorption et leur capillarité [74]. La porosité engendrée à la fois par leur cavité interne (3-4 nm) et par les espaces inter-particules dans les agglomérats (20-40 nm) permet d'adsorber une quantité significative de gaz et de liquides [75]. Observant une modification des propriétés électriques des nanotubes après adsorption de gaz, Kong *et al.* proposent l'utilisation des NTC en tant que capteur de gaz [76]. Selon leur sensibilité aux gaz réducteurs, les NTC peuvent être classés en deux groupes [77] :

- Les nanotubes de **type-n** dont la résistivité électrique diminue : l'adsorption des molécules réductrices (donneuses d'électrons) augmente le nombre d'électrons dans la **bande de conduction** des nanotubes favorisant ainsi la conductivité électrique ; les charges transférées dans ce cas sont des électrons.

- Les nanotubes de **type-p** dont la résistivité électrique augmente : l'adsorption de ces mêmes molécules réductrices augmente le nombre d'électrons dans la **bande de valence** des nanotubes, diminuant ainsi le nombre de « trous » nécessaires à la conductivité électrique dans ce type de nanotubes ; les charges transférées dans ce cas sont des « trous ».

Ainsi Valentini *et al.* [78] ont pu tester l'évolution de la conductivité électrique de nanotubes multiparois en présence de gaz oxydant (NO_2) et réducteurs (NH_3 , éthanol, eau) et déterminer leur classe d'appartenance au type p, la plus couramment rencontrée.

Les gaz inertes comme le méthane ne possédant pas de groupements polaires et ne pouvant que difficilement accepter ou donner des électrons ne pourront être détectés par les nanotubes [79]. Pour améliorer la sensibilité des nanotubes, Penza *et al.* ont fonctionnalisé des nanotubes de type p avec des nanoparticules métalliques de platine (Pt) et de palladium (Pd) [80]. La présence de ces catalyseurs favorise la dissociation des molécules de gaz à leur surface. Le réseau électronique des molécules se trouve perturbé et un transfert de charges entre eux et les nanotubes est favorisé. La sensibilité des nanotubes de carbone à NH_3 est améliorée de manière significative en présence des métaux et plus particulièrement du platine (**Figure A.22**). La fonctionnalisation peut donc améliorer la sensibilité des nanotubes [81] mais également changer leur type d'appartenance n et p. Ainsi, des nanotubes de type p peuvent basculer au type n par fonctionnalisation au PEI (polyéthylèneimine) dont les groupements NH_2 appartiennent à la famille des donneurs d'électrons [82].

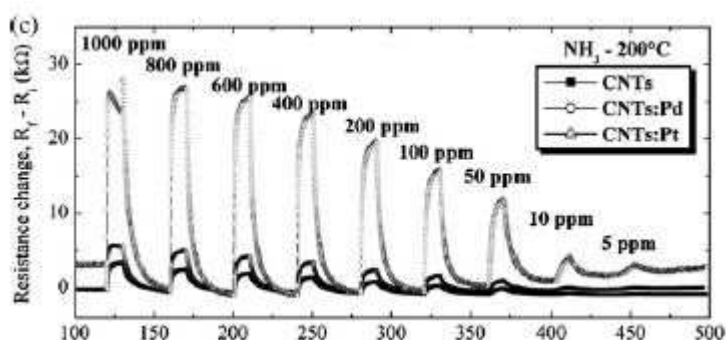


Figure A.22 Sensibilité à NH_3 des NTC et NTC fonctionnalisés aux métaux [80]

III.3.3. Les composites polymère/nanotubes de carbone

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédant, les nanotubes de carbone sont utilisés pour détecter la présence de gaz par changement de leur conductivité électrique. Cependant leur sensibilité à un grand nombre de gaz ne permet pas d'identifier de manière précise un gaz particulier. L'incorporation des NTC dans une matrice polymère sensible à un nombre réduit de solvants permet d'augmenter la sélectivité du capteur. Deux mécanismes de détection peuvent alors être envisagés selon l'affinité du polymère au gaz, autrement dit si la substance à détecter est un solvant ou un non-solvant du polymère.

III.3.3.a. Détection d'un solvant du polymère

Comme nous l'avons expliqué dans le *paragraphe A.III.1* sur la détection de solvants par les mélanges polymères/NTC, la solubilité du polymère utilisé dans le solvant à détecter joue un rôle déterminant. En effet le gonflement du polymère mène à la dépercolation des nanotubes par écartement des chaînes macromoléculaires. La solubilité du polymère et la diffusion du solvant à travers les chaînes déterminent l'amplitude de la sensibilité du capteur. Niu *et al.* ont réalisé des composites NTC fonctionnalisés –COOH/PEG (polyéthylène glycol) sous forme de film afin de tester leur sensibilité aux vapeurs de chloroforme, d'acide acétique et d'eau [83]. La *Figure A.23* présente les résultats obtenus par les auteurs.

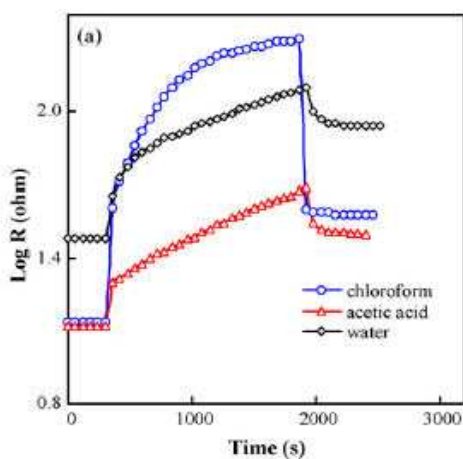


Figure A.23 Sensibilité d'un composite PEG/NTC-COOH aux vapeurs de chloroforme, d'acide acétique et d'eau [83]

Dans les trois cas, une augmentation de la résistance électrique en présence de vapeur est observée. Le gonflement du polymère en présence de ses solvants entraîne bien une dépercolation des nanotubes. La meilleure sensibilité du capteur est obtenue en présence de chloroforme. Selon les auteurs, la plus faible sensibilité en présence d'eau et d'acide acétique peut s'expliquer par la création de liaisons hydrogène entre deux atomes d'oxygène issus de deux chaînes macromoléculaires voisines. Cette nouvelle structure empêcherait le gonflement du polymère et diminuerait la désorption du gaz et donc la réversibilité.

De la même manière que pour les capteurs de température, un effet CPV (Coefficient Positif de Vapeur), correspondant à l'augmentation de la résistance en présence de solvant, et un effet CNV (Coefficient Négatif de Vapeur) sont identifiables. Zhang *et al.* ont montré ces phénomènes dans le cas d'un composite polystyrène (PS)/NTC en présence de THF (tétrahydrofurane) [84]. Le rapide gonflement du polymère provoque tout d'abord une nette augmentation de la résistance électrique (effet CPV) (**Figure A.24**) puis après une longue exposition au THF, la solubilisation du polymère entraîne une diminution de la viscosité du mélange favorisant la circulation des charges et la reformation du réseau conducteur (effet CNV). La solubilisation trop rapide d'un polymère peut donc perturber la sensibilité du capteur.

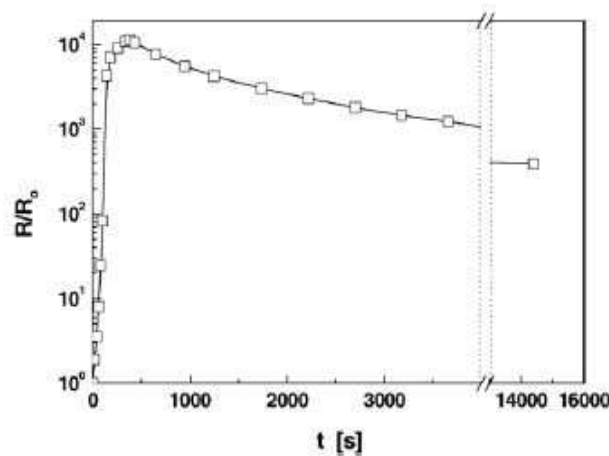


Figure A.24 Sensibilité en fonction du temps d'un composite PS/NTC en présence de THF [84]

La sensibilité des nanotubes de carbone aux vapeurs présentes n'est que minoritaire par rapport à la sensibilité du polymère. Les perturbations électroniques engendrées à la surface des nanotubes ne sont donc pas visibles.

III.3.3.b. Détection d'un non-solvant du polymère

Dans la détection de vapeurs par des composites polymères/NTC faisant intervenir un non-solvant du polymère, le cas de l'humidité a été largement étudié. Ainsi, des polymères hydrophobes comme le PMMA et le PS ont été testés. En présence de vapeur d'eau, une chute de la résistance électrique des mélanges est observée. Deux mécanismes peuvent expliquer cette augmentation de la conductivité électrique [85,86,87] :

- L'adsorption des molécules d'eau par les groupements polaires du polymère : l'électrolyse de l'eau adsorbée permet le transport de H^+ entre l'anode et la cathode ; l'eau adsorbée entraîne la diminution des interactions ioniques entre les groupements polaires du polymère et donc améliore la mobilité ionique.
- L'adsorption des molécules d'eau par les nanotubes de carbone : nanotubes type n.

Plus le taux de nanotubes de carbone dans le mélange est important, plus le deuxième mécanisme est prépondérant.

La sensibilité de ces composites peut être améliorée par l'ajout de sels dans le mélange. C'est le cas notamment de mélanges PMMA/NTC [86] où l'incorporation de KOH permet d'augmenter l'amplitude de la sensibilité par une plus grande mobilité ionique dans le mélange en présence d'eau.

IV. Filage des polymères non chargés et polymères nanocomposites

IV.1. Généralités sur le filage

Le filage des fibres synthétiques ou artificielles a pour principe d'amener le polymère à travers une ou plusieurs filières composées de trous afin de former les filaments. Le polymère est transporté vers ces filières soit à l'état fondu par extrusion, soit à l'état visqueux par mise en solution. Ces filaments sont ensuite étirés par l'intermédiaire de rouleaux afin d'apporter les propriétés physiques (diamètre), mécaniques (orientation des chaînes

macromoléculaires) et thermiques (cristallinité) désirées. Selon la composition de la ou des filières employées, le fil obtenu sera composé d'un filament (monofilament issu d'un seul trou de filière) ou plusieurs filaments (multifilament issu de plusieurs trous de filière). Le principe de filage en voie solvant et voie fondue sont détaillés ci-dessous.

Un procédé de filage plus récent permet d'obtenir des fibres d'un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètre : l'electrospinning.

IV.1.1. Filage en voie solvant

Deux procédés de filage en voie solvant peuvent être employés selon la technique de formation des filaments en sortie de filière : par **voie humide** ou par **voie sèche**. Dans les deux cas, le polymère est dans un premier temps mis en solution dans un solvant. Cette solution est alors poussée à travers les filières.

En **voie humide**, les filières sont immergées dans un bain chimique qui permet de précipiter et de solidifier les filaments (*Figure A.25*). La voie humide permet la formation des filaments par coagulation. Cette technique permet notamment de filer des filaments d'acrylique, de rayonne et d'aramide.

Le procédé par **voie sèche** permet de solidifier les filaments par évaporation de solvant à l'aide d'un courant d'air (*Figure A.26*). Ce procédé permet, entre autres, de réaliser des filaments d'acétate, de triacétate et d'acrylique.

Un étirage est ensuite appliqué afin d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments.

Les vitesses de production des filaments en solution sont cependant faibles, de quelques dizaines de mètres par minutes.

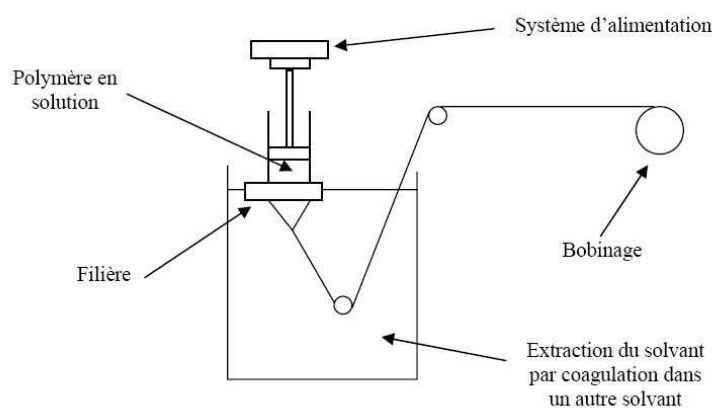


Figure A.25 Filage en solution par voie humide

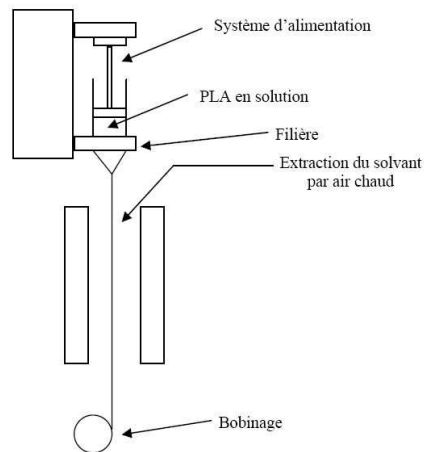


Figure A.26 Filage en solution par voie sèche

IV.1.2. Filage en voie fondue

Deux procédés de filage en voie fondue peuvent être appliqués : le filage à haute vitesse et le filage à faible vitesse (*Figure A.27*).

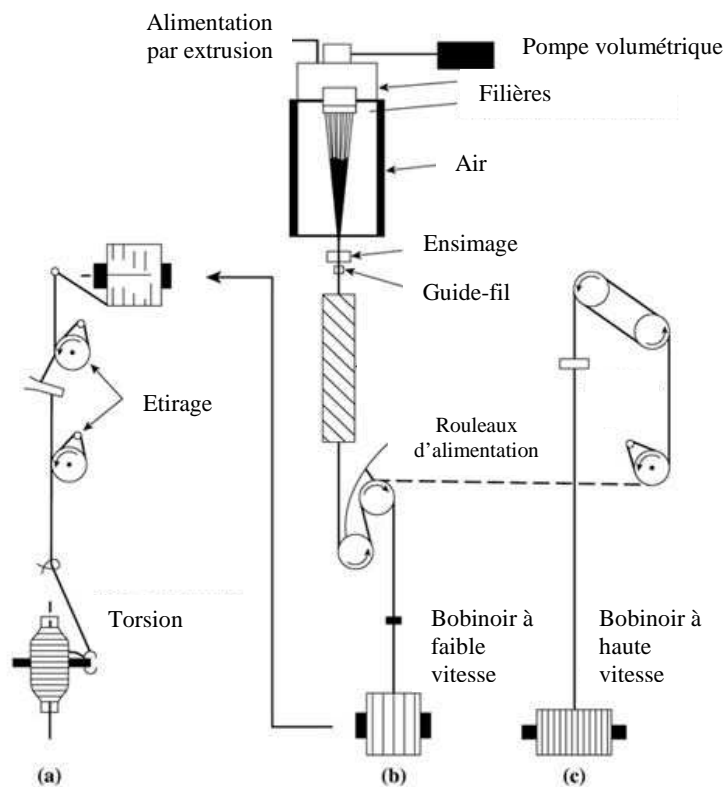


Figure A.27 Filage en voie fondue : filage (b)-étirage (a) et filage à haute vitesse (c) [88]

Dans les deux cas, le polymère est amené aux filières à l'état fondu par extrusion. Les filaments sont ensuite refroidis à l'air puis enduits d'une huile spécifique appelée ensimage avant d'être amenés sur des rouleaux d'alimentation.

Dans le procédé de filage à haute vitesse, les filaments sont collectés en sortie de filière sur des rouleaux à très haute vitesse (supérieures à 3000 m/min) (*Figure A.27 (c)*).

Le second procédé à plus faible vitesse est un procédé en deux temps : filage puis étirage. Les filaments sont dans un premier temps filés à des vitesses comprises entre 300 et 3000 m/min (*Figure A.27 (b)*). Ils subissent dans un deuxième temps une opération d'étirage et de torsion (*Figure A.27 (a)*). L'étirage est appliqué dans ce cas entre le rouleau d'alimentation et le rouleau d'étirage de vitesse supérieure.

Les filaments obtenus peuvent être classés en quatre catégories selon l'orientation des chaînes macromoléculaires. Ils sont de type **LOY** (Low Oriented Yarn) pour les filaments ne subissant pas ou peu d'étirage (vitesse de production inférieure à 1500 m/min) et de type **POY** (Partially Oriented Yarn) pour les filaments produits avec des vitesses comprises entre 1500 et 3000 m/min. A plus grande vitesse, les filaments obtenus sont de type **HOY** (High Oriented Yarn) pour des vitesses comprises entre 4000 et 6000 m/min et de type **FDY** (Fully Drawn Yarn) pour des vitesses supérieures à 6000 m/min [89]. L'huile d'ensimage appliquée en début de procédé sur les filaments a pour but de maintenir la cohésion entre les monofilaments et d'évacuer l'électricité statique créée par le frottement du polymère sur le guide-fil et les rouleaux. Cet ensimage est ensuite conservé lors de la réalisation de structures textiles pour une nouvelle fois dissiper les charges électrostatiques produites lors des procédés de transformation.

IV.1.3. L'électrospinning

Le filage par electrospinning est un procédé qui permet de produire des filaments de quelques centaines de nanomètres de diamètre. Cette technique, brevetée par Formahls [90], apparaît dans les années 1930. Le procédé utilise un champ électrique à haute tension pour produire un jet électriquement chargé d'une solution de polymère (*Figure A.28*). Les fibres hautement chargées sont envoyées vers un collecteur possédant une charge opposée. Ce récupérateur de fibres peut être une surface plane ou un rouleau rotatif. Le solvant est évaporé durant le procédé par un apport de chaleur. Le champ électrique exercé entre la source et le collecteur permet de réaliser des nanofibres dans la direction du jet de polymères.

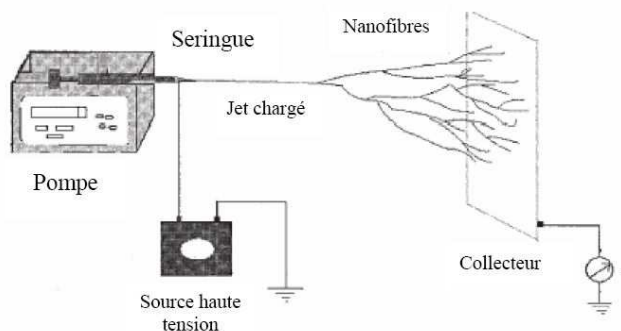


Figure A.28 Filage par electrospinning

IV.2. Filage des PC, PET et PLA

L'étude des mélanges polymère/NTC montre que l'utilisation d'une matrice polycarbonate (PC) permet une dispersion homogène des nanotubes de carbone et une amélioration des propriétés électriques et mécaniques. De plus, ce polymère est sensible aux solvants comme le THF et le toluène. L'utilisation de polymères sensibles aux solvants permet d'élaborer des capteurs chimiques à base de CPC. Le polyéthylène téréphtalate (PET) est quant à lui l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie textile. L'utilisation d'une matrice polymère filable permettrait d'élaborer un capteur textile par filage en voie fondue. Ce polymère semble donc approprié pour ses capacités de filage. Pour palier l'emploi d'une fibre issue de la pétrochimie, le polylactide (PLA), polyester issu de ressources renouvelables, semble une bonne alternative. De plus, le PLA est sensible à de nombreux solvants comme l'eau et le toluène. C'est pourquoi le filage de ces trois polymères (PC, PET, PLA) est plus particulièrement étudié dans cette partie.

IV.2.1. Le polycarbonate (PC)

Du fait de sa rigidité, le polycarbonate n'est pas un polymère couramment employé dans l'industrie textile. C'est pourquoi peu d'études ont été menées dans la littérature sur le filage de ce polymère. Cependant les filages en voie solvant et voie fondue semblent être tous deux appropriés à ce polymère. En effet, Kotliar *et al.* ont breveté en 1990 la réalisation d'un fil multifilamentaire de PC [91]. Les températures d'extrusion sont indépendamment fixées à

200, 210 et 215°C. Le fil composé de huit filaments est ensuite refroidi puis amené sur un rouleau d'alimentation tournant à 450 m/min. Le passage sur un second rouleau tournant à 900 m/min permet d'appliquer un étirage.

Le PC peut également être filé en solution par voie humide ou sèche [92] en utilisant le THF (tétrahydrofurane) comme solvant. Plus récemment, des études ont été menées sur l'élaboration de nanofibres de polycarbonate par electrospinning. L'utilisation d'un mélange THF-DMF (diméthylformamide) comme solvant du PC semble améliorer la morphologie des fibres. En augmentant la proportion de THF dans ce mélange (THF:DMF, 70:30), le nombre d'enchevêtrements des chaînes macromoléculaires est augmenté [93]. L'étirage maximal applicable au polymère est ainsi augmenté, ce qui permet d'améliorer les propriétés mécaniques.

IV.2.2. Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET est l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie textile. Son filage s'effectue presque exclusivement en voie fondue. Cependant, des essais en voie solvant ont été réalisés.

IV.2.2.a. Filage en voie fondue

Le PET est transporté jusqu'aux filières par une extrudeuse chauffée entre 280°C et 300°C. Les deux procédés de filage en voie fondue (filage à haute vitesse et filage-étirage) peuvent être appliqués. Des filaments de type LOY (production entre 500 et 1500 m/min), POY (1500 à 4000 m/min), HOY (4000 à 6000 m/min) et FDY (supérieure à 6000 m/min) sont produits [94]. La sensibilité du PET à l'eau par hydrolyse nécessite le séchage du polymère avant transformation. Il s'effectue à des températures proches de 160°C [95].

IV.2.2.b. Filage en voie solvant

Par sa sensibilité à certains solvants, les filaments de PET peuvent également être produits en solution. Ito *et al.* ont breveté la réalisation de fibres de PET par filage en voie solvant par

voie humide [96]. Le solvant du PET est dans ce cas l'hexafluoroisopropanol ou un mélange hexafluoroisopropanol/dichlorométhane. Les filaments sont ensuite coagulés en sortie de filières dans un bain composé d'eau ou de mélange eau/acétone. L'étirage s'effectue par le biais de trois rouleaux de vitesses et températures variables.

IV.2.2.c. Electrospinning du PET

Des fibres de PET de 2 µm de diamètre ont également été réalisées par electrospinning [97]. Le polymère est au préalable solubilisé dans un mélange 50/50 de dichlorométhane/acide trifluoroacétique en concentration comprise entre 12 et 18 %.

IV.2.3. Le polylactide (PLA)

L'utilisation du PLA comme alternative au PET a suscité un grand nombre d'études sur le filage de ce nouveau polymère. La fibre Ingeo[®] produite par voie fondue par NatureWorks est la fibre de PLA la plus commercialisée. Les procédés de filage en solution ont également été largement étudiés.

IV.2.3.a. Filage du PLA en voie solvant

Le solvant le plus couramment utilisé pour mettre en solution le PLA est le chloroforme. La voie sèche et la voie humide peuvent être utilisées.

En voie humide, le PLA est tout d'abord solubilisé dans une solution de chloroforme puis coagulé en sortie de filière dans un bain de toluène à 110°C [98]. La concentration en polymère est comprise entre 6 et 12 % en fonction de la masse molaire du polymère. Plus la masse molaire est faible, plus la concentration doit être importante pour atteindre une viscosité optimale.

En voie sèche, le polymère peut être solubilisé dans une solution de chloroforme ou dans une solution de toluène/chloroforme [99]. Le toluène permet dans ce cas d'augmenter le nombre d'enchevêtrements entre les chaînes macromoléculaires. Un nombre important d'enchevêtrements permet d'appliquer un étirage maximal plus important des filaments. Les propriétés mécaniques des filaments sont ainsi améliorées. Le solvant est évaporé dans une chambre d'évaporation chauffée à 60°C.

IV.2.3.b. Filage en voie fondue

Les procédés de filage à haute vitesse et de filage-étirage ont été employés pour la réalisation de filaments de PLA [100,101]. Les deux avantages majeurs de ces techniques sont la non-utilisation de solvants et des vitesses de production beaucoup plus élevées. Cependant, le passage à l'état fondu du polylactide peut entraîner une dégradation du polymère. De plus, la présence d'eau durant l'extrusion peut entraîner l'hydrolyse du PLA. Le séchage du polymère est donc indispensable avant toute transformation. Les températures appliquées lors de l'extrusion doivent apporter une fluidité suffisante au polymère pour favoriser son étirage. Elles ne doivent cependant pas excéder la température de dégradation du polymère.

IV.2.3.c. Electrospinning du PLA

Le procédé d'electrospinning a été employé pour la réalisation de nanofibres de PLA [102,103]. La solubilisation du PLA dans une solution de chloroforme permet de réaliser des fibres de diamètres compris entre 500 nm et 3 µm. La solubilisation du PLA dans un mélange chloroforme/acétone permet d'optimiser le procédé et d'obtenir des fibres plus régulières d'un diamètre moyen de 600 nm.

IV.2.4. Influence du filage sur les propriétés des filaments

La vitesse de filage dans le procédé de filage à haute vitesse et l'étirage dans les autres procédés sont des paramètres influençant les propriétés thermiques, morphologiques et mécaniques des filaments. En effet, un filage à haute vitesse ou un étirage permettent une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires. Ceci conduit à un taux de cristallinité plus important et à des modules d'Young et contraintes à la rupture plus élevés. Ainsi, à une faible vitesse, les filaments de PLA sont amorphes. Ceci peut être expliqué par la cinétique de cristallisation très lente du PLA. L'analyse des thermogrammes de DSC (Calorimétrie différentielle à balayage) de filaments de PET en fonction de leur vitesse de production montre également une augmentation de la cristallinité (*Figure A.29*). Ceci se traduit par une diminution du pic de cristallisation froide avec l'augmentation de la vitesse d'étirage.

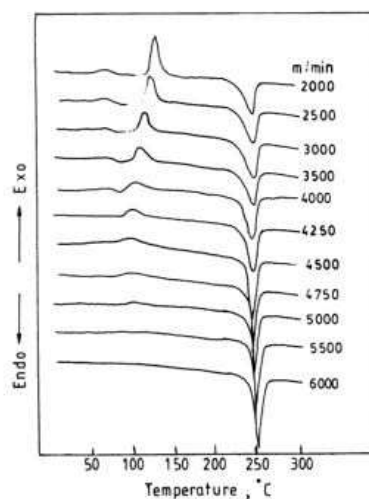


Figure A.29 Thermogrammes DSC de filaments de PET en fonction de la vitesse des rouleaux [94]

Cette augmentation de cristallinité due à une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires induit une augmentation des propriétés mécaniques. Une étude sur l'étirage de filaments issus de différents PLA montre notamment que des filaments non étirés possèdent un module d'Young entre 1,2 et 2,4 GPa. Après étirage, ils atteignent des valeurs comprises entre 3,6 et 5,4 GPa. La contrainte à la rupture passe quant à elle de valeurs comprises entre 43 et 103 MPa à 300 et 600 MPa après étirage.

Les filaments obtenus par procédé en voie solvant possèdent de meilleures propriétés mécaniques. Des filaments de PLA produits en solution par voie sèche peuvent atteindre une contrainte à la rupture de 2 GPa [99]. Les contraintes maximales obtenues en voie fondue à haute vitesse sont quant à elles proche de 0,9 GPa. Cependant, les vitesses de production des filaments en voie solvant ne peuvent excéder quelques centaines de mètres par minute contre quelques milliers de mètres par minute en voie fondue.

IV.3. Les fibres nanocomposites à base de NTC

IV.3.1. Fibres polypropylène (PP)/NTC

Dans le but d'augmenter les propriétés mécaniques du polypropylène, les nanotubes de carbone ont à plusieurs reprises été incorporés dans cette matrice polymère. Marcincin *et al.* ont élaboré un procédé de filage-étirage de ces composites [104]. Tout d'abord mélangés en

voie fondue par extrusion et récupérés sous forme de granulés, les nanocomposites sont introduits dans la machine de filage en voie fondue. Les zones de température de l'extrudeuse sont fixées à 285, 285, 280, 285 et 280°C. La filière est composée de 40 trous de 0,5 mm de diamètre. La vitesse de filage est de 360 m/min. Le titre moyen du multifilament obtenu est de 840 dTex (g/10000 m). La seconde étape d'étirage s'effectue sur une machine de laboratoire composée d'un rouleau chauffé à 120°C. Le diamètre final du multifilament étiré est de 280 dTex (étirage égal à 3). Des filaments chargés entre 0,02 et 0,3 % en masse ont été réalisés. La ténacité (cN/Tex), l'allongement à la rupture et le module d'Young ont été étudiés. Pour l'un des polypropylènes étudiés, une concentration de 0,1 % en NTC augmente de 4 % la valeur du module d'Young tandis que 0,02 % de NTC suffit à augmenter de 5 % la ténacité. Au-delà de ces concentrations, les propriétés mécaniques des filaments diminuent par la création d'un grand nombre de défauts au sein du polymère.

Pour limiter l'agglomération des particules dans le polypropylène, Kearns *et al.* ont réalisé des mélanges PP/NTC en voie solvant avant le filage en voie fondue [105]. Le solvant utilisé pour améliorer la dispersion est la décaline. Le mélange s'effectue sous ultrasons à 135°C pendant deux heures. Après évaporation du solvant, le composite est placé dans une extrudeuse à 190°C. La filière comporte un trou de 1,22 mm et permet de collecter un monofilament sur un rouleau de vitesse égale à 519 m/min (**Figure A.30**). Le filament est ensuite étiré par passage dans un four à 125°C puis enroulé sur un rouleau de vitesse variable selon l'étirage souhaité.

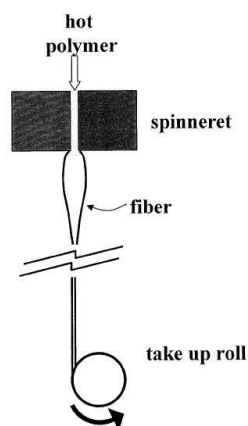


Figure A.30 Filage en voie fondue d'un monofilament PP/NTC [105]

Avec l'incorporation de 1 % en masse de NTC, le polymère passe d'une contrainte à la rupture de 709 à 1032 MPa, d'un module d'Young de 6,3 à 9,8 GPa et d'une ténacité de 7,93

à 11,5 dN/tex. Pour des taux de charges de 1,5 et 2 %, des problèmes ont été rencontrés lors du filage par l'apparition de fractures au niveau des agglomérats de nanotubes. De plus, les propriétés mécaniques des filaments obtenus sont inférieures à celles du polymère seul.

IV.3.2. Fibres polycarbonate (PC)/NTC

Le renforcement mécanique du polycarbonate par l'incorporation de nanotubes de carbone a également été étudié. Fornes *et al.* [106] ont ainsi réalisé des monofilaments chargés à 1,3 et 5 % en masse de NTC. Les mélanges sont réalisés par un passage dans une extrudeuse bi-vis à 285°C à 100 rpm. Les granulés sont ensuite insérés dans une machine de filage de laboratoire pouvant produire une faible quantité de filament ($< 3 \text{ cm}^3$) de diamètre proche de 380 μm . La fibre est ensuite étirée à une vitesse de 25 m/min pour posséder un diamètre final de 60 μm . Les caractéristiques du mélange contenant 5 % de NTC ne permet pas d'appliquer un étirage aussi important. Le diamètre minimal atteint dans ce cas est de 90 μm . Le module d'Young et la contrainte à la rupture sont progressivement augmentés avec l'accroissement du taux de charges dans les filaments tandis que l'allongement à la rupture diminue. Avec un taux de NTC de 5 %, le module passe de 1,82 à 3,12 GPa, la contrainte de 43 à 64 MPa et l'allongement de 140 à 47 %. Cette augmentation des propriétés mécaniques du PC avec des taux de charges importants peut s'expliquer par une bonne dispersion des nanotubes au sein du polymère et une orientation préférentielle des nanotubes dans le sens de l'étirage.

Pötschke *et al.* ont étudié plus particulièrement l'influence de l'étirage durant le procédé de filage sur l'alignement des nanotubes [107]. Un mélange maître contenant 15 % en masse de nanotubes est dans un premier temps réalisé par extrusion. Une dilution de ce mélange dans les mêmes conditions d'extrusion permet d'obtenir un composite PC/2 % NTC sous forme de granulés. Ce mélange est ensuite filé à l'aide d'un piston chauffé à 280°C au travers d'une filière (**Figure A.31**). Le filament obtenu est ensuite étiré sur un rouleau dont la vitesse varie entre 50 et 800 m/min.

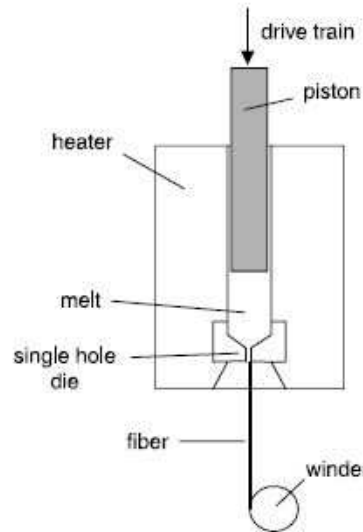


Figure A.31 Filage en voie fondue d'un monofilament PC/2 % NTC [107]

L'analyse en microscopie électronique à transmission (MET) des fibres étirées montre l'alignement et l'orientation des nanotubes dans l'axe de la fibre (**Figure A.32**). De plus, l'étude des propriétés électriques des filaments montre que l'étirage diminue la conductivité électrique. En effet, après filage et étirage, les composites possèdent une résistance beaucoup plus élevée. L'orientation et l'alignement des nanotubes diminuent le nombre de chemins conducteurs en augmentant la distance entre les particules. Une quantité plus importante de charges doit être ajoutée aux filaments pour maintenir leurs propriétés électriques.

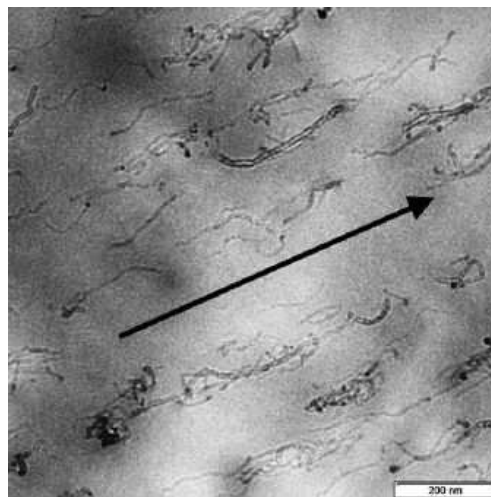


Figure A.32 Analyse MET d'un filament PC/2 % NTC étiré à 400 m/min [107]

IV.3.3. Fibres polyéthylène téréphtalate (PET)/NTC

Dans le but de réaliser des fibres à propriétés antistatiques, Li *et al.* ont mis en œuvre des filaments PET/NTC [108]. Un mélange PET/4 % NTC est tout d'abord réalisé par extrusion à 260°C à une vitesse de 50 rpm. Une fibre composite composée du mélange conducteur PET/4 % NTC et d'une résine PET en proportion 1,5:8,5 est réalisée par un procédé multi-couches en sandwich ABA. La température de filage est fixée à 285°C, la vitesse de filage est comprise entre 1000 et 1800 m/min et l'étirage est fixé à 500 m/min. Le tissu est ensuite obtenu à l'aide de cette fibre composite et d'une fibre de PET en proportion 1:3. Le tissu possède des propriétés antistatiques permettant de dissiper les charges électriques.

Un autre procédé permettant d'améliorer les propriétés électriques de fibres de PET consiste à appliquer en surface une coloration à base de nanotubes de carbone [109]. 300 g de NTC sont introduits dans 10 l d'une solution aqueuse contenant des tensioactifs. Cette suspension de nanotubes est ensuite placée dans un bain de coloration thermostaté à 40°C et sous vibration d'une fréquence de 200 Hz. Les filaments de PET sont dans un premier temps amenés à l'intérieur du bain puis placés dans un four afin de sécher et fixer les colorants à base de nanotubes. Ces nouvelles fibres conductrices peuvent alors être introduites dans une structure textile.

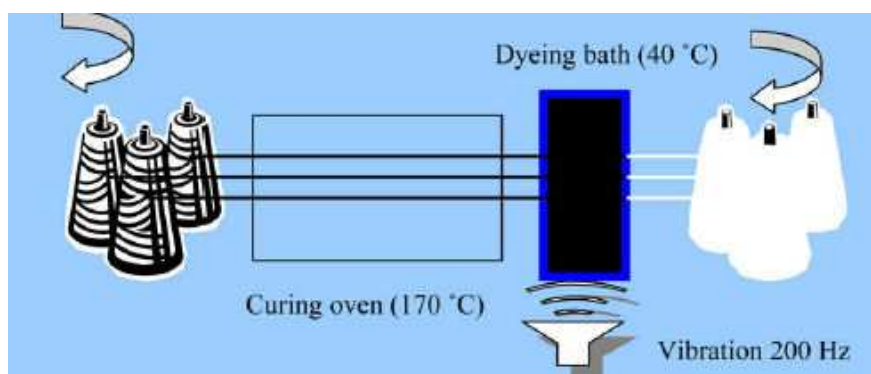


Figure A.33 Coloration des fibres de PET par des nanotubes de carbone [109]

IV.3.4. Autres fibres polymères/NTC

L'alignement des nanotubes de carbone dans une matrice PMMA après filage-étirage a également été étudié [110]. Cet alignement permet d'augmenter les propriétés mécaniques des filaments contenant 1 % de NTC.

Le procédé d'electrospinning permet d'obtenir des nanofibres composites. Ainsi Bazbouz *et al.* ont obtenu des fibres de polyamide-6 (PA6) contenant de 1 à 4 % de NTC d'un diamètre variant de 5 à 10 μm [111]. Le polymère est tout d'abord solubilisé à 20 % dans une solution d'acide formique sous ultrasons. Les nanotubes sont ensuite ajoutés toujours sous agitation et en concentration variable selon le taux final de charges désiré. Cette solution est ensuite transformée en fibres par electrospinning avec un débit de 0,2 ml/h et une tension de 15 kV.

IV.3.5. Discussion

La dispersion des nanotubes de carbone au sein du polymère est un paramètre limitant du filage des nanocomposites. En effet, une trop importante agglomération des charges crée des zones mécaniquement fragiles pouvant induire des fractures lors du procédé de filage. L'appauvrissement des propriétés mécaniques du polymère chargé peut également être un frein dans l'élaboration future des structures textiles.

Les fibres nanocomposites sont majoritairement élaborées par un procédé de filage en voie fondue. Le mélange polymère/NTC effectué au préalable par extrusion oriente partiellement les nanotubes de carbone dans l'axe du jonc résultant [112]. Il est possible que le filage mais surtout l'étirage des granules orientent de manière significative les NTC dans l'axe de la fibre. Ceci implique une augmentation des propriétés mécaniques mais également une diminution des propriétés électriques. Il est donc probable que lors de nos essais, le passage des granules au filament diminue la conductivité électrique du composite. Afin de préserver la conductivité des mélanges sous forme de filaments, une quantité plus importante de charges devra sans doute être introduite. Cependant une grande quantité de NTC engendre la création de défauts, augmente la viscosité du polymère et diminue la capacité d'étirage de celui-ci. Des études récentes ont été menées au sein de notre laboratoire sur l'élaboration de filaments de PLA contenant 4 % en masse d'argile [113]. L'introduction d'un plastifiant du PLA a permis de

diminuer la transition vitreuse du mélange, de diminuer sa viscosité et d'augmenter sa capacité d'étirage. L'ajout d'un additif comme un plastifiant peut donc faciliter le filage des polymères hautement chargés.

V. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les capteurs actuellement utilisés dans l'industrie textile sont dans la plupart des cas des capteurs électroniques intégrés dans un vêtement ou autre structure. L'élaboration de capteurs dits « souples » en matière textile permettrait de créer une étoffe « intelligente ».

Dans le but de réaliser un textile multifonctionnel à base de composites polymères conducteurs (CPC), les différentes charges conductrices ont été étudiées. Dans l'élaboration des CPC, la charge la plus communément employée est le noir de carbone. Cependant, cette étude bibliographique montre que l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme alternative permet de diminuer la quantité de charges pour les mêmes propriétés de conductivité électrique. Cette faible quantité de charges permet de réaliser des fibres nanocomposites en diminuant les risques de défauts liés à l'agglomération des charges.

Les mélanges polymère/nanotubes de carbone ont largement été étudiés dans la littérature. En effet, les remarquables propriétés morphologiques, électriques, thermiques et mécaniques des nanotubes de carbone procurent un grand intérêt à leur utilisation. La dispersion des NTC dans une matrice polymère reste cependant une contrainte majeure dans le comportement mécanique et électrique des composites. En effet, une dispersion homogène des charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques tandis qu'elle diminue les propriétés électriques par réduction du nombre de connexion entre les particules. La formation de ce réseau conducteur permet de rendre une matrice polymère conductrice d'électricité. La quantité minimale permettant la conductivité est appelée seuil de percolation. Autour de ce seuil de percolation, les paramètres modifiant les propriétés physiques et/ou chimiques du polymère peuvent perturber le réseau électronique. Ainsi, les contraintes extérieures comme la température, la présence de produits chimiques ou un allongement mécanique peuvent modifier la conductivité électrique des mélanges. En effet, la dilatation, le gonflement ou un allongement du polymère augmentent la distance inter-particules et diminuent ainsi la conductivité. C'est pourquoi les CPC peuvent être utilisés en tant que capteurs. Dans le cas

particulier des capteurs de solvants liquides et gazeux, cette étude montre que la sensibilité du composite dépend de l'affinité du polymère pour le solvant mais également de l'adsorption de celui-ci par les nanotubes. Le gonflement du polymère par le solvant permet d'augmenter la distance entre les charges tandis que l'adsorption du composé chimique par les nanotubes perturbe leur réseau électronique en diminuant ou augmentant leur conductivité selon leur type (n ou p).

Le choix de la matrice polymère pour la réalisation de capteurs chimiques a donc été motivé par la sensibilité du polymère aux solvants et la filabilité de celui-ci. L'utilisation du polycarbonate (PC) permet de disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. De plus ce polymère possède une bonne sensibilité aux solvants comme le tétrahydrofurane (THF) et le toluène. Des études ont également montré la possibilité de filer en voie fondue des mélanges PC/NTC. Le polyéthylène téréphtalate (PET) est quant à lui l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie textile. Des études ont également montré sa filabilité en présence de nanotubes. Et enfin l'utilisation d'un polymère issu de ressources renouvelables comme le polylactide (PLA) permet d'apporter une alternative à l'emploi du PET. De plus, le PLA est sensible à différents solvants comme le toluène, le chloroforme et le méthanol. Le choix de ces polymères est également motivé par leur transformation possible en voie fondue. En effet l'extrusion et le filage en voie fondue sont des techniques largement utilisées en milieu industriel, ce qui peut favoriser par la suite l'industrialisation du procédé par les partenaires du projet.

De ce fait, l'étude expérimentale portera sur l'élaboration des nanocomposites PC, PET et PLA chargés en nanotubes de carbone. Le filage en voie fondue permettra de transformer ces nanocomposites en filaments pour tester leur sensibilité aux différents solvants. Toute la difficulté de cette étude sera d'obtenir des multifilaments conducteurs par filage-étirage en voie fondue, l'étape d'étirage nécessitant une proportion plus importante de charges ce qui diminue la filabilité des mélanges.

Références bibliographiques

- [1] H.O. Pierson, "Properties, processings and applications," in *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes* (New Jersey, U.S.A.: Noyes Publication, 1993)
- [2] F.Carmona, in *La conductivité électrique des polymères chargés avec des particules de carbone* (France: Annales de Chimie, Vol. 13, 1988), 395-443.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R F Curl, R. E. Smalley , *Nature*, 1985, 318, 162-163.
- [4] S. Iijima, *Nature*, 1991, 354, 56-58.
- [5] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell, *Accounts of Chemical Research*, 2002, 35, 1008-1017.
- [6] <http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm> , consulté le 16 avril 2009.
- [7] D. Qian, G.J. Wagne, W.K. Liu, M.F. Yu, R.S. Ruoff, *Applied Mechanics Reviews*, 2002, 55, 495-533.
- [8] J.B. Bai, A. Allaoui, *Composites: Part A*, 2003, 34, 689-694.
- [9] M.S.A. Rahaman, A.F. Ismail, A.Mustafa, *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92, 1421-1432.
- [10] W. Brandl, G. Marginean, V. Chirila, W. Warschewski, *Carbon*, 2004, 42, 5-9.
- [11] W.M. Hess, C.R. Herd, "Chapter 3-Microstructure, morphology and general physical properties," in *Carbon Black* J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, (New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1993), 89-174.
- [12] J. Paris, J.R. Costes, in "Method for treating a nuclear graphite contaminated" (Brevet N° EP1453607 , 2004)
- [13] M. Panapoy, A. Dankeaw, B. Ksapabutr, *Thammasat International Journal of Science and Technology*, 2008, 13, 11-17.
- [14] G. Sui, S. Jana, W.H. Zhong, M.A. Fuqua, C.A. Ulven, *Acta Materialia*, 2008. 56, 2381-2388.
- [15] J.P. Tessonier, D. Rosenthal, T. W. Hansen, C. Hess, M. E. Schuster, R. Blume, F. Girgsdies, N. Pfänder, O. Timpe, D. S. Su, R Schlögl, *Carbon*, 2009, doi: 10.1016/j.carbon.2009.02.032.

- [16] E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, P. Pötschke, *Carbon*, 2004, 42, 1153-1158.
- [17] W. Thongruang, R.J. Spontak, C.M. Balik, *Polymer*, 2002, 43, 2279-2286.
- [18] R. Haggemueller, F. Du, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Polymer*, 2006,, 1-8.
- [19] M.D. Frogley, D. Ravich, H.D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 2003, 63, 1647-1654.
- [20] B.P. Grady, F. Pompeo, R.L. Shambaugh, D.E. Resasco, *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106, 5852-5858.
- [21] J. Foster, S. Singamaneni, R. Kattumenu, V. Bliznyuk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287, 167-172.
- [22] V. Skákalová, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth, *Synthetic Metals*, 2005, 152, 349-352.
- [23] . Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, *Science*, 1996, 273, 483-487.
- [24] J. Chen, M.A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A.M. Rao, P.C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, 1998, 282, 95.
- [25] S. Niyogi, M.A. Hamon, P. Bhwmik, B. Zhao, S.M. Rozenzhak, J. Chen, M.E. Itkis, M.S. Meier, R.C. Haddon, *Journal of the American Chemical Society*, 2001, 123, 733.
- [26] T. Fukushima, A. Kosaka, Y. Ishimura, T. Yamamoto, T. Aida, *Science*, 2003, 300, 2072-2074.
- [27] H. Zeng, C. Gao, Y. Wang, P.C.P. Watts, H. Kong, X. Cui, D. Yan, *Polymer*, 2006, 47, 113-122.
- [28] S.J. Oh, H.J. Lee, D.K. Keum, S.W. Lee, D.H. Wang, S.Y. Park, L.S. Tan, J.B. Back, *Polymer*, 2006, 47, 1132-1140.
- [29] J.M. Funt, W.L. Sifleet, M. Tommé, "Chapter 12-Carbon black in plastics," in *Carbon Black* J.B. Donnet, R.C. Bansal, M.J. Wang, (New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, Inc., 1993), 389-408.
- [30] Q. Zhang, S. Rastogi, D. Chen, D. Lippits, P.J. Lemstra, *Carbon*, 2006, 44, 778-785.
- [31] P. Pötschke ; T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 3247-3255.
- [32] S.M. Yuen, C.C.M. Ma, C.L. Chiang, J.A. Chang, S.W. Huang, S.C. Chen, C.Y. Chuang, C.C. Yang, M.H. Wei, *Composites Part A*, 2007, 38, 2527-2535.

- [33] S. Ghose, D.C. Working, J.W. Connell, J.G. Smith, JR, K.A. Watson, D.M. Delozier, Y.P. Sun, Y. Lin, *High Performance Polymers*, 2006, 18.
- [34] J.Y. Kim, H.S. Park, S.H. Kim, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1450-1457.
- [35] T.X. Liu, I.Y. Phang, L Shen, S.Y. Chow, W.D. Zhang, *Macromolecules*, 2004, 37, 7214.
- [36] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, I. Zarudi, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 177–182.
- [37] T. Kashiwagi, E. Grulke, J. Hilding, R. Harris, W. Awad, J. Douglas, *Macromolecular Rapid Communication*, 2002, 23, 761-765.
- [38] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 1061-1070.
- [39] C.D. Canestraro, M.C. Schnitzler, A.J.G. Zarbin, M.G.E. da Luz, L.S. Roman, *Applied Surface Science*, 2006, 252, 5575-5578.
- [40] B. François, "Propriétés électriques des polymères et applications," in *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaire* vol. 9 (GFP).
- [41] D.C. Giancoli, L.A. Hamel, J.M.L. Ouellet, P.E. Ouellette, « Chapitre 12- Les molécules et les solides » in *Physique générale: Ondes, optique et physique moderne* (De Boeck Université, 1993), 316-351.
- [42] K. Miyasaka, K. Watanabe, E. Jojima, H. Aida, M. Sumita, K. Ishikawa, *Journal of Materials Science (Historical Archive)*, 1982, 17, 1610-1616.
- [43] S. Kirkpatrick, *Reviews of Modern Physics*, 1973, 45, 574-588.
- [44] R. Zallen, *In the Physics of Amorphous Solids* (Wiley, New York, 1983), 135.
- [45] R. Haggemueller, F. Du, J.E. Fischer, K.I. Wiley, *Polymer*, 2006, 47, 2381-2388.
- [46] J.F. Feller, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 91, 2151-2157.
- [47] C. Zhang, P.Wang, C.A. Ma, G. Wu, M. Sumita, *Polymer*, 2006, 47, 466-473.
- [48] X.L. Xie, X.P. Zhou, J. Tang, H.C. Hu, H.B. Wu, J.W. Zhang, *China Synthetic Rubber Industry*, 2002, 25, 46.
- [49] O.K. Park, T. Jeevananda, N.H. Kim, S.I. Kim, J.H. Lee, *Scripta Materialia*, 2009, 60, 551-554.
- [50] A.Eitan, F.T. Fischer, R. Andrews, L.C. Brinson, L.S. Schadler, *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 1162-1173.

- [51] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 3247-3255.
- [52] B.K. Satapathy, R. Weidisch, P. Pötschke, A. Janke, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 867-879.
- [53] Y.T. Sung, C.K. Kum, H.S. Lee, N.S. Byon, H.G. Yoon, W.N. Kim, *Polymer*, 2005, 46, 5656-5661.
- [54] M. Abdel-Goad, P.Pötschke, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2005, 128, 2-6.
- [55] F. Bueche, *Journal of Applied Physics*, 1972, 43, 4837-4838.
- [56] E.P. Mamunya, V.V. Davidenko, E.V. Lebedev, *Composite Interfaces*, 1997, 4, 169-176.
- [57] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R.E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73, 2187-2203.
- [58] A. Malliaris, D.T. Turner, *Journal of Applied Physics*, 1971, 42, 614-618.
- [59] B. Zhang, R.W. Fu, M.Q. Zhang, X.M. Dong, P.L. Lan, J.S. Qiu, *Sensors and Actuators B*, 2005, 109 323-328.
- [60] Q.Li, Siddaramaiah, N.H. Kim, G.H. Yoo, J.H. Lee, *Composites Part B*, 2009, 40, 218-224.
- [61] M. Knite, V. Tupureina, A. Fuith, J. Zavickis, V. Teteris, *Materials Science and Engineering C*, 2007, 27, 1125-1128.
- [62] J.F. Feller, Y. Grohens, *Sensors and Actuators B*, 2004, 97, 231-242.
- [63] M. Voet, W. Reinhardt, W. Ecke, J. Jones, *17th International Conference on Optical Fibre Sensors*, 214-217, mai 2005.
- [64]http://www.verhaert.com/cms/images/stories/pdf_in_text/verhaert_mamagoose.pdf, consulté le 1^{er} avril 2009.
- [65] <http://nanopublic.blogspot.com/2006/05/sensatex-smartshirt-goes-beta.html>, consulté le 1^{er} avril 2009.
- [66] <http://www.tactex.com/kinotex.php>, consulté le 1^{er} avril 2009.
- [67] <http://www.biotex-eu.com/>, consulté le 1^{er} avril 2009.
- [68] <http://www.proetex.org/>, consulté le 1^{er} avril 2009.
- [69] U. Lange, N.V. Roznyatovskaya, V.M. Mirsky, *Analytica Chimica Acta*, 2008, 614, 1-26.
- [70] D. Xie, Y. Jiang, W. Pan, D. Li, Z. Wu, Y. Li, *Sensors and Actuators B*, 2002, 81, 158.
- [71] X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay, *Sensors and Actuators B*, 2007, 123, 107.

- [72] B. Li, S. Santhanam, L. Schultz, M. Jeffries-EL, M.C. Iovu, G. Sauvé, J. Cooper, R. Zhang, J.C. Revelli, A.G. Kusne, J.L. Snyder, T. Kowalewski, L.E. Weiss, R.D. McCullough, G.K. Fedder, D.N. Lambeth, *Sensors and Actuators B*, 2007, 123, 651-660.
- [73] G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, M.J. Yang, M. Zhen, X.W. Zhan, A. D'Aprano, *Solid State Ionics*, 1997, 100, 217-224.
- [74] A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben, *Nature*, 1997, 386, 377-379.
- [75] Q.H. Yang, P.X. Hou, S. Bai, M.Z. Wang, H.M. Cheng, *Chemical Physics Letters*, 2001, 345, 18-24.
- [76] J. Kong, N.R. Franklin, C. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, 2000, 28, 622-625.
- [77] O.K. Varghese, P.D. Kichambre, D. Gong, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, *Sensors and Actuators B*, 2001, 81, 32-41.
- [78] L. Valentini, C. Cantalini, I. Armentano, J.M. Kenny, L. Lozzi, S. Santucci, *Diamond and Related Materials*, 2004, 13, 1301-1305.
- [79] Y. Li, H. Wang, Y. Chen, M. Yang, *Sensors and Actuators B*, 2008, 132, 155-158.
- [80] M. Penza, R. Rossi, M. Alvisi, G. Cassano, M.A. Signore, E. Serra, R. Giorgi, *Sensors and Actuators B*, 2008, 135, 289-297.
- [81] H.C. Wang, Y. Li, M.J. Yang, *Sensors and Actuators B*, 2007, 124, 360-367.
- [82] P. Qi, O. Vermesh, M. Crecu, A. Javey, Q. Wang, H. Dai, S. Peng, K.J. Cho, *Nano Letters*, 2003, 3, 347-351.
- [83] L. Niu, Y. Luo, Z. Li, *Sensors and Actuators B*, 2007, 126, 361-367.
- [84] B. Zhang, R.W. Fu, M.Q. Zhang, X.M. Dong, P.L. Lan, J.S. Qiu, *Sensors and Actuators B*, 2005, 109, 323-328.
- [85] M.J. Yang, H.M. Sun, G. Casalbore-Miceli, A. Martelli, G. Ridolfi, *Synthetic Metals*, 1996, 81, 65-69.
- [86] P.G. Su, C.S. Wang, *Sensors and Actuators B*, 2007, 124, 303-308.
- [87] C.P.L. Rubinger, C.R. Martins, M.A. De Paoli, R.M. Rubinger, 2007, 42-49, 42-49.
- [88] H.F. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science & Engineering," in *Encyclopedia of polymer science and technology, part 1, volumes 1-4* (3^{ me}  dition, vol. 3, 2003)
- [89] M. Lewin, E.M. Pearce, in *Handbook of Fiber Chemistry* (Marcel Dekker, 2^{ me}  dition, 1998)

- [90] A. Formahls, Brevet US 1,975,504, 1934.
- [91] A.M. Kotliar, W.J. Boyle, Jr, R.T. Tang, F. Marez, K.M. Patel, T.H. Chiu, in *Polycarbonate random copolymer-based fiber compositions and method of melt-spinning same and device* (Brevet US 4891263, 1990)
- [92] H.J. Koslowski, *Dictionary of Man-Made Fibers* (International Business Press Publishers, 1^{ère} édition, 1998)
- [93] J. Shawon, C. Sung, *Journal of Materials Science*, 2004, 39, 4605-4613.
- [94] V.B. Gupta, V.K. Kothari, *Manufactured Fibre Technology* (Chapman and Hall, 1997).
- [95] U.K. Thiele, *Textile Technology International*, 2002, 37-41.
- [96] M. Ito, M.Y. Tang, S.L. Kim, *Solution Spinning Process* (Brevet US 4968471, 1990)
- [97] S.B. Warner, A. Buer, S.C. Ugbolue, G.C. Rutledge, M.Y. Shin, A Fundamental Investigation of the Formation and Properties of Electrospun Fibers, <http://www.p2pays.org/ref/08/07157.pdf>, consulté le 13 avril 2009.
- [98] B. Eling, S. Gogolewski, A.J. Pennings, *Polymer*, 1982, 23, 1587-1593.
- [99] J.W. Leenslag, A.J. Pennings, *Polymer*, 1987, 28, 1695-1702.
- [100] G. Schmack, B. Tändler, R. Vogel, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H.G. Fritz, *Journal of Applied Polymer Journal*, 1999, 73, 2785-2797.
- [101] G. Schmack, D. Jehnichen, R. Vogel, B. Tändler, R. Beyreuther, S. Jacobsen, H.G. Fritz, *Journal of Biotechnology*, 2001, 86, 151-160.
- [102] K. Kim, M. Yu, X. Zong, J. Chiu, D. Fang, Y.S. Seo, B.S. Hsiao, B. Chu, M. Hadjiargyrou, *Biomaterials*, 2003, 24, 4977-4985.
- [103] Z. Ju, H. Hou, A. Schaper, J.H. Wendorff, A. Greiner, *e-polymers*, 2003, 9.
- [104] A. Marcincin, M. Hricova, K. Marcincin, J. Legén, A. Ujhelyiova, D. Bonduel, M. Claes, *Conférence Lille3000 Futurotextiles Proceedings*, 2006, Lille, 135-146.
- [105] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2079-2084.
- [106] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, 47, 1704-1714.
- [107] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen, *Polymer*, 2005, 46, 10355-10363.
- [108] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang, *Composites Science and Technology*, 2006, 66, 1022-1029.
- [109] B. Fugetsu, E. Akida, M. Hachiya, M. Endo, *Carbon*, 2009, 47, 527-544.

- [110] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemical Physics Letters*, 2000, 330, 219-225.
- [111] M.B. Bazbouz, G.K.Stylios, *European Polymer Journal*, 2008, 44, 1-12.
- [112] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H.D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 1105-1112.
- [113] S. SolarSKI, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 5105-5117.

B. Etude des nanocomposites

polymère/NTC en sortie d'extrudeuse

I. Préparation des mélanges

I.1. Les matières premières

I.1.1. Les charges

La charge conductrice employée tout au long de cette étude est le nanotube de carbone (NTC). Cependant pour justifier son utilisation dans nos nanocomposites, une étude préliminaire sur les mélanges à base de polycarbonate (PC) contenant du noir de carbone (NC) avec différents taux de charges, a été réalisée. La comparaison des propriétés électriques des mélanges PC/NTC et PC/NC nous permettra d'identifier la charge la plus appropriée pour l'obtention de fibres nanocomposites conductrices.

I.1.1.a. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone employés dans cette étude sont des nanotubes multi-parois de référence NanocylTM NC7000 du producteur belge Nanocyl. Ces nanotubes sont produits par un procédé CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) étudié dans le *Chapitre A*. Cette technique de mise en œuvre des nanotubes conduit à un taux d'impureté plus ou moins important des NTC (résidus de catalyseurs). La *Figure B-1* et le *Tableau B-1* représentent respectivement l'image par microscopie électronique en transmission (MET) et les principales caractéristiques des nanotubes. Notre choix s'est porté sur l'emploi de nanotubes utilisés à l'échelle industrielle (grande quantité de production et pureté plus faible) afin d'en diminuer le coût.

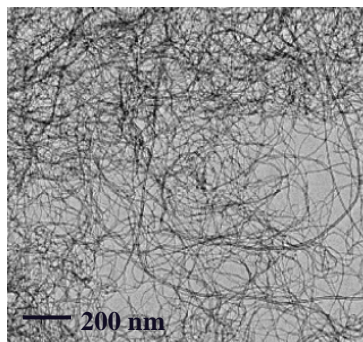


Figure B-1 Image MET des nanotubes de carbone NanocylTM NC7000 [1]

Diamètre moyen	9,5 nm
Longueur moyenne	1,5 μm
Résidus catalytiques	10%
Surface spécifique	250-300 m^2/g

Tableau B-1 Principales caractéristiques des nanotubes de carbone NanocylTM NC7000 [1]

1.1.1.b. Le noir de carbone

Le noir de carbone employé dans l'étude préliminaire est l'ENSACO 205 G du fournisseur Timcal. Les principales caractéristiques de ces particules sont représentées dans le **Tableau B-2**.

Diamètre moyen	40 nm
Surface spécifique	65 m^2/g

Tableau B-2 Principales caractéristiques du noir de carbone ENSACO 250G [2]

Les particules de noir de carbone possèdent un diamètre nanométrique mais leur surface spécifique est 4 fois moins importante que celle des NTC. De plus ces particules coalescent lors de leur synthèse pour former des agrégats. Ces agrégats se lient par des liaisons électriques fortes pour former des agglomérats à échelle microscopique [3].

I.1.2. Les polymères

1.1.2.a. Le polycarbonate

Le polycarbonate amorphe employé est un polycarbonate de bisphénol A (**Figure B-2**) de référence PC Lexan 141R du producteur General Electric (GE). Ce polymère est obtenu par polycondensation du bisphénol A et d'un carbonate. Les principales propriétés et utilisations du polycarbonate sont :

- Une grande transparence (verre optique, boîtiers de CD, phare automobile, lentilles de caméra thermique...etc.)

- De bonnes propriétés mécaniques (casque moto, boucliers de policier...etc.)
- Une bonne stabilité thermique (produits anti-feu...etc.)

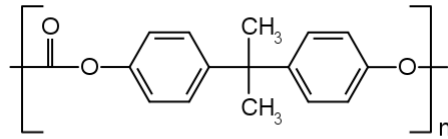


Figure B-2 Formule chimique du polycarbonate de bisphénol A

Cependant le PC reste très sensible aux produits chimiques et particulièrement à l'hydrolyse. Il pourra donc être utilisé en tant que capteur chimique.

1.1.2.b. Le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (**Figure B-3**) semi-cristallin employé dans cette étude est le PET de référence RT52 du fournisseur Performance Fibers. Il est synthétisé par polycondensation de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol et fait partie de la famille des polyesters. L'une de ses applications la plus courante est la composition des bouteilles plastiques.

Ce polymère est également utilisé dans l'industrie textile pour produire des multifilaments par filage en voie fondue. Selon les propriétés des filaments obtenus, ils peuvent être utilisés dans l'industrie automobile, le géotextile, le nautique, le domaine des renforts, en tant que fil technique ou fil de couture [4].

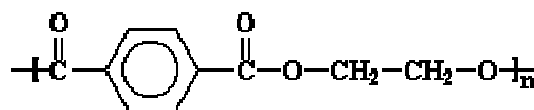


Figure B-3 Formule chimique du polyéthylène téréphtalate

Ce polymère est également très sensible à l'hydrolyse.

1.1.2.c. Le polylactide

Le polylactide employé est le PLA NatureWorks® 6201D du fournisseur NatureWorks. Ce polymère a pour particularité de ne pas être issu des dérivés du pétrole.

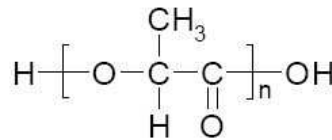


Figure B-4 Formule chimique du polylactide

Il est obtenu par polycondensation de l'acide lactique (**Figure B-5**) ou par polymérisation par ouverture de cycle du lactide (dimère cyclique de l'acide lactique) (**Figure B-6**). Deux isomères de l'acide lactique (L-lactique ou D-lactique) et trois énantiomères du lactide (L,L-lactide, D,D-lactide et D,L-lactide ou meso-lactide) peuvent être synthétisés. Le polymère résultant possède également les deux isomères. Le PLA de notre étude possède 1,3 % d'unités D-lactide. Il est revendiqué biodégradable, semi-cristallin et appartient à la famille des polyesters.

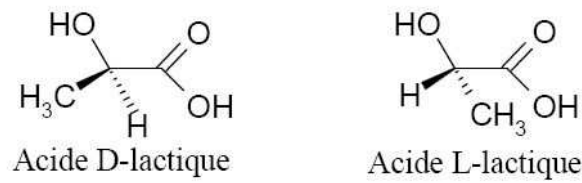


Figure B-5 Molécules d'acide lactique



Figure B-6 Enantiomères du lactide

Ce polymère issu de ressources renouvelables est utilisé comme alternative au polyester dans les emballages plastiques pour aliments, les films de protection des écrans, la vaisselle jetable, les cartes de fidélité et les fibres textiles. Dans ce dernier cas la fibre IngeoTM de NatureWorks connaît un grand succès [5].

I.2. Mélange en voie fondue

I.2.1. Obtention par extrusion d'un monofilament chargé en NTC ou NC

La dispersion des nanotubes de carbone et du noir de carbone dans la matrice polymère est effectuée en voie fondue par extrusion, procédé de mélange le plus couramment employé en industrie. Les nanocomposites sont réalisés à l'aide de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake (*Figure B-7*).



Figure B-7 Extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake

Le procédé d'extrusion est présenté *Figure B-8*. L'extrudeuse comporte 4 zones d'alimentation, une principale (Feed Port) et 3 secondaires (Port 1 à 3). Les mélanges polymère/charges sous forme de granulés et poudre sont introduits par l'alimentation principale. Les vis d'extrusion possèdent une longueur de 400 mm et un diamètre de 16 mm, ce qui leur confère un rapport L/D (longueur/diamètre) de 25. L'extrudeuse est équipée de 5 zones de température fixées de manière indépendante. Les températures appliquées dépendent de la nature du polymère et de sa viscosité. Après avoir fixé les différentes températures et la vitesse de rotation des vis (maximum de 400 trs/min), les mélanges sont introduits pour être transportés, cisailés et compressés jusqu'à une tête de filière composée d'un trou de 2 mm de diamètre. Le jonc ou « monofilament » résultant est ensuite transporté sous air par un tapis roulant. Le monofilament est utilisé directement pour l'étude des propriétés électriques des composites ou bien coupé en granulés à l'aide d'un granulateur pour l'élaboration future de plaques et de fils multifilamentaires.

Afin d'optimiser la dispersion des NTC au sein de chaque polymère, un mélange maître ou « masterbatch » contenant 15 % en masse de nanotubes est dans un premier temps réalisé [6].

Ce mélange est ensuite dilué lors d'une seconde étape d'extrusion pour obtenir des nanocomposites chargés à 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 % en masse de nanotubes. La vitesse de rotation des vis est fixée à 100 trs/min lors des deux étapes. Dans la dénomination des échantillons, la lettre **N** fera référence à la proportion en masse de **NTC** dans le mélange. Par exemple, la référence **PLA-N0,5** représente le nanocomposite **PLA / 0,5 % NTC**.

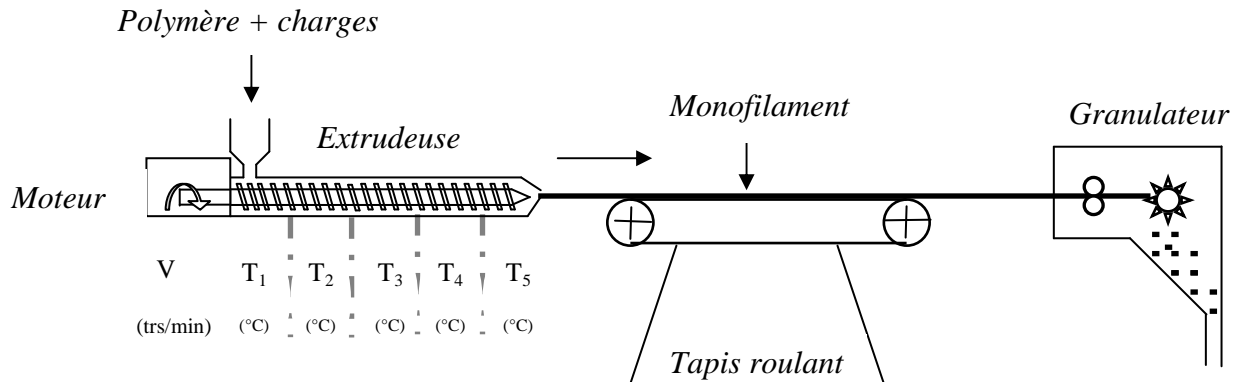


Figure B-8 Procédé d'extrusion, transport du monofilament et récupération des composites en granulés

Les températures appliquées lors du procédé d'extrusion sont présentées dans le **Tableau B-3** en fonction de la matrice polymère utilisée et des différentes zones de température. La viscosité du masterbatch étant très importante, les températures appliquées lors de la 1^{ère} extrusion sont supérieures à celles appliquées lors de la 2^{nde} extrusion où le polymère est faiblement chargé.

		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
Masterbatch (1 ^{ère} extrusion)	PC	200	230	230	250	270
	PET	220	265	270	275	285
	PLA	140	180	190	200	210
Nanocomposite final (2 ^{nde} extrusion)	PC	170	190	230	250	270
	PET	200	260	265	265	270
	PLA	140	170	175	180	190

Tableau B-3 Températures appliquées dans les cinq zones d'extrusion lors de l'élaboration des mélanges à base de NTC en fonction de la matrice polymère (1^{ère} et 2^{nde} extrusion)

A titre de comparaison, les polymères non chargés ont également subi une étape d'extrusion correspondant à la 2nde étape d'extrusion lors de l'élaboration des mélanges.

Dans le cas particulier du mélange polycarbonate/noir de carbone pour l'étude préliminaire des propriétés électriques, le taux de charges est fixé à 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30 % en masse. Les taux de charges étant plus importants que dans le cas des NTC, aucun masterbatch ne sera réalisé au préalable. Une seule étape extrusion permettra l'obtention des monofilaments. Les températures appliquées sont identiques à celles employées lors de la 2nde étape d'extrusion pour l'élaboration des nanocomposites polycarbonate/NTC.

L'accélération de la vitesse du tapis roulant en sortie d'extrusion permet de récupérer un monofilament de plus faible diamètre allant de 0,07 à 1,5 mm. Les propriétés électriques de ce monofilament « étiré » sont ensuite étudiées. L'accélération progressive du tapis de récupération permet d'obtenir des filaments de diamètres variés et de voir l'influence du diamètre du monofilament sur la conductivité électrique.

I.2.2. Introduction d'un plastifiant : cas particulier du PLA

Comme nous l'avons évoqué dans l'étude bibliographique du *Chapitre A*, l'opération d'étirage lors du filage des filaments nanocomposites augmente la dispersion des nanotubes et diminue la conductivité électrique. Pour préserver la conductivité des mélanges, le taux de NTC à introduire doit augmenter avec l'étirage. Cependant, une teneur trop importante en nanotubes entraîne une grande viscosité et diminue la filabilité. L'introduction d'un plastifiant permet de diminuer la viscosité et d'augmenter la capacité d'étirage des composites.

Dans cette étude seul un plastifiant du PLA est employé. En effet, les températures de mélange trop élevées avec le PC ou le PET ne permettent pas d'introduire le plastifiant lors de l'extrusion. La faible stabilité thermique des plastifiants entraîne leur dégradation durant la transformation. Le plastifiant du PLA choisi est un composé ester, biodégradable nommé ester phénolique d'acide alkyl (C₈-C₂₂) sulfonique de référence Crosadd I-ASE. Il a été fourni par notre partenaire belge Eurodye. Ce plastifiant sera nommé ASE (Acid Sulfonic Ester) tout au long de cette étude.

Ce composé, sous forme liquide, est introduit par le biais d'une seringue grâce à une alimentation secondaire de l'extrudeuse pendant la dilution du masterbatch. La *Figure B-9*

illustre le procédé d'extrusion lors de l'ajout du plastifiant. Les températures et la vitesse de rotation des vis sont identiques à celles appliquées lors de la dilution sans plastifiant.

Le plastifiant, en proportion 5, 10 et 15 % en masse, est introduit dans le PLA seul et dans le nanocomposite PLA / 4 % NTC lors de la 2nde extrusion pour étudier la filabilité des mélanges plastifiés. Dans la dénomination des échantillons, la lettre **A** fera référence à la proportion de plastifiant ASE. Par exemple l'échantillon **PLA-N4-A5** désigne le nanocomposite **PLA / 4 % NTC / 5 % ASE**.

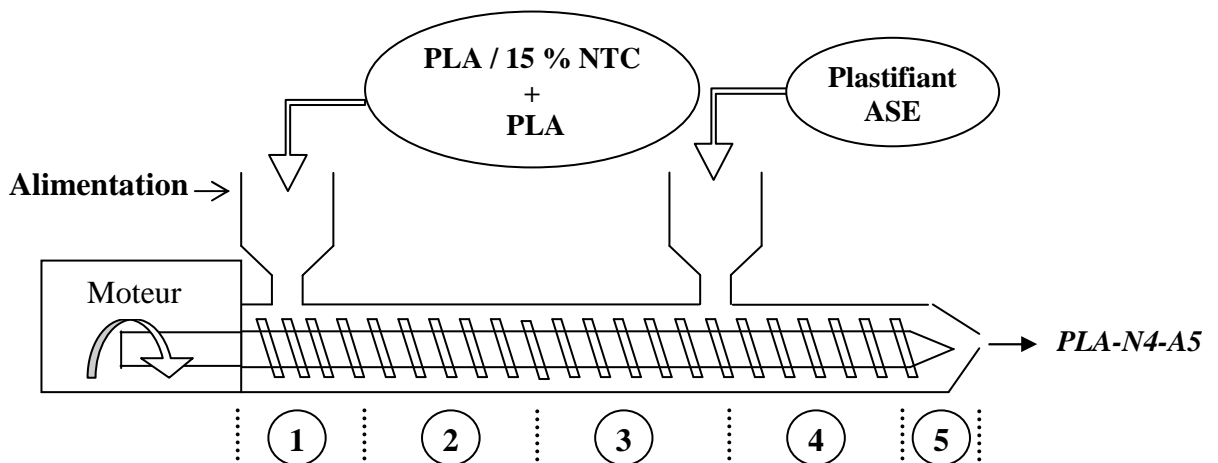


Figure B-9 Introduction du plastifiant liquide par une alimentation secondaire de l'extrudeuse

I.2.3. Réalisation de plaques

La réalisation de plaques nous permet de comparer la conductivité électrique des mélanges sous différentes formes : monofilaments, monofilaments étirés et plaques compressées. De plus pour tester la conductivité thermique des nanocomposites, la norme et l'appareil employés (décrits dans les paragraphes suivants) préconisent l'utilisation de plaques. Seuls les mélanges à base de PLA et PC, chargés aux différents taux de NTC, ont été transformés à partir des granulés issus de la 2nde extrusion.

La presse à plateaux chauffants de la marque Dolouets permet de réaliser des plaques par moulage sous compression (*Figure B-10*). Les granulés sont tout d'abord placés dans un moule de dimension (100 x 100 x 2 mm) puis chauffés (à 190°C pour le PLA et 200°C pour le PC) entre les plaques durant 5 minutes pour amener le polymère à l'état liquide. Le moule est

ensuite pressé pendant 3 minutes à 60 bars. Le refroidissement sous pression jusqu'à 40°C s'effectue par circulation d'eau à travers les plateaux de la presse.

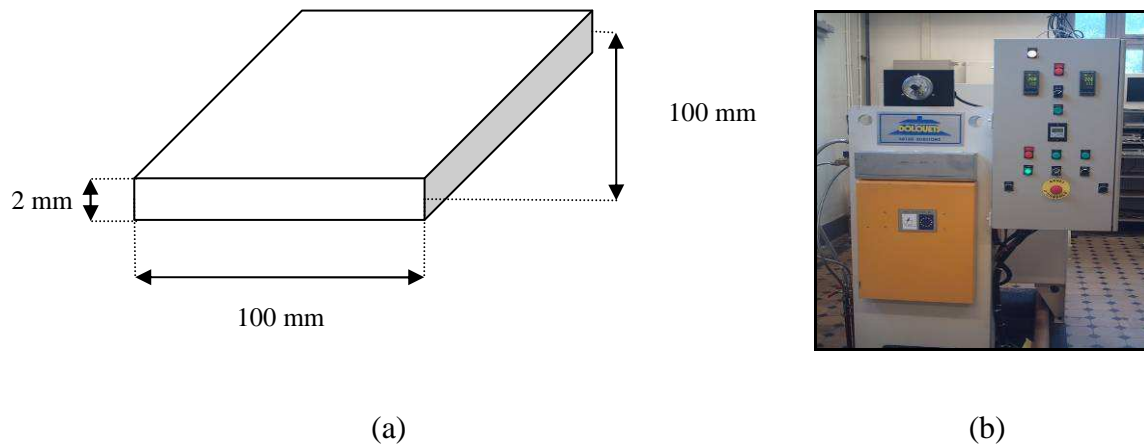


Figure B-10 Dimension des plaques (a) et presse à plateaux chauffants (b)

I.3. Techniques de caractérisation

I.3.1. Mesure de conductivité électrique

La conductivité électrique des différents nanocomposites est mesurée à partir la courbe Intensité-Tension relevée grâce à l'ampèremètre Keithley 617. Une tension connue est appliquée à l'échantillon et l'intensité résultante est mesurée. La résistance R (Ω) du matériau est déduite de la relation suivante :

$$U = R \times I \quad \text{Équation B-1}$$

Avec, U , la tension imposée aux électrodes de mesure (V) et I , le courant traversant l'échantillon (A). L'inverse de la pente de la droite I-U donne la résistance de l'échantillon. Un simple calcul permet de déterminer la résistivité du matériau en tenant compte des dimensions de l'éprouvette :

$$\rho = \frac{R \times S}{\ell} \quad \text{Équation B-2}$$

Avec, ρ , la résistivité du matériau ($\Omega \cdot m$) ; R , la résistance électrique (Ω) ; S la section (m^2) de l'échantillon et ℓ la distance (m) entre les électrodes de mesure.

La conductivité électrique C (S/m), inverse de la résistivité, est calculée de la façon suivante :

$$C = \frac{1}{\rho} \quad \text{Équation B-3}$$

La mesure automatisée s'effectue grâce au Keithley piloté par ordinateur via un programme fonctionnant sous LabView. Le pas de mesure est fixé à 0,5 V sur la plage de -1,5 / 15 V.

Mesure de la conductivité sur monofilament

Les électrodes utilisées pour les mesures sur monofilaments sont des pinces de type « crocodile » spécialement adaptées au piquage de filaments. Le dispositif de mesure est présenté à la **Figure B-11**. La distance entre les pinces est fixée à 5 cm. Les valeurs présentées sont le résultat d'une moyenne de 10 mesures.

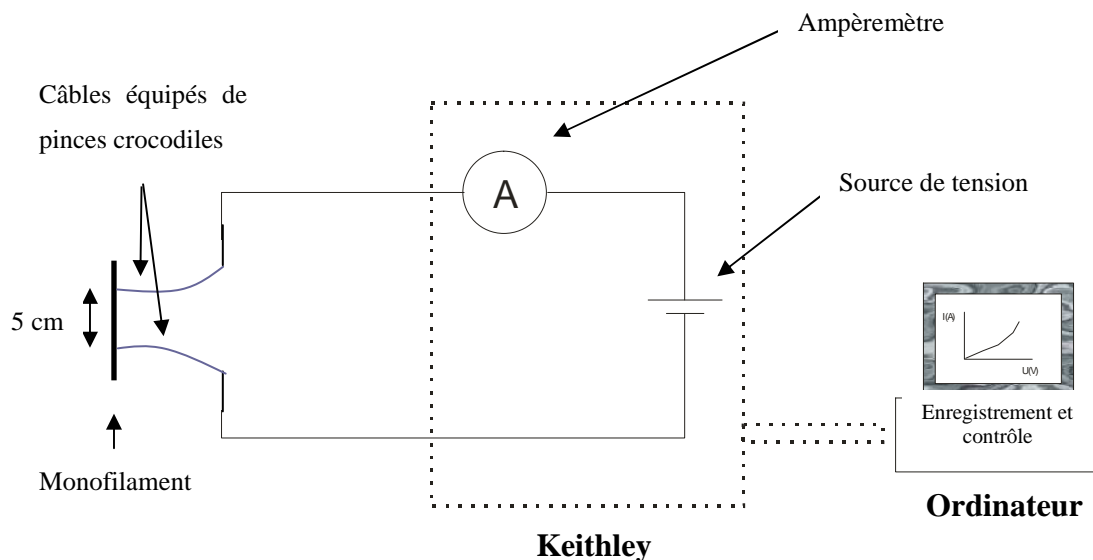


Figure B-11 Dispositif de mesure de la conductivité électrique des monofilaments

Mesure de la conductivité sur plaque

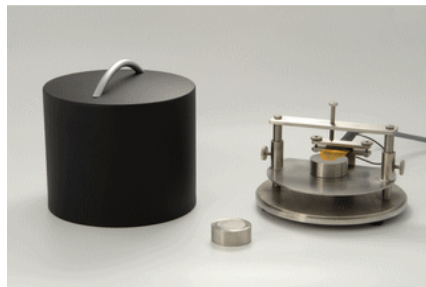
Des éprouvettes de 50 mm x 20 mm sont découpées à partir des plaques d'épaisseur connue (2 mm). Les électrodes utilisées sont des lames de cuivre de dimension 19 mm x 20 mm. Les lames sont placées aux extrémités des éprouvettes sous une masse de 300 g pour maintenir le contact durant l'essai. Les valeurs présentées résultent de la moyenne de 4 éprouvettes.

I.3.2. Mesure de conductivité thermique

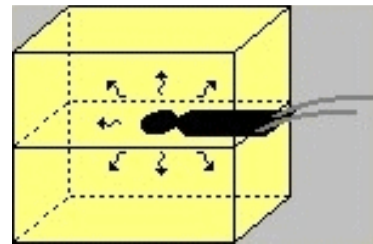
Les mesures de conductivité thermique sont réalisées à l'aide d'un Hot Disk TPS 1500 Thermal Constant Analyser permettant de mesurer des conductivités comprises entre 0,005 et 500 W/m.K. Une sonde en kapton spécialement adaptée aux mesures des solides à température ambiante est utilisée (*Figure B-12 (a)*). Son diamètre est de 6,403 mm et sa référence Kapton 5501. Des éprouvettes de dimension 100 x 50 mm de PLA nanocomposites sont découpées à partir des plaques réalisées à la presse chauffante. Deux éprouvettes sont placées sur le porte-échantillon (*Figure B-12 (b)*), l'une au-dessus et l'autre en-dessous du capteur (*Figure B-12 (c)*). Les mesures s'effectuent à température ambiante suivant la norme ISO/DIS 22007-2 pour les matières plastiques. Un flux thermique permet de mesurer la résistance thermique de contact de l'échantillon. Le logiciel, intégré à l'ordinateur, lui-même relié à la sonde, en déduit la valeur de conductivité thermique. Les valeurs présentées sont le résultat d'une moyenne de 3 mesures.



(a)



(b)



(c)

Figure B-12 Sonde kapton 5501 (a), porte échantillon (b) et emplacement des échantillons (c) dans le procédé de mesure de conductivité thermique des plaques PLA

I.3.3. Caractérisation thermique

I.3.3.a. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une méthode couramment employée pour déterminer les transitions thermiques des polymères. Les phénomènes de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion sont étudiés en utilisant l'appareil TA 2920 Instruments. Cette

DSC est pilotée à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. Les vitesses de montée et de descente en température sont fixées à 10°C/min sous flux constant d'azote (Air liquide, Azote U gamme industrielle) avec un débit de 50 ml/min. Les analyses ont été effectuées sur deux cycles consécutifs de chauffe et refroidissement allant jusqu'à 200°C pour les PLA et PC et 300°C pour le PET. Le premier cycle permet d'éliminer l'histoire thermique de l'échantillon, le second cycle sert à mesurer les transitions thermiques des polymères. Les échantillons de masse $10 \pm 0,5$ mg sont placés dans des creusets en aluminium fermés par un couvercle embouti. Un creuset vide est utilisé comme référence.

Les valeurs des températures de fusion et cristallisation sont relevées au maximum des pics correspondants. Le taux de cristallinité du polymère, noté X_c , est calculé de la façon suivante :

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Équation B-4}$$

Où ΔH_f est l'enthalpie apparente de fusion du polymère et

ΔH_f^0 est la valeur de l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin.

Dans le cas particulier du PLA, dont la cinétique de cristallisation est très lente, un pic de cristallisation froide apparaît lors de la chauffe de l'échantillon. Arnoult *et al.* proposent dans ce cas d'évaluer la cristallinité de la manière suivante [7]:

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Équation B-5}$$

Où ΔH_f est l'enthalpie apparente de fusion du polymère,

ΔH_{cc} est l'enthalpie de cristallisation froide du polymère et

ΔH_f^0 est la valeur de l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin.

La valeur de ΔH_f^0 est de 93, 6 J/g pour le PLA [8] et 140 J/g pour le PET [9].

1.3.3.b. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée pour évaluer les températures de dégradation et mesurer la cinétique des décompositions thermiques du solide. La stabilité thermique des échantillons est étudiée en mode dynamique en utilisant l'appareil TA 2050

Instruments. Un échantillon de masse $10 \pm 0,5$ mg est placé dans une nacelle de platine. Sa perte de masse est alors suivie sur une gamme de température de 20 à 700°C avec une rampe de 10°C/min sous un flux d'air synthétique ou d'azote. La non dégradation des nanotubes de carbone sous azote permet de mesurer le taux effectif de charges dans les nanocomposites après dégradation du polymère.

Pour analyser plus précisément les interactions entre les charges et la matrice, les courbes de différence ont été réalisées. Ces courbes représentent la différence entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques des mélanges. Elles sont obtenues de la façon suivante :

$$\Delta(T) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{th}}(T) \quad \text{Équation B-6}$$

Avec $M_{\text{exp}}(T)$ = courbe thermogravimétrique expérimentale du mélange

$M_{\text{th}}(T)$ = courbe thermogravimétrique théorique du mélange

Cette courbe théorique est calculée par combinaison linéaire des masses résiduelles expérimentales de la matrice polymère et des charges en fonction de la température, pondérées par leur concentration :

$$M_{\text{th}}(T) = x.M_{\text{Polymère}}(T) + y.M_{\text{NTC}}(T) \quad \text{Équation B-7}$$

$$x + y = 1$$

Avec $M_{\text{Polymère}}(T)$ = courbe thermogravimétrique du polymère

$M_{\text{NTC}}(T)$ = courbe thermogravimétrique des NTC

x et y = taux massiques respectifs du polymère et des NTC dans le mélange

Les courbes de différence de masse permettent l'observation d'éventuelles interactions entre les charges et la matrice et les conséquences sur la stabilité thermique du polymère.

I.3.4. Caractérisation morphologique par MET

Tous les échantillons ont été coupés en lame mince (70 nm d'épaisseur) avec un ultra microtome de type Leica ultracut UCT à température ambiante. Les lames minces ont été transférées sur une grille en cuivre de mesh 200. Les images MET des nanocomposites ont été

obtenues à partir de deux différentes techniques, l'une à 200 kV selon des conditions de faibles doses (faible temps d'exposition de la zone analysée) avec un microscope de type FEI Tecnai G2 20, l'autre à 120 kV avec un microscope de type Philips CM200. Des images de faibles et forts grossissements ont été prises pour s'assurer que l'analyse se base sur des régions représentatives de l'échantillon. Ces analyses ont été respectivement confiées au docteur Séverine Bellayer, Ingénieur de recherche au laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) à Villeneuve d'Ascq, France et à Yoan Paint de Materia Nova, Belgique.

II. Propriétés des nanocomposites

II.1. Propriétés conductrices des nanocomposites

II.1.1. Conductivité électrique

II.1.1.a. Etude préliminaire des mélanges PC/NTC et PC/NC

Des nanocomposites polycarbonate (PC) ont été élaborés chargés respectivement de nanotubes de carbone (NTC) à 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 % et de noir de carbone (NC) à 2 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 %. Les CPC ont été produits par extrusion et la conductivité électrique des monofilaments de $\pm 1,5$ mm de diamètre ont été mesurées. Les courbes de percolation en fonction du taux de charges massique sont représentées **Figure B-13**. La courbe noire représente la courbe de percolation du polycarbonate contenant les NTC et la courbe grise celle du même polymère contenant le noir de carbone. La détermination du seuil de percolation (point d'inflexion de la courbe) de ces deux mélanges nous permet de définir la quantité minimale de charges à introduire pour obtenir un composite conducteur (10^{-3} S/m). Dans le cas des NTC, le seuil de percolation se situe autour de 2 % en masse de charges. Dans le cas du noir de carbone, le seuil de percolation atteint une valeur supérieure, autour de 13 % en masse. Les écart-types représentés sur les courbes montrent une plus grande variation de la valeur de la conductivité électrique autour de la percolation. Ceci indique l'importante augmentation de la conductivité à la formation du réseau conducteur par connexion des charges. La transition isolant-conducteur a lieu très rapidement. C'est pourquoi les mesures

sur différents emplacements d'un même échantillon peuvent différer à l'approche de la percolation.

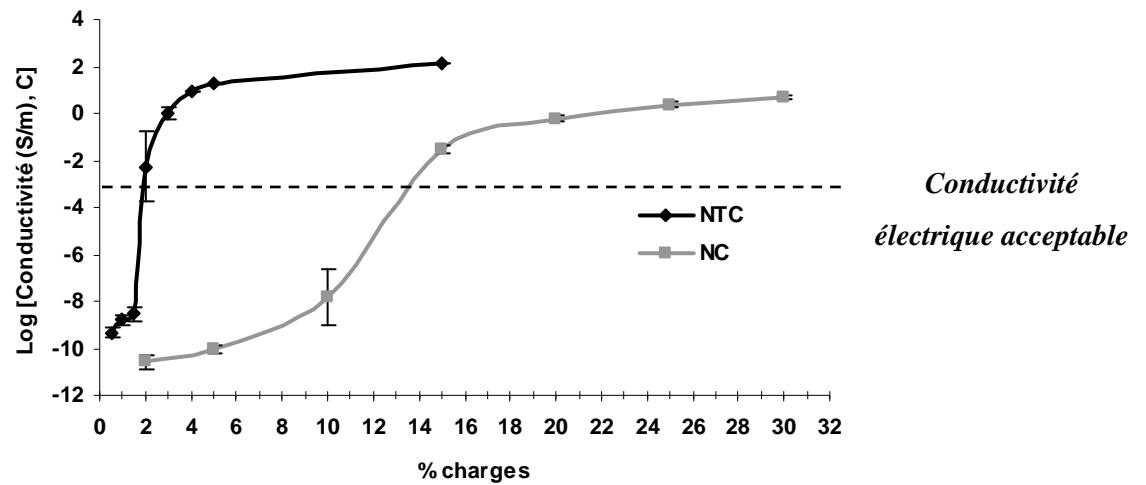


Figure B-13 Conductivité électrique du PC chargé en NTC et NC

La forme tubulaire et le facteur de forme important des NTC (longueur/diamètre = 1000) peuvent expliquer la percolation plus rapide des nanotubes de carbone. En effet 2 % en masse suffisent pour obtenir un composite conducteur de 10^{-2} S/m. A ce même taux de charges, la conductivité du mélange PC/NC n'atteint que 10^{-10} S/m, le composite est isolant. La distribution micrométrique en agglomérats des particules de noir de carbone nécessite l'emploi d'une plus grande quantité de charges. L'introduction de NTC permet donc d'obtenir un monofilament conducteur avec seulement 2 % de charges. Ceci est un avantage pour la réalisation future de multifilaments car la faible quantité de charges permet de diminuer les défauts pouvant altérer les propriétés mécaniques des filaments. De plus nous observons un seuil de percolation du noir de carbone plus « étalé » et moins « franc » que celui des nanotubes de carbone. Ceci peut également être un désavantage dans l'utilisation du NC car le phénomène de dépercolation des charges, indispensable pour la détection, serait moins rapide. La détection de solvants en présence de NC serait moins sensible du fait de la déconnexion plus difficile de ces charges. Les nanotubes de carbone semblent donc plus appropriés à notre étude.

II.1.1.b. Comparaison plaque / monofilament / monofilament étiré

Percolation des NTC dans les différents polymères sous forme de monofilaments

L'étude des courbes de percolation des différents monofilaments polymères chargés en NTC peuvent nous renseigner sur l'état de dispersion des charges. En effet, comme nous l'avons souligné dans l'étude bibliographique, une dispersion homogène des charges peut diminuer le nombre de contact entre elles. L'augmentation de la distance entre les charges entraîne l'augmentation du seuil de percolation. Une quantité plus importante en NTC sera nécessaire pour l'obtention d'un composite conducteur. La **Figure B-14** présente les différentes courbes de percolation. La transition isolant-conducteur du PLA et du PET chargés se produit à une quantité plus faible de NTC que celle du PC. Les seuils de percolation sont respectivement de 1,5 % pour les PLA et PET et de 2 % pour le PC. Une meilleure dispersion des nanotubes dans le polycarbonate, et donc une distance inter-tube plus importante, peut expliquer cette augmentation du seuil de percolation. Une quantité plus importante de charges est dans ce cas nécessaire pour construire le réseau conducteur. Cette hypothèse sera vérifiée par la suite à l'aide d'images microscopiques.

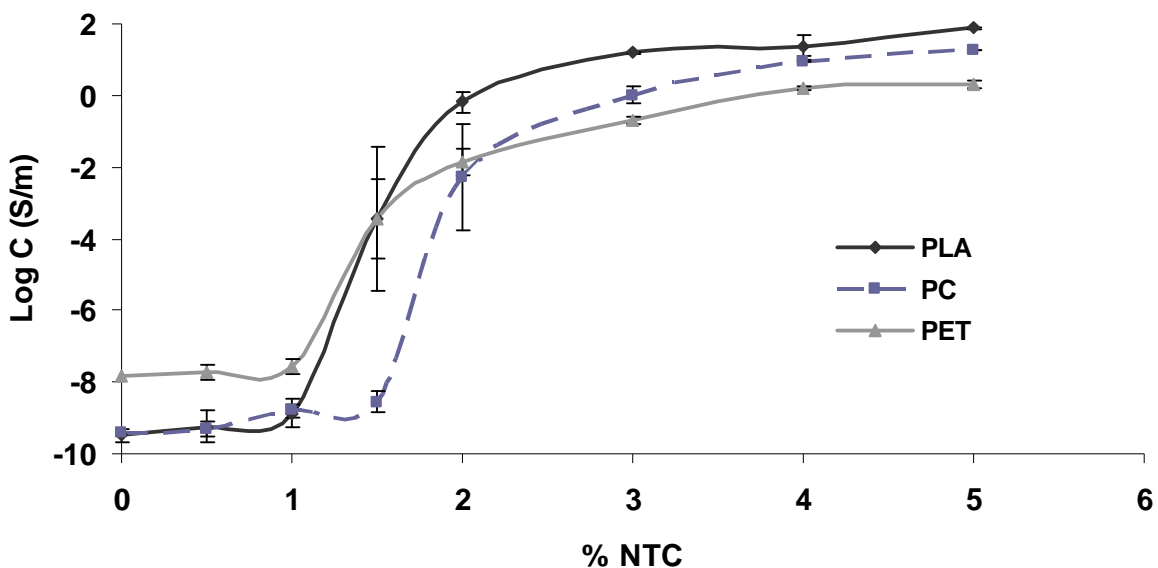


Figure B-14 Courbes de percolation des PC, PET et PLA chargés en nanotubes de carbone

Outre la différence de percolation, nous observons des valeurs de conductivité initiales et finales différentes selon les polymères. Ces valeurs sont proches concernant le PC et le PLA

mais plus éloignées dans le cas du PET. Le PET semble plus conducteur à faible taux de NTC (propriété intrinsèque de ce PET car plus conducteur non chargé) mais moins bon conducteur à teneur plus importante. Le saut de percolation dans ce polymère est moins important. Ceci peut s'expliquer par une moins bonne dispersion des charges dans le PET et la formation d'agglomérats de NTC plus importants après la percolation. En effet la très grande fluidité du PET (indice de fluidité de 52 g/10 min pour le PET contre 9,8 g/10 min pour le PC à la température de mélange 270°C) permet une meilleure circulation des charges dans le polymère à l'état fondu pouvant conduire à une agglomération des nanotubes. La conductivité électrique d'un réseau d'agglomérats de nanotubes est moins importante que la conductivité électrique d'un réseau de NTC isolés. Ces hypothèses seront vérifiées lors de l'étude par microscopie à transmission électronique des composites à la fin de ce chapitre.

Percolation des NTC dans le PLA : comparaison plaque / monofilament

Comme nous l'avons montré ci-dessus, le seuil de percolation des nanotubes de carbone dans un monofilament de PLA issu d'extrusion se situe autour de 1,5 % en masse. A partir des granulés issus de ce monofilament, des plaques de 2 mm d'épaisseur ont été réalisées à l'aide d'une presse sous pression. La **Figure B-15** illustre les courbes de percolation relatives aux nanocomposites PLA/NTC en plaques et monofilaments.

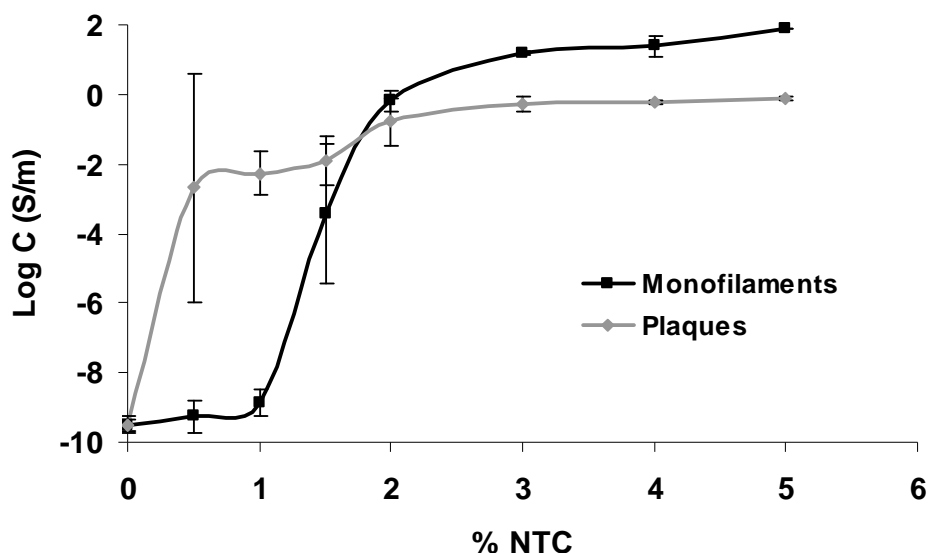


Figure B-15 Courbes de percolation des composites PLA/NTC sous forme de plaques et de monofilaments

Par l'étude des sauts de conductivité et des écart-types, nous remarquons que le seuil de percolation des nanotubes sur plaque se situe autour de 0,5 % en masse, c'est-à-dire à un taux beaucoup plus faible que sur monofilament (1,5 %). Ceci peut s'expliquer par le phénomène de compression exercé sur les granulés lors de la formation des plaques. En effet, ce phénomène favorise le rapprochement des NTC et plus particulièrement leur connexion. C'est pourquoi le matériau peut être considéré comme conducteur dès 0,5 % de charges (conductivité $> 10^{-3}$ S/m). De plus la conductivité des plaques à plus forte teneur en NTC (à partir de 2 %) est plus faible que celle des monofilaments. Lors de l'élaboration des monofilaments par extrusion, une légère orientation des nanotubes dans l'axe du filament est possible en sortie de filière [10]. Cette orientation sera facilitée par l'accélération de la vitesse du tapis roulant sur lequel est récupéré le filament (étirage plus important). Cette légère orientation mène à plus forte conductivité électrique des filaments dans leur axe [11]. Dans notre cas, cela se traduit par une conductivité sur filament 100 fois supérieure à celle des plaques pour un taux de charges de 5 %.

Percolation en diamètre de monofilaments étirés

Afin d'étudier plus précisément l'influence de l'étirage engendré par l'accélération du tapis roulant en sortie d'extrusion, des monofilaments ont été réalisés à différentes vitesses. Des filaments de diamètres variés allant de 70 μm à 1,7 mm ont été obtenus à partir des composites les plus conducteurs (PC et PLA). La **Figure B-16** présente la conductivité électrique de filaments de PC chargés à 3 et 4 % de NTC en fonction de leur diamètre. Nous remarquons tout d'abord que la diminution du diamètre des filaments, liée à l'augmentation de l'étirage, entraîne une diminution de la conductivité électrique. En effet l'orientation des nanotubes conduit à l'augmentation de la distance inter-tubes et à la déconnexion des charges. La déformation du réseau conducteur mène à la chute de la conductivité. En comparant les résultats obtenus pour des monofilaments PC/NTC à 3 et 4 % de charges de plus faibles diamètres, nous remarquons un décalage vers les hautes concentrations du seuil de percolation. En effet nous avons vu sur la **Figure B-14** que le seuil de percolation des nanotubes dans un monofilament de PC de $\pm 1,5$ mm de diamètre (vitesse minimale du tapis) se situe autour de 2 %. Cependant pour un monofilament de 0,3 mm de diamètre, le seuil de percolation n'est pas atteint pour des teneurs en NTC de 2 et 3 % en masse. La conductivité électrique du filament à 3 % est inférieure à 10^{-3} S/m (**Figure B-16**). Un diamètre final de 0,3

mm suppose une teneur en charges voisine de 4 % afin d'atteindre le seuil de percolation. Par la suite une chute de la conductivité électrique de ce mélange est observée dès 0,2 mm de diamètre. Ce diamètre reste trop important pour l'obtention d'un multifilament. Un diamètre de monofilament inférieur à 100 μm permettrait d'obtenir un multifilament de diamètre acceptable pour les procédés textiles. Une masse de 4 % de NTC ne semble donc pas suffisante dans le cas des filaments de polycarbonate. Cependant une quantité trop importante de charges augmente la viscosité et le nombre de défauts dans le composite. L'obtention d'un filament conducteur de PC inférieur à 100 μm sera donc difficile à obtenir.

Nous pouvons alors supposer que l'étape de filage-étirage des granulés engendrera également une augmentation du seuil de percolation. L'étude de la conductivité des filaments en fonction de leur diamètre est donc nécessaire à la prédiction des propriétés électriques des multifilaments issus du filage.

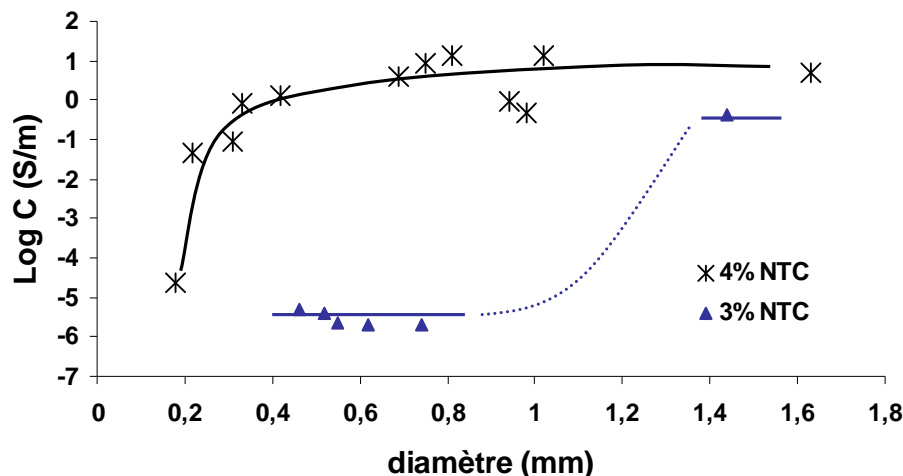


Figure B-16 Conductivité électrique de monofilaments de PC chargés à 3 et 4 % en NTC en fonction de leur diamètre

L'étude des propriétés électriques de monofilaments de PLA/4 % NTC permet de déterminer le diamètre minimal des filaments permettant de préserver une conductivité électrique proche de 10^{-3} S/m. La **Figure B-17** représente la courbe de percolation en diamètre des filaments de PLA chargés à 4 % de NTC. D'après la lecture du graphe, le diamètre minimal des filaments préservant la conductivité du composite est de 80 μm . Les écart-types importants entre 0,08 et 0,17 mm montrent que nous nous situons dans la zone de percolation où la transition isolant-conducteur est rapide.

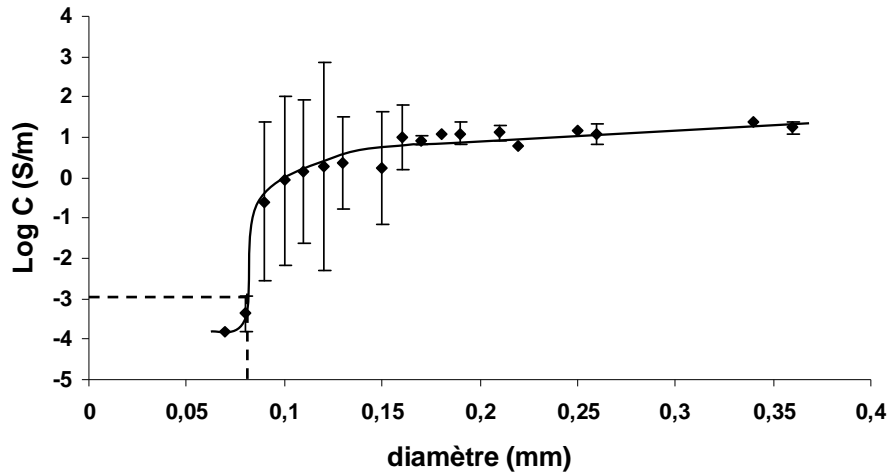


Figure B-17 Conductivité électrique de monofilaments de PLA chargés à 4 % en NTC en fonction de leur diamètre

La diminution de la conductivité électrique avec l'étirage est un paramètre déterminant dans l'élaboration de filaments conducteurs.

Il sera donc nécessaire d'obtenir après filage des filaments de PLA supérieurs à 80 μm de diamètre avec un pourcentage de NTC de 4 % en masse.

II.1.2. Conductivité thermique des plaques

Parallèlement à la conductivité électrique, les nanotubes de carbone possèdent de bonnes propriétés de conduction thermique. Des mesures de conductivité thermique ont donc été réalisées sur des plaques de PLA et PC contenant différents taux de NTC. La **Figure B-18** illustre les résultats obtenus à température ambiante. Contrairement aux courbes de percolation électrique étudiées dans le paragraphe précédent, nous n'observons pas, dans le cas de la conductivité thermique, de saut de conductivité. En effet la conductivité thermique évolue de manière plutôt linéaire avec le taux de charges. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence plus ou moins importante entre les valeurs des produits seuls. La différence de conductivité électrique entre les NTC et les polymères est de 10^{20} tandis que la différence de conductivité thermique n'est que de 10^4 . C'est pourquoi l'augmentation de la conductivité thermique n'augmente que modérément à la formation du réseau observée autour de 0,5 % de NTC (cf. **Figure B-15**). A 5 % de charges les

conductivités thermiques du PLA et du PC augmentent de 55 % et 47 % respectivement par rapport aux polymères vierges.

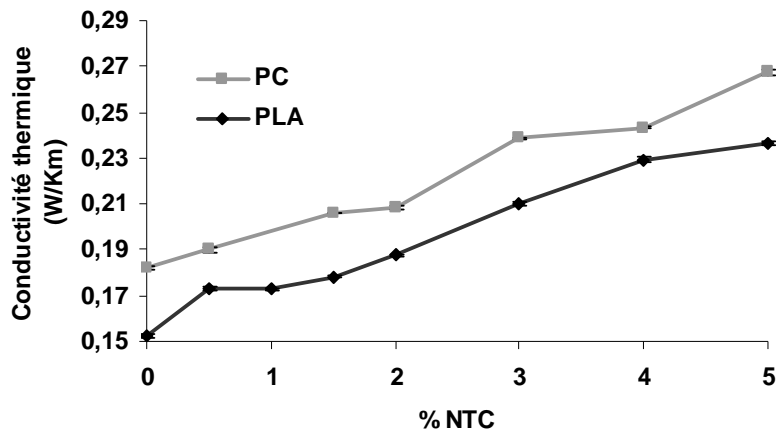


Figure B-18 Conductivité thermique des plaques de PC et PLA chargés en NTC

Cependant, comme nous l'avons montré dans le cas de la conductivité électrique, nous pouvons supposer que l'amélioration de la conductivité thermique des polymères serait plus importante sous forme de monofilament. L'orientation des NTC au sein des filaments peut augmenter de manière plus significative la conductivité thermique. Nous ne sommes malheureusement pas équipés au sein du laboratoire pour mesurer la conductivité thermique sur joncs.

II.2. Propriétés thermiques des nanocomposites

II.2.1. Transitions thermiques par DSC

II.2.1.a. Influence du taux de nanotubes de carbone dans les différents polymères

L'influence des nanotubes de carbone dans les transitions thermiques des polymères est étudiée à partir des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des mélanges à 10°C / min sous azote.

Transition vitreuse

Dans le cas du polycarbonate, polymère 100 % amorphe, les valeurs de la température de transition vitreuse ont été relevées. Elles sont présentées sur la **Figure B-19** en fonction du taux de charges dans le polymère. Nous remarquons tout d'abord sur ce graphe la diminution progressive de la T_g de 145°C pour le PC non chargé à 140°C pour le PC contenant le taux de charges en NTC le plus élevé (15 %). Cette diminution est accentuée à partir de 2 % de NTC, concentration correspondant au seuil de percolation. L'incorporation de nanotubes de carbone dans le PC semble augmenter la distance entre les chaînes macromoléculaires et favoriser ainsi la mobilité de celles-ci. Cette augmentation de mobilité est d'autant plus importante à partir de la formation du réseau de nanotubes. Les NTC et plus particulièrement le réseau de NTC semblent alors jouer le rôle de lubrifiant pour le polycarbonate. L'étude de la transition vitreuse des polymères semi-cristallins PLA et PET ne montre que peu de changement de sa valeur en fonction du taux de nanotubes. Elle oscille autour de 61°C pour le PLA et 80°C pour le PET.

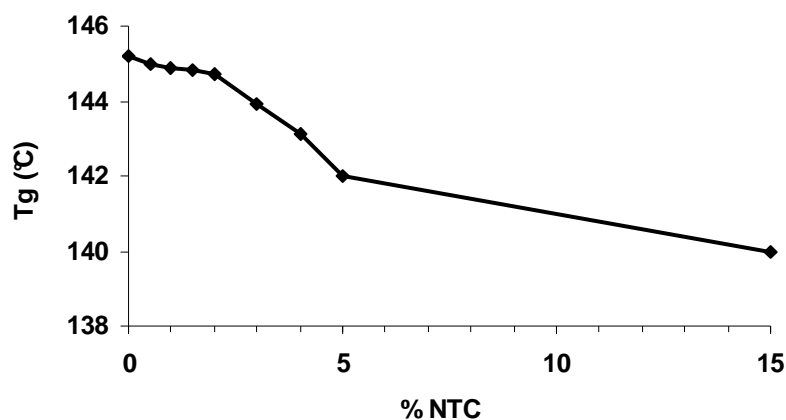


Figure B-19 Température de transition vitreuse du PC chargé en NTC

La diminution de la T_g avec les nanotubes de carbone est un phénomène déjà observé dans la littérature. Tsuji *et al.* ont montré une diminution de la température de transition vitreuse du PLA chargé en nanotubes de carbone [12]. De la même manière qu'un plastifiant, l'insertion des NTC entre les chaînes du polymère augmente leur mobilité. Au contraire Wu *et al.* ont observé de leur côté une augmentation de la T_g du PLA greffé anhydride maléique chargé en nanotubes fonctionnalisés CNT-OH [13]. Dans ce dernier cas une liaison covalente est formée

entre les groupements carboxyliques de l'anhydride maléique et hydroxyles des nanotubes. Cette forte liaison entre les charges et le polymère diminue la mobilité des chaînes et augmente ainsi la température de transition vitreuse. L'interface charge-matrice joue un rôle important dans la mobilité des chaînes polymères.

Fusion et cristallisation

Dans le cas des polymères semi-cristallins (PLA et PET), l'influence du taux de nanotubes de carbone sur la cristallinité du polymère est étudiée. La **Figure B-20** présente les courbes DSC (2^{ème} et 3^{ème} cycle) des polymères seuls. Le PET (**Figure B-20 (a)**) présente une fusion à 254°C et une cristallisation à 203°C. Son taux de cristallinité est de 36 %. Dans le cas du PLA (**Figure B-20 (b)**), aucun pic de cristallisation n'est observé lors du refroidissement du polymère. Cependant l'apparition d'un pic exothermique lors de la montée en température apparaît. Ce phénomène est appelé « cristallisation froide » et correspond à la formation de cristaux durant la chauffe de l'échantillon. Le pic de fusion suivant ce phénomène correspond à la fusion des cristaux initialement présents dans le polymère et des cristaux formés lors de l'analyse thermique. La cristallisation froide du PLA a lieu à 125°C, la fusion à 164°C. Le taux de cristallinité des granulés de PLA est de 1 % (utilisation de l'**Équation B-5**).

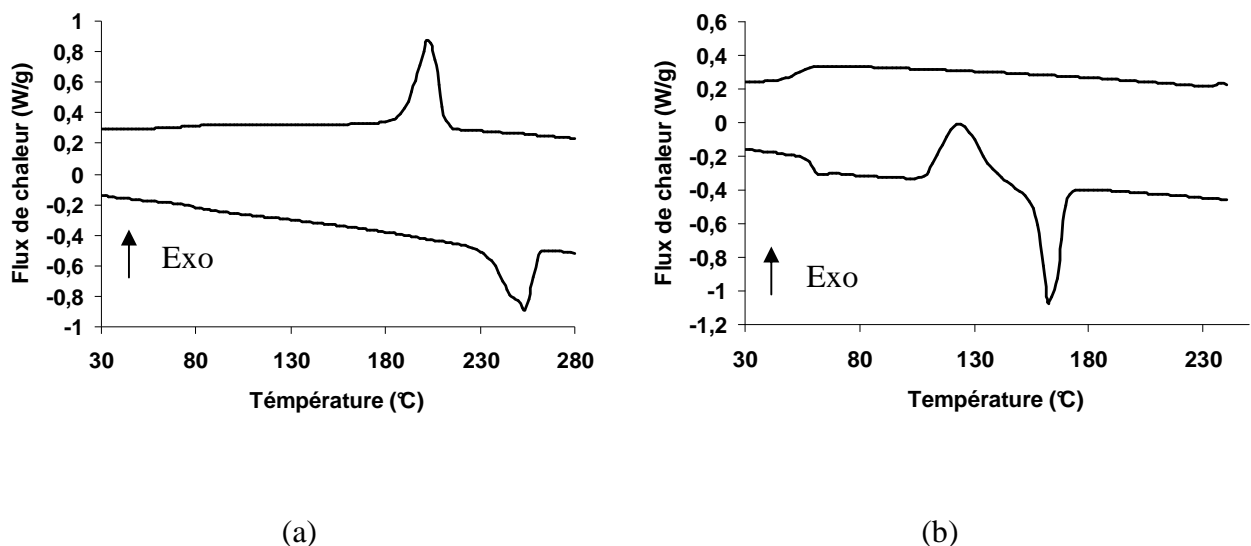


Figure B-20 Courbes DSC des polymères seuls : PET (a) et PLA (b)

Les courbes DSC des polymères chargés en nanotubes de carbone sont présentées en *Figure B-21* (PET) et *Figure B-22* (PLA).

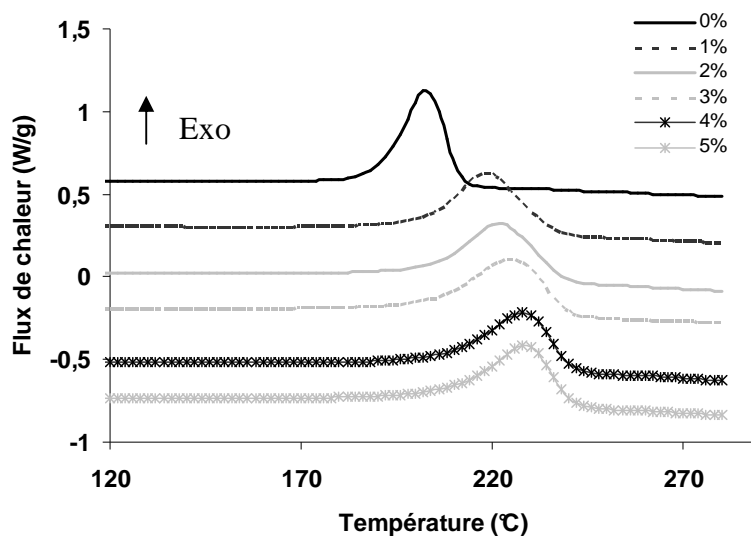


Figure B-21 Courbes DSC des composites PET/NTC en fonction du taux de nanotubes (descente en température)

Nous remarquons dans un premier temps l'augmentation de la température de cristallisation du PET avec l'augmentation du taux de NTC. Dans le cas du PLA, nous observons une diminution de l'enthalpie du pic de cristallisation froide. De plus le calcul du taux de cristallinité des polymères chargés montre une augmentation de celle-ci avec le taux de NTC (*Figure B-23*).

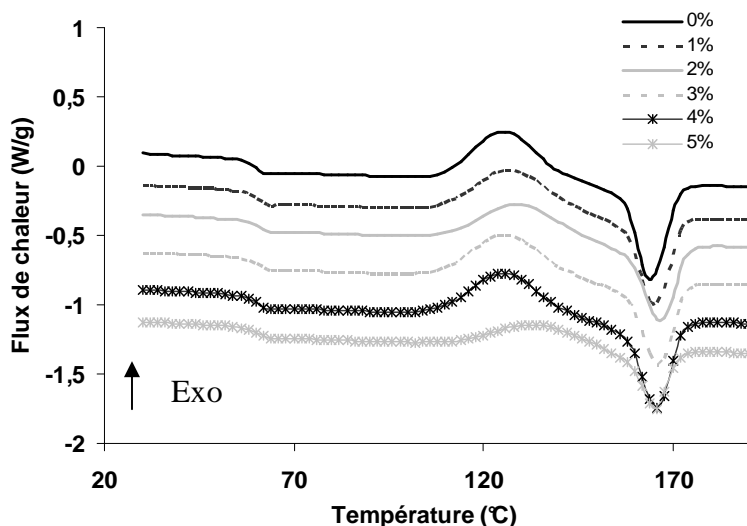


Figure B-22 Courbes DSC des composites PLA/NTC en fonction du taux de nanotubes (montée en température)

La cristallinité du PLA passe de 1 % pour le polymère seul extrudé à 8 % une fois chargé à 15 % de nanotubes. La cristallinité du PET passe quant à elle de 36 % à 40,5 % avec ce même taux de charges. Cette augmentation de cristallinité avec le taux de NTC a déjà été démontrée dans la littérature pour différents polymères [12,13,14,15]. En effet les nanotubes de carbone jouent dans ce cas le rôle d'agents nucléants et favorisent la cristallisation des chaînes macromoléculaires. Nous remarquons également que cet effet de nucléation augmente avec le taux de nanotubes. Cette augmentation est progressive, aucun changement brusque autour de la percolation n'est observé.

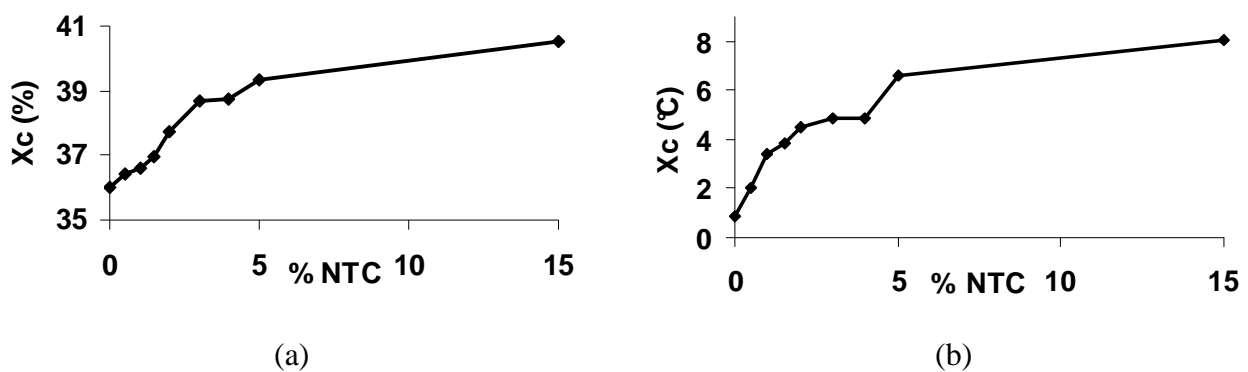


Figure B-23 Evolution de la cristallinité des PLA (a) et PET (b) chargés en NTC

II.2.1.b. Influence du taux de plastifiant dans le PLA

Dans le cas du PLA, l'introduction d'un plastifiant modifie les transitions thermiques du polymère seul mais également celles du polymère chargé. La **Figure B-24** présente les courbes DSC des PLA et PLA/4 % NTC contenant 0, 5, 10 et 15 % de plastifiant ASE. L'introduction d'un plastifiant dans un mélange a pour but de diminuer la température de transition vitreuse du polymère pour faciliter sa mise en œuvre. Ces petites molécules s'insèrent entre les chaînes polymères pour augmenter leur mobilité.

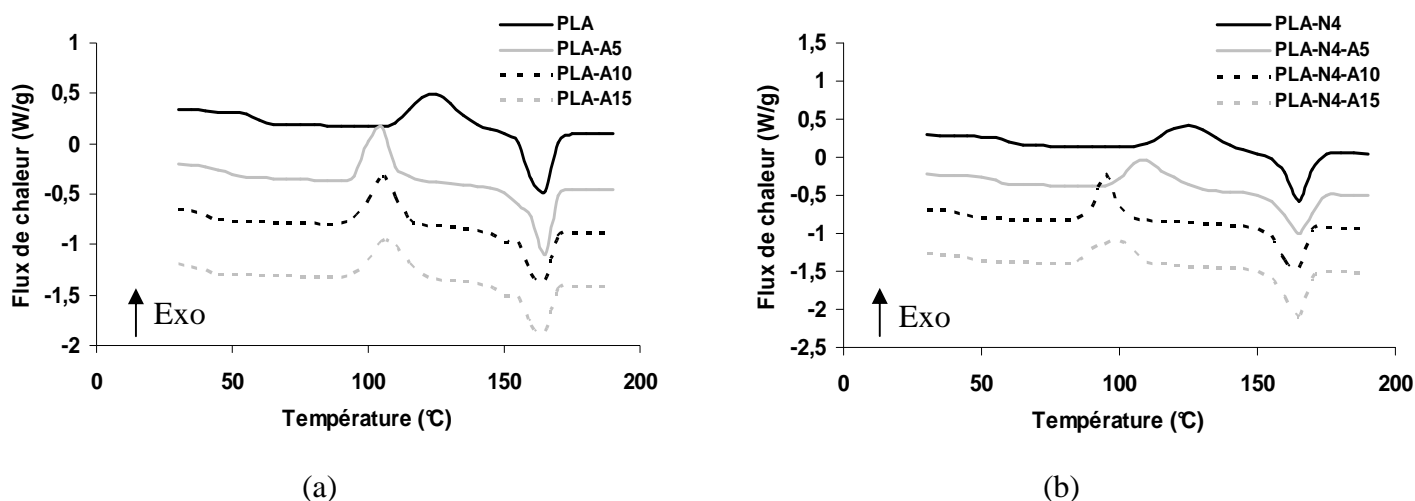


Figure B-24 Courbes DSC des PLA (a) et PLA/4 % NTC (b) en fonction du taux de plastifiant (0, 5, 10, et 15 %)

La **Figure B-25** montre la diminution presque linéaire de la T_g avec l'augmentation du taux de plastifiant. Une diminution de 25°C est atteinte pour le PLA contenant 15 % de ASE. Pour un même taux de plastifiant, les valeurs des T_g des composites PLA et PLA-N4 sont similaires. Leur différence plus prononcée à 5 et 15 % de plastifiants sont certainement dues à la teneur réelle en plastifiant dans le mélange. En effet, de la même manière que les NTC, l'alimentation du plastifiant dans l'extrudeuse s'effectue de manière manuelle. La différence est sans doute liée à une alimentation non homogène lors du procédé d'extrusion.

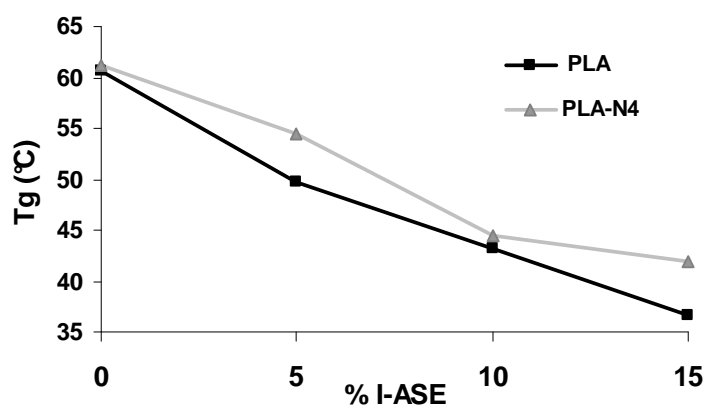


Figure B-25 Température de transition vitreuse des PLA et PLA/4 % NTC en fonction du taux de plastifiant (0, 5, 10, et 15 %)

L'étude du taux de cristallinité du PLA avec 4 % de NTC et non chargé montre également une modification de la structure cristalline du polymère en présence du plastifiant. La **Figure B-26** présente la cristallinité des mélanges en fonction de leur taux de plastifiant.

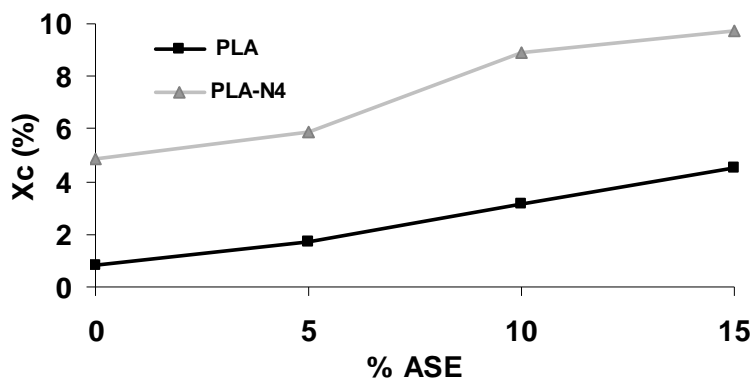


Figure B-26 Cristallinité des PLA et PLA/4 % NTC en fonction du taux de plastifiant (0, 5, 10, et 15 %)

Dans les deux cas (avec et sans NTC), nous observons une augmentation de la phase cristalline avec la teneur en ASE. Ce phénomène s'explique par une plus grande facilité des chaînes à cristalliser due à leur plus grande mobilité [16]. En effet, la mobilité des chaînes permet de réduire l'énergie à apporter pour le procédé de cristallisation. Dans le mélange PLA-N4, une synergie entre les NTC et le plastifiant est mise en évidence [17]. La diminution de la T_g permet une mobilité des chaînes du PLA à plus basse température, la cristallisation froide peut dans ce cas débuter plus tôt, à une température plus faible. La présence de l'agent nucléant (NTC) permet quant à elle d'augmenter la vitesse de nucléation. Cette synergie permet d'atteindre une cristallinité du PLA proche de 10 % dans le composite PLA-N4-A15 alors qu'elle ne dépasse pas 5 % pour le mélange PLA-A15 ne contenant pas de nanotubes.

II.2.2. Dégradation thermique par ATG

II.2.2.a. Influence du taux de nanotubes de carbone dans les différents polymères

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet d'étudier la stabilité thermique des matériaux par mesure de leur perte de masse en fonction de la température. La **Figure B-27** représente les courbes thermogravimétriques des NTC sous air et sous azote. Nous remarquons dans un

premier temps que les nanotubes de carbone possèdent une excellente stabilité thermique sous azote avec une perte de seulement 5 % en masse à 800°C. La masse résiduelle observée à cette même température sous air est de 10 %. Elle correspond aux résidus de catalyseurs employés lors de la synthèse des NTC par CCVD (Ni, Co, etc.). Les nanotubes sont entièrement dégradés en présence d'air. La température de début de dégradation thermique (relevée à 5 % de perte de masse) est de 490°C. Cette dégradation tardive sous air des NTC montre l'intérêt de les incorporer dans les polymères pour améliorer leur stabilité thermique.

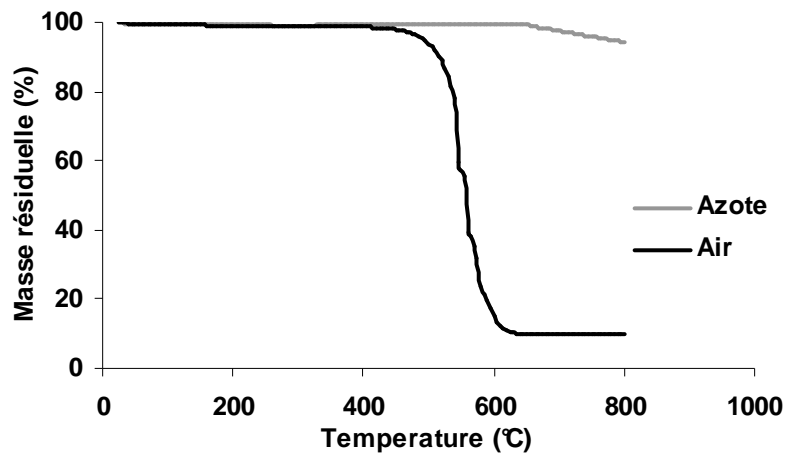


Figure B-27 Courbes thermogravimétriques des NTC sous air et sous azote

Les courbes thermogravimétriques des différents polymères sous air et sous azote sont reportées sur la Figure B-28.

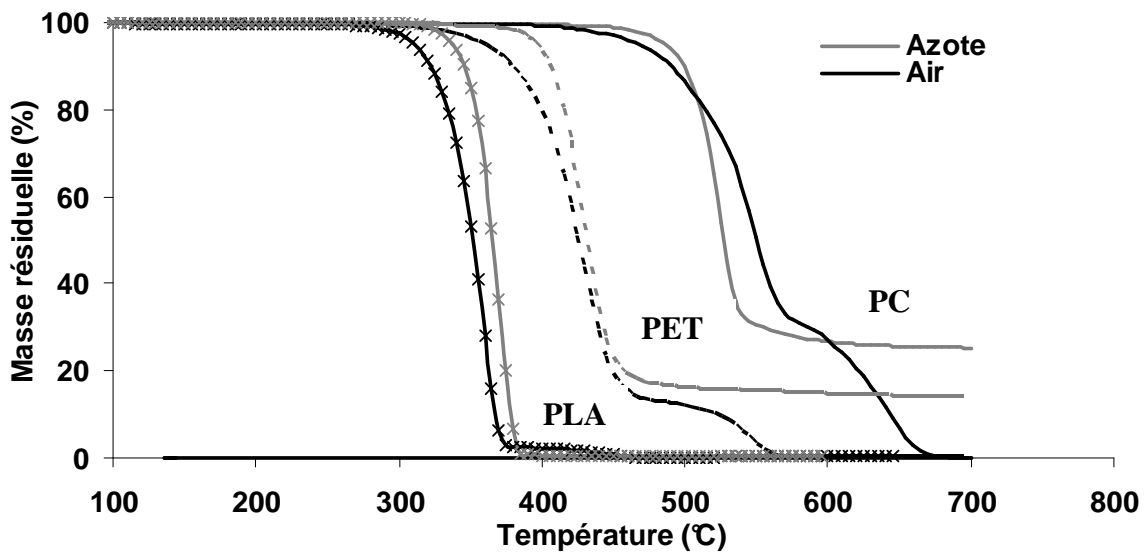


Figure B-28 Courbes thermogravimétriques des polymères seuls sous air et sous azote

Dans un premier temps, nous observons la dégradation thermique à plus haute température du PC puis du PET et enfin du PLA. De plus, la dégradation sous air du PC et du PET se déroule en deux étapes, alors qu'une seule étape de dégradation n'apparaît sous azote.

La seconde perte de masse des polymères sous air est due à la dégradation de la matrice polymère par oxydation. Dans le cas du PLA, la dégradation du polymère est totale à partir de 500°C dans les deux atmosphères. Ce résultat sous azote nous permettra par la suite de déterminer la quantité réelle de NTC dans les mélanges à base de PLA. En effet, les NTC ne se dégradent que beaucoup plus tard sous azote (au-delà de 600°C), le résidu relevé dans les mélanges PLA/NTC à 500°C correspondra au taux de charges effectif.

L'étude des résidus des PLA nanocomposites à 500°C sous azote nous permet de vérifier le taux réel de charges au sein du polymère. Les valeurs présentées dans le **Tableau B-4** sont le résultat d'une moyenne de trois échantillons par mélange.

PLA / NTC	Résidu à 500°C (%)	% NTC réel
100 / 00	0,49	0,00
99,5 / 0,5	1,03	0,54
99 / 1	1,67	1,18
98,5 / 1,5	2,05	1,56
98 / 2	2,74	2,25
97 / 3	3,32	2,83
96 / 4	4,83	4,34
95 / 5	6,01	5,52

Tableau B-4 Détermination du taux de charges réel par analyse du résidu à 500°C sous azote des composites PLA

La concentration en nanotubes retrouvée dans les composites correspond plus ou moins à la quantité initialement introduite. Les variations peuvent être dues à une alimentation manuelle non régulière des mélanges dans l'extrudeuse.

L'étude de la stabilité thermique des mélanges sous air a plus particulièrement été étudiée. Pour évaluer cette stabilité, la température de début de dégradation, correspondant à la perte de 5 % en masse du mélange, est relevée sur chaque courbe. La **Figure B-29** présente les résultats obtenus pour les PLA, PC et PET chargés à différents taux de NTC. La valeur

correspondant au polymère seul est issue de la dégradation du polymère ayant subi le même procédé d'extrusion que les mélanges.

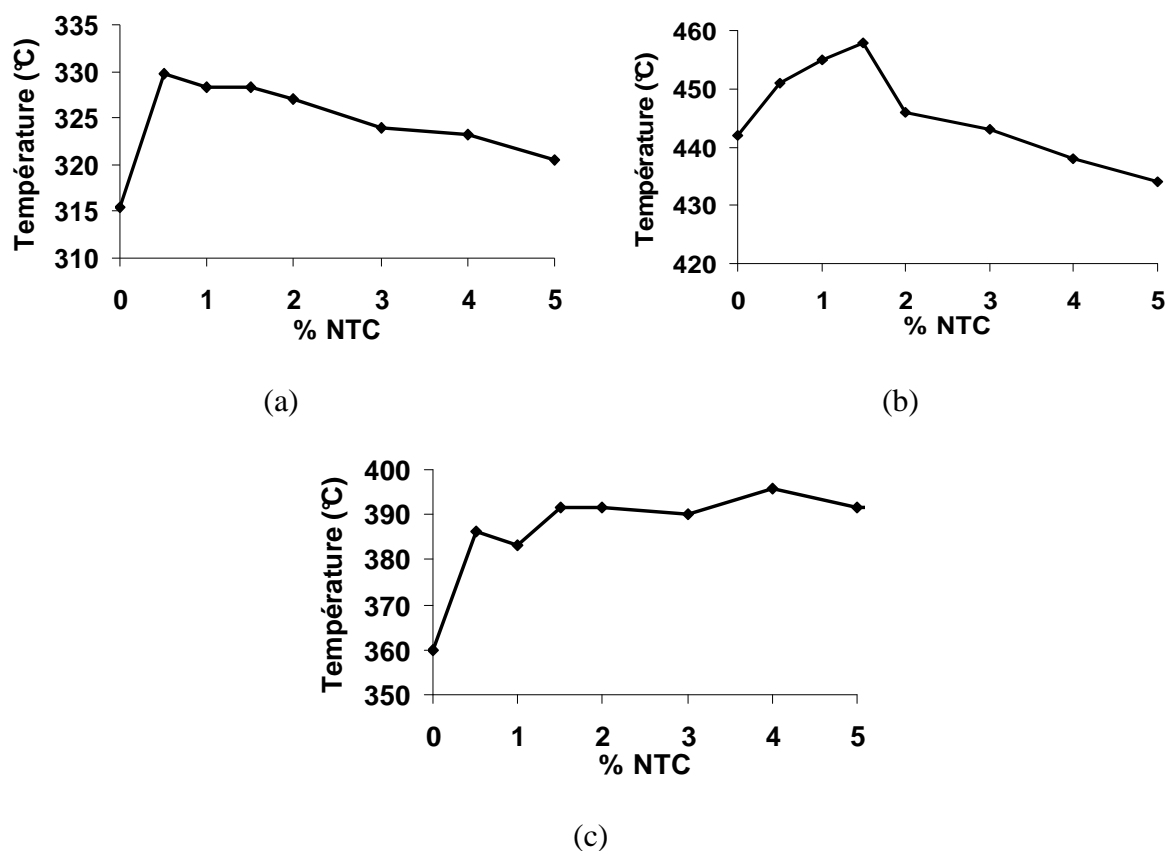


Figure B-29 Température de début de dégradation (5 % de perte de masse) des PLA (a), PC (b) et PET (c) chargés en NTC

Nous observons tout d'abord pour chaque polymère que l'introduction de NTC en faible quantité améliore leur stabilité thermique en augmentant leur température de début de dégradation. Ceci est dû à l'importante stabilité thermique des NTC. Cependant en augmentant la teneur en charges, deux comportements se dessinent : le premier se traduit par une **diminution de la stabilité thermique** des mélanges (**cas du PC**), le second par une **légère augmentation voire une stabilisation de la stabilité thermique** (**cas des PET et PLA**).

Comme nous l'avons étudié dans l'étude bibliographique du *Chapitre A*, le mécanisme de dégradation thermique des mélanges polymère/NTC n'est pas encore totalement élucidé. Cependant les nanotubes de carbone permettent en général d'améliorer la stabilité thermique des polymères en formant une couche protectrice à la surface de ceux-ci. Ils sont notamment

utilisés pour leur propriété retard au feu. Dans notre étude, nous remarquons dans le cas du PC qu'à partir d'une concentration en NTC, la stabilité thermique des mélanges diminue. Pour le PC, la diminution (d'une amplitude supérieure à 20°C) est nettement visible à partir de 2 % de NTC. Ces concentrations en charges se situent proche de la zone de percolation. La formation du réseau de nanotubes semble provoquer une instabilité thermique des mélanges. Cette instabilité a été particulièrement étudiée dans la littérature dans le cas du PLA. Tsuji *et al.* expliquent ce phénomène par l'effet « cheminée » du réseau de nanotubes opposé à l'effet « barrière » habituellement rencontré [12]. En effet comme nous l'avons remarqué dans l'étude de la transition vitreuse, les NTC jouent le rôle de lubrifiant en augmentant la distance entre les chaînes macromoléculaires. Le vide occasionné entre les chaînes et le réseau de NTC joue ainsi le rôle de cheminée pour véhiculer les produits volatils de dégradation du polymère vers l'extérieur. Ces produits ne sont plus bloqués par le polymère mais diffusés vers l'extérieur diminuant plus rapidement la masse de l'échantillon. L'interface entre les NTC et le polymère joue un rôle important dans la dégradation thermique des mélanges. Cette formation de cheminée peut également avoir pour fonction d'alimenter le polymère en oxygène durant la dégradation thermique. Le vide a dans ce cas un rôle de puits permettant une meilleure accessibilité à l'oxygène, accélérant ainsi la dégradation.

Des études sur des mélanges PLA/NTC fonctionnalisés ont montré que plus l'affinité du polymère pour la charge est importante, plus la température de transition vitreuse et la stabilité thermique sont améliorées [13,18]. En effet la formation de liaison covalente entre le PLA et les NTC diminue la mobilité des chaînes et ne permet plus la formation de « vide » entre la matrice et les particules. L'effet barrière des nanotubes est alors observé. La liaison interfaciale entre le polymère et la charge est donc un paramètre déterminant pour la stabilité thermique des composites.

Une faible liaison interfaciale entre les PC et NTC de notre étude peut donc engendrer la formation de cheminées menant à une instabilité thermique des composites au-dessus du seuil de percolation.

L'étude des courbes de différence de masse dans le cas du polycarbonate montre de manière plus significative les interactions charge-matrice en fonction du taux de NTC avant et après la formation du réseau. La **Figure B-30** présente les courbes relatives aux mélanges PC / 1 ; 1,5 ; 2 ; 4 et 15 % NTC. Les interactions se produisent entre 350°C et 650°C. Les interactions positives, permettant l'amélioration de la stabilité thermique, sont dans un premier temps

améliorées par l'ajout de NTC (jusqu'à 1,5 % de charges). Elles diminuent à partir de 2 %, c'est-à-dire à la formation du réseau. Elles deviennent même négatives à 4 et 15 % de NTC. Ceci montre bien la déstabilisation apportée au mélange par une quantité de charges supérieure au seuil de percolation. De plus ces interactions positives et négatives sont également visibles aux plus hautes températures (vers 600°C). L'instabilité thermique apportée par une grande quantité de charges se manifeste tout au long du processus de dégradation.

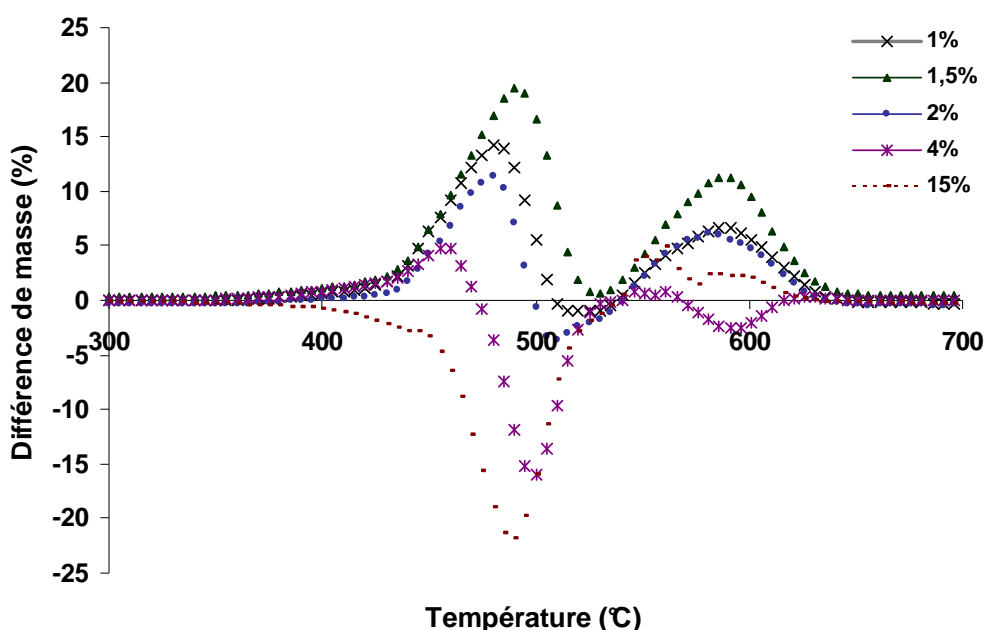


Figure B-30 Courbes de différence de masse des mélanges PC/NTC en fonctions du taux de NTC

Pour identifier plus précisément le mécanisme de dégradation de ces composites, d'autres études doivent être menées.

Pour les PLA et PET, la stabilité thermique des polymères est améliorée de manière significative dès 0,5 % de NTC. Ce comportement thermique est ensuite stabilisé (faible amplitude de variation) voire légèrement amélioré dans le cas du PET avec un ajout plus important de charges. En effet, pour le PET, la stabilité thermique du polymère est encore améliorée au-delà du seuil de percolation, la fluidité du polymère fondue entre en jeu. Cette importante fluidité, par rapport aux autres polymères, peut permettre la libre circulation des charges au sein du polymère et la formation d'agglomérats de NTC en surface de celui-ci. Cette couche protectrice de nanotubes peut améliorer la stabilité thermique des mélanges par

blocage des produits de dégradation. L'interaction charge/matrice et la fluidité du polymère influencent tous deux la dispersion des charges.

La stabilité thermique des mélanges nanotubes/polymère peut être améliorée par de fortes interactions charge/matrice et/ou par l'état de dispersion et la localisation des charges.

De plus amples études sur la stabilité thermique de tels matériaux devraient être menées pour identifier au mieux les phénomènes mis en cause.

II.2.2.b. Influence du taux de plastifiant dans le PLA

La stabilité thermique des PLA et PLA/4 % NTC plastifiés a été étudiée de la même manière que précédemment. Dans les deux cas, l'introduction de plastifiant diminue la température de début de dégradation. La **Figure B-31** présente les courbes obtenues dans le cas des composites PLA/4 % NTC plastifiés. Nous remarquons que la dégradation plus rapide des mélanges plastifiés est due à la présence du plastifiant se dégradant à plus basse température (210°C). La perte de masse mesurée à 300°C correspond à la perte du plastifiant. Plus la quantité de plastifiant est importante, plus la température de début de dégradation sera faible. Une fois le plastifiant dégradé, le comportement thermique des mélanges plastifiés est similaire à celui du composite seul.

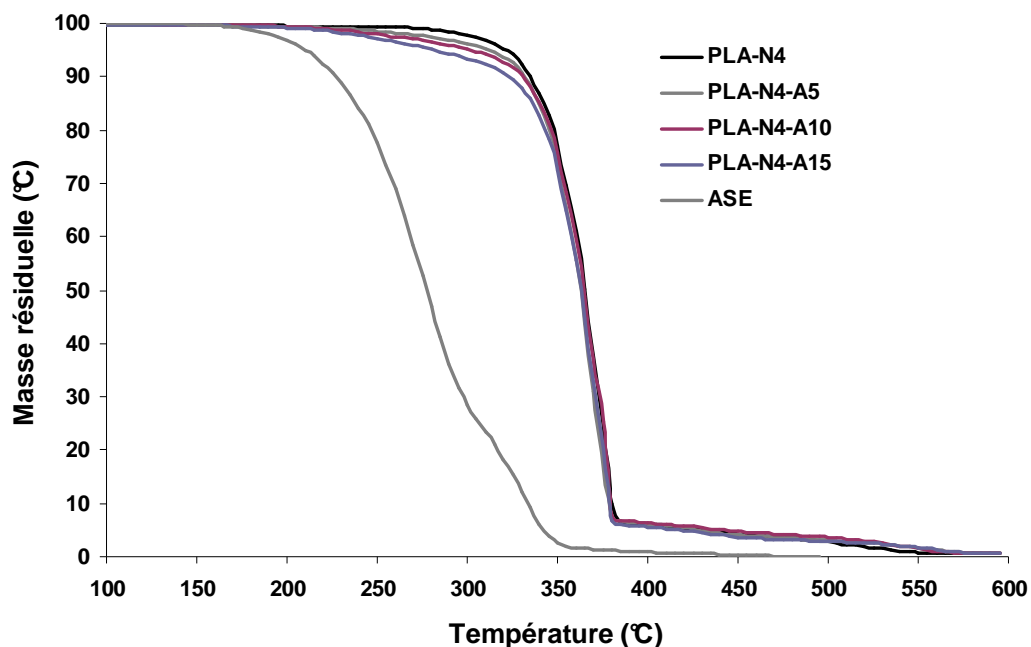


Figure B-31 Courbes thermogravimétriques du PLA/4 % NTC chargé à 5, 10 et 15 % de plastifiant ASE

II.3. Morphologie : état de dispersion des nanotubes de carbone

La morphologie des nanocomposites à base de PET, PLA et PC contenant chacun 2 % en masse de NTC est observée (*Figure B-32*).

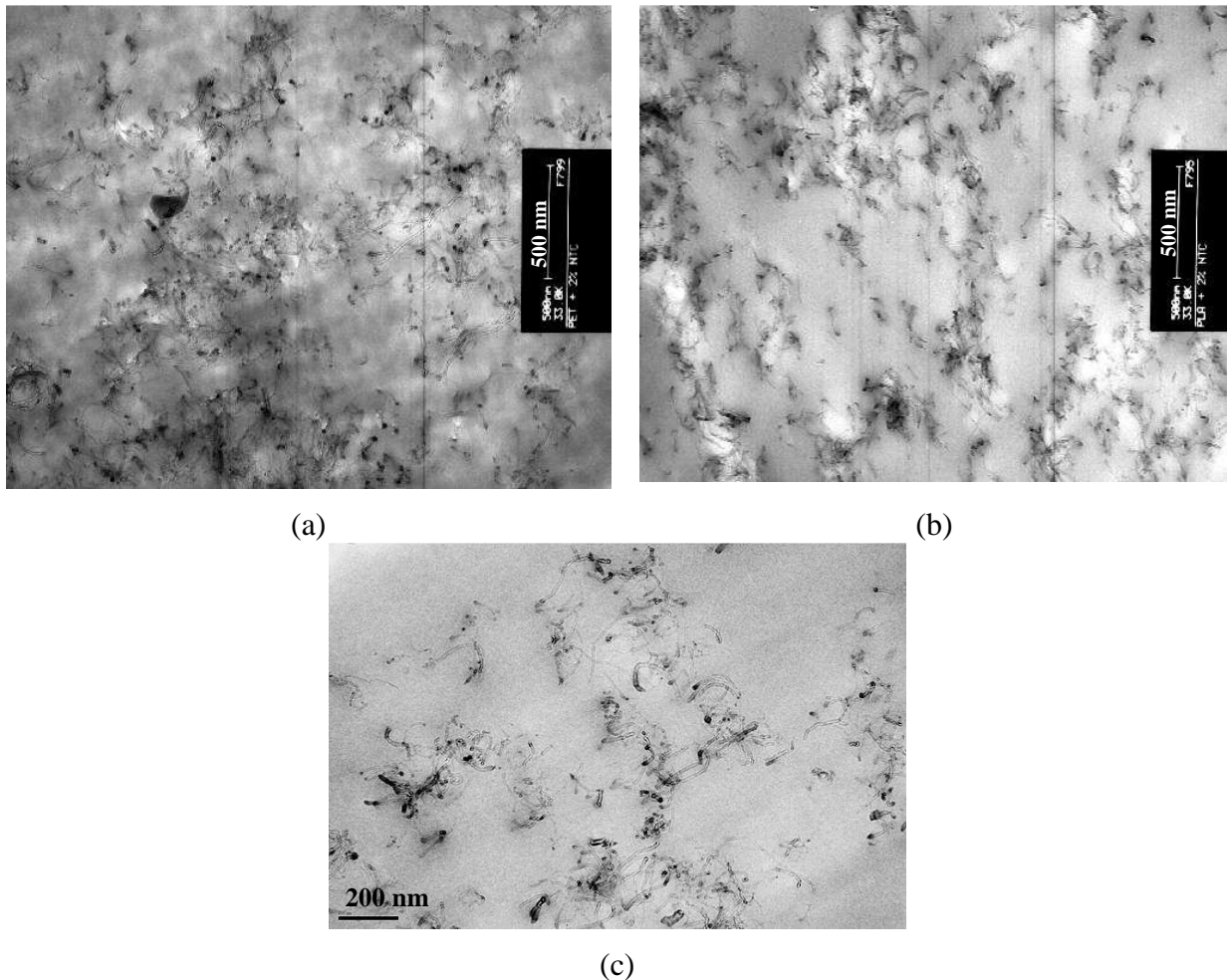


Figure B-32 Images MET des PET (a) PLA (b) et PC (c) en coupe transversale contenant chacun 2 % en masse de NTC

Même s'il est difficile d'observer une réelle modification de l'état de dispersion des NTC dans chacune des matrices, nous pouvons observer la présence de gros agglomérats de NTC dans le PET (*Figure B-32 (a)*), ceux-ci restent très liés les uns aux autres. Dans le cas du PLA (*Figure B-32 (b)*), nous observons plutôt la présence d'un réseau d'agglomérats. Ce réseau est également observé dans le PC (*Figure B-32 (c)*) mais les agglomérats sont dans ce cas plus petits. D'après ces images nous pouvons donc supposer que les nanotubes de carbone restent

très liés dans le PET, que les agglomérats sont partiellement désorganisés dans le PLA pour être plus cisailés dans le PC. La dispersion des NTC semble donc plus homogène dans le cas du PC puis du PLA et enfin du PET. Ceci permet notamment d'expliquer le seuil plus tardif des NTC dans le PC (2 % au lieu de 1,5 % dans les PLA et PET). Une meilleure dispersion des charges entraîne la formation du réseau conducteur à un plus haut pourcentage. De plus dans le cas du PET, la conductivité électrique des monofilaments chargés à 5 % est 100 fois inférieure à celle des autres polymères. Ceci s'explique également par la mauvaise dispersion des charges dans ce polymère ne permettant pas la circulation du courant entre certains agglomérats. Outre l'affinité des nanotubes pour la matrice, la viscosité du polymère lors du mélange par extrusion influence grandement la dispersion des charges. La faible viscosité des polymères à la température de mélange peut défavoriser la dispersion. En effet la fluidité très importante du PET utilisé lors de ces travaux (étudiée plus en détails dans le *Chapitre D*), favorise la mobilité des charges au sein de la matrice et permet un regroupement de celles-ci du fait de leurs fortes interactions de Van der Waals. La viscosité plus importante du PLA mais surtout du PC à la température de mélange peut donc expliquer la dispersion plus homogène des NTC dans ces deux cas.

Les *Figure B-33 (a)* et *Figure B-33 (b)* présentent la morphologie des monofilaments PLA/4 % NTC en sortie d'extrusion avec respectivement un diamètre de 1,5 mm et 0,25 mm afin de visualiser l'influence de l'étirage sur la dispersion des charges. Nous remarquons tout d'abord que la diminution du diamètre (à fortiori l'augmentation de l'étirage), augmente la distance entre les NTC. La présence d'agglomérats de nanotubes reste cependant très visible à ce haut taux de charges. La coupe longitudinale du monofilament de 0,25 mm de diamètre (*Figure B-33 (c)*) étiré montre une légère orientation des NTC dans le sens de l'étirage. Celle-ci n'est que peu visible car l'étirage pratiqué lors de l'extrusion reste faible. Comme nous l'avons observé dans l'étude de la conductivité électrique des monofilaments étirés, l'augmentation de l'étirage induit une chute de la conductivité par l'augmentation de la distance inter-tubes. Cependant, du fait de l'orientation des particules, la conductivité, mesurée dans le sens de la fibre, peut se trouver très nettement améliorée après la formation du réseau. En effet, une fois le réseau conducteur formé, l'alignement des NTC dans le sens de la fibre conduit à une meilleure conductivité électrique des composites.

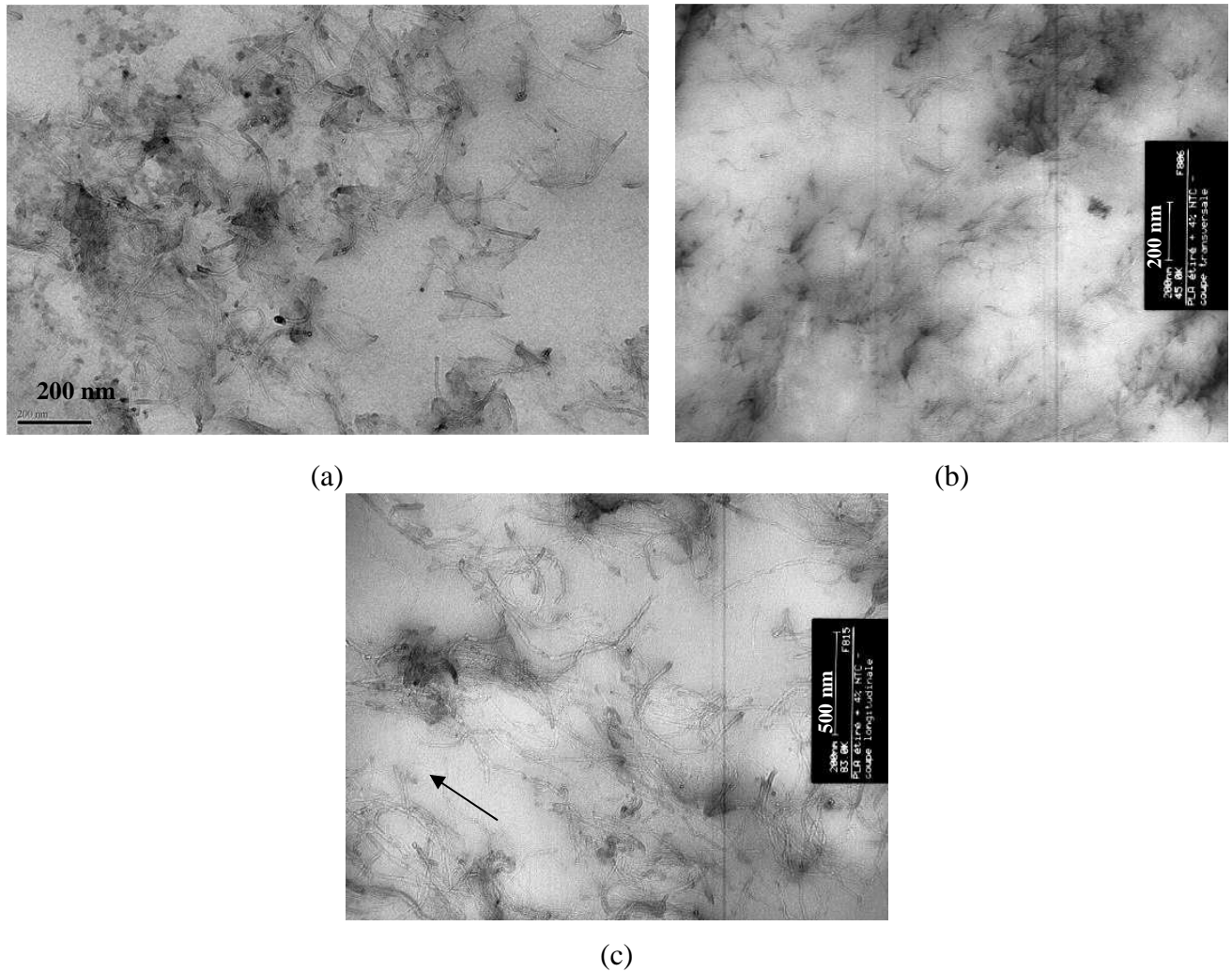


Figure B-33 Images MET du monofilament PLA/4 % NTC de 1,5 mm de diamètre (a) et 0,25 mm de diamètre (b) en coupe transversale et de 0,25 mm de diamètre en coupe longitudinale (c)

III. Conclusion

Nous avons pu montrer dans ce chapitre que l'utilisation des nanotubes de carbone, comparativement au noir de carbone, permettait d'introduire une quantité moindre de charges pour les mêmes propriétés électriques du composite. Dans le cas des monofilaments de PET et PLA, le seuil de percolation des NTC est observé autour de 1,5 % de charges tandis que pour le PC celui-ci est décalé à 2 %. L'état de dispersion des charges influence les propriétés électriques finales des composites, ainsi une meilleure dispersion des NTC dans le PC entraîne une percolation plus tardive. Cette meilleure dispersion peut s'expliquer par

l'importante viscosité de ce polymère à la température de mélange. Un autre phénomène pouvant influencer la conductivité électrique des composites est l'étirage. En effet la comparaison des propriétés électriques du PLA sous forme de plaques, de monofilament de 1,5 mm de diamètre et de monofilament étiré montre que la conductivité électrique des composites diminue avec l'étirage. L'augmentation de la distance inter-tube entraîne une déconnexion du réseau électrique et donc une chute de la conductivité électrique. Dans l'optique de réaliser un fil multifilamentaire, des monofilaments de faible diamètre (inférieur à 100 μm) ont été réalisés. Seul le composite à base de PLA contenant 4 % en masse de NTC conserve une valeur de conductivité acceptable pour la détection ($> 10^{-3}$ S/m) avec un diamètre minimal situé autour de 80 μm . Cependant l'introduction d'une teneur très importante en charges diminue la filabilité des mélanges. C'est pourquoi nous verrons que l'ajout d'un plastifiant dans le composite PLA-N4 sera nécessaire afin d'augmenter la fluidité et la capacité d'étirage des mélanges.

L'étude des propriétés thermiques des différents composites montrent une augmentation de la cristallinité des polymères avec la teneur en NTC. En effet, les NTC jouent le rôle dans ce cas d'agents de nucléation. L'introduction de plastifiant entraîne également une hausse de la cristallinité du PLA. L'augmentation de la mobilité des chaînes, observée par la diminution de la température de transition vitreuse du polymère avec l'ajout de plastifiant, permet une cristallisation plus rapide du polymère. Dans l'étude de la stabilité thermique des composites, deux comportements selon la nature du polymère sont étudiés. En effet, il a été montré dans la littérature que l'affinité entre le polymère et les charges influence grandement la stabilité thermique des mélanges. Une forte affinité charge-matrice entraîne une augmentation de la stabilité avec la teneur en NTC et inversement une faible affinité charge-matrice entraîne sa diminution. Une faible affinité entre les NTC et le polycarbonate peut donc expliquer la diminution de la stabilité thermique dès la formation du réseau conducteur ainsi que la diminution de la température de transition avec la teneur en charges.

Afin d'optimiser le procédé de filage pour l'obtention de fils multifilamentaires conducteurs, il est dans un premier temps nécessaire d'étudier les conditions de filage des polymères non chargés. Les paramètres de filage doivent donc être ajustés afin d'obtenir de tels filaments. L'étude de l'influence des paramètres de filage sur les polymères non chargés fera donc l'objet du *Chapitre C*.

Références bibliographiques

- [1] <http://nanocyl.link.be/en/Products-Solutions/By-Products/Industrial-Grades/NC7000-Multi-Wall-Carbon-Nanotubes>, Consulté le 20 avril 2009.
- [2] <http://www.timcal.com/scopi/group/timcal/timcal.nsf/pagesref/SCMM-7EVDQM?Opendocument&lang=en>, Consulté le 20 avril 2009.
- [3] G. Asch, in *Les capteurs en instrumentation industrielle*, (Paris : Dunod, 5^{ème} éd., Chapitre 3.2., 2000).
- [4] <http://www.performancefibers.com/default.html>, Consulté le 20 avril 2009.
- [5] <http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/ingeo-fibers.aspx>, Consulté le 20 avril 2009.
- [6] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 3247-3255.
- [7] M. Arnoult, E. Dargent, J.F. Mano, *Polymer*, 2007, 48, 1012-1019.
- [8] E.W. Fischer, H.J. Sterzel, G. Wegner, *Kolloid ZZ Polymers*, 1973, 251, 980-990.
- [9] J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke, A. Abe, D.R. Bloch, in *Polymer Handbook* (New York, Wiley, 4^{ème} édition, 1999).
- [10] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H.D. Wagner, *Composites Science and Technology*, 2002, 62, 1105-1112.
- [11] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemicals Physics Letters*, 2000, 330, 219-225.
- [12] H. Tsuji, Y. Kawashima, H. Takikawa, S. Tanaka, *Polymer*, 2007, 48, 4213-4225.
- [13] C.S. Wu, H.T. Liao, *Polymer*, 2007, 48, 4449-4458.
- [14] L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, S. Santucci, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 708-713.
- [15] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Polymer*, 2003, 44, 2373-2377.
- [16] O. Martin, L. Avérous, *Polymer*, 2001, 42, 6209-6219.
- [17] H. Li, A. Huneault, *Polymer*, 2007, 48, 6855-6866.
- [18] H.S. Kim, B.H. Park, J.S. Yoon, H.J. Jin, *Macromolecular Technology*, 2007, 43, 1729-1735.

C. Filage des polymères non chargés

I. Méthodes expérimentales

I.1. Le pilote de filage SPINBOY 1

Les polymères sont filés selon le principe de filage en voie fondue sous le nom de filage-étirage. Ce principe consiste à faire passer le polymère fondu au travers d'une filière et à collecter les filaments produits après leur avoir fait subir un étirage. Cet étirage se fait en faisant passer les filaments autour de deux rouleaux ayant des vitesses de rotation différentes. Nous réalisons ce procédé de filage-étirage à l'aide d'une machine de filage dénommée Spinboy I de Busschaert Engineering (*Figure C.1*)



Figure C.1 Pilote de filage en voie fondue Spinboy I

Le principe de filage-étirage employé est représenté schématiquement sur la *Figure C.2*. Dans un premier temps, les granulés de polymère sont introduits dans la trémie d'alimentation, puis fondus à l'aide d'une extrudeuse monovis. Cette extrudeuse possède un rapport L/D égal à 30 et se décompose en deux parties principales : une première partie avec un L/D de 27,5 et une deuxième appelée tête de sortie avec un L/D de 2,5. La première partie se divise elle-même en

trois zones : l'alimentation ($L/D = 12$), la compression ($L/D = 8$) et la zone de pompage ($L/D = 7,5$). Le pilote de filage possède différentes zones de chauffe dont la température peut être fixée de manière indépendante (T_1 à T_5 au niveau de la vis et T_6 , T_7 au niveau des filières). Le polymère fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume de la chambre est de $3,5 \text{ cm}^3$. La vitesse de rotation de la pompe est fixée à 28 tours/min assurant par la même un débit constant de $98 \text{ cm}^3/\text{min}$.

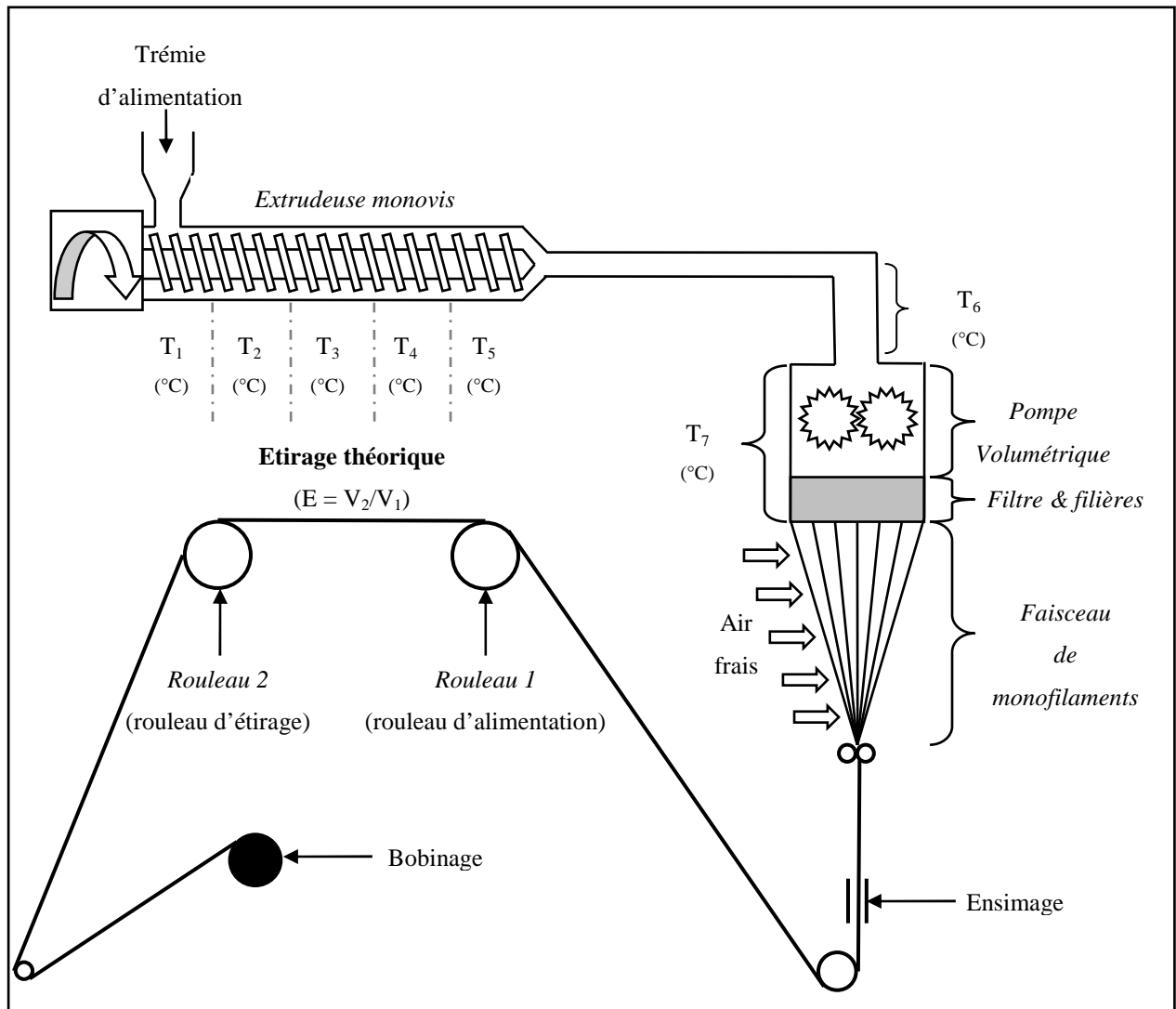


Figure C.2 : Principe du pilote de filage en voie fondue Spinboy I.

Le polymère passe ensuite au travers de deux filières constituées chacune de 40 canaux de même diamètre ($400 \mu\text{m}$ ou $1,2 \text{ mm}$) afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus (Figure C.3). Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil multifilamentaire qui est refroidi par circulation d'air (Figure C.2). Ce multifilament composé de 80 brins est alors enduit d'un

ensimage dont le rôle est triple : antistaticité, lubrification et cohésion inter-filaments. La quantité et la nature de l'ensimage dépendent du polymère filé.

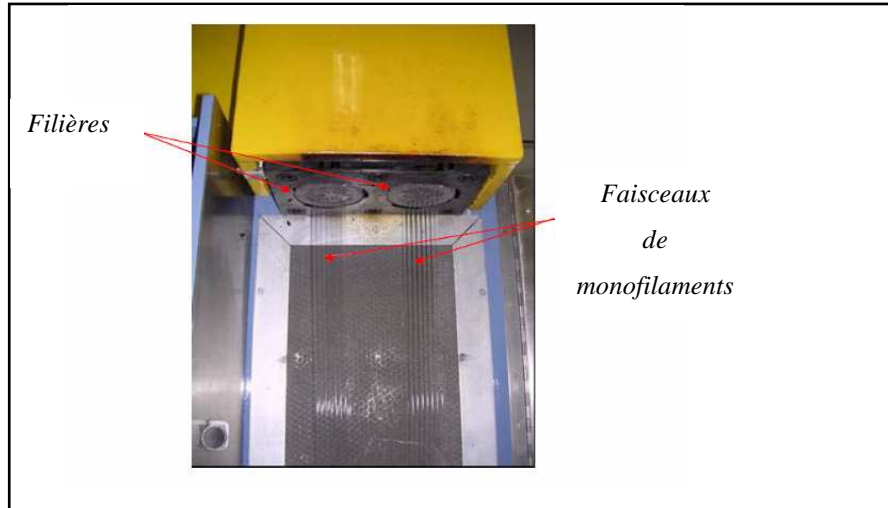


Figure C.3 : Formation des faisceaux de monofilaments

Un étirage du multifilament ainsi produit est appliqué entre deux rouleaux chauffés. Le taux d'étirage, noté **TE** (V_{r2}/V_{r1}), varie selon la différence de vitesse entre les rouleaux 1 (alimentation) et 2 (étirage) sachant que $V_{r2} > V_{r1}$. Cet étirage va permettre d'orienter les macromolécules et d'améliorer entre autres les propriétés mécaniques des filaments. Pour finir, le fil multifilamentaire est bobiné sur un support cylindrique.

I.2. Conditions de filage des polymères

Les conditions de filage des polymères seuls ont été étudiées et ajustées durant ces travaux pour garantir leur filabilité. Ces conditions sont illustrées dans le **Tableau C-1**.

Polymère	Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2	
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	Tr ₁ (°C)	Vr ₁ (m/min)	Tr ₂ (°C)	Vr ₂ (m/min)
PLA	210	215	220	218	215	215	215	70	200	110	400
PET	255	260	262	264	264	265	270	95	200	105	400
PC	200	220	230	250	260	270	270	160	200	180	400

Tableau C-1 Conditions de filage des polymères seuls

Cependant certains paramètres, déterminés selon l'expérience du laboratoire, peuvent encore être améliorés. Les températures d'extrusion exercées lors du procédé de filage de chaque polymère resteront constantes tout au long de l'étude. Les températures et les vitesses des rouleaux d'alimentation et d'étirage seront modifiées dans le cas du PLA afin d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés du fil multifilamentaire. Pour chaque polymère, les températures des rouleaux doivent être adaptées afin de se situer au-dessus de la température de transition vitreuse du polymère.

Le **Tableau C-2** présente les différents multifilaments de PLA obtenus selon leurs conditions de filage. La vitesse du rouleau d'étirage varie entre 150 et 400 m/min tandis que sa température est fixée à 90°C ou 110°C.

Echantillon	V_{r1} (m/min)	V_{r2} (m/min)	Tr₂ (°C)
PLA-1-90	125	150	90
PLA-2-90	150	200	
PLA-3-90	200	300	
PLA-4-90	200	400	
PLA-1-110	125	150	110
PLA-2-110	150	200	
PLA-3-110	200	300	
PLA-4-110	200	400	

Tableau C-2 Conditions de filage des multifilaments à base de PLA

Lors de l'étude bibliographique, nous avons pu noter l'importance du séchage des granulés avant filage. En effet, les PET, PLA et PC étant susceptibles de subir une hydrolyse lors de l'extrusion, il est nécessaire de placer les granulés en étuve pour éliminer toute trace d'eau avant transformation. L'influence de la température et du temps de séchage sur les propriétés mécaniques et thermiques des polymères seront plus particulièrement étudiés. Le **Tableau C-3** présente les différents conditionnements des polymères permettant l'obtention d'un multifilament.

La température de séchage du polycarbonate est ainsi fixée à 80°C [1] et son temps d'étuvage varie entre 0 et 12 heures. Dans le cas du PLA le temps de séchage est fixé à 12 heures et la

température est réglée à 80°C [2] ou 60°C (diminution de la température en prévision de l'étuvage des PLA plastifiés). Pour le PET, un séchage minimum de 4 heures à 140°C a été appliqué de façon à respecter les préconisations du fournisseur. Le début de dégradation par hydrolyse trop important des PET et PLA non étuvés lors du procédé de filage ne permet pas d'obtenir des filaments de ces polymères non séchés.

	Température (°C)	Temps (h)
PC	80	0
	80	4
	80	12
PLA	60	12
	80	12
PET	140	4

Tableau C-3 Conditionnement des granulés de polymère avant filage

I.3. Techniques de caractérisation

I.3.1. L'indice de fluidité à l'état fondu

L'indice de fluidité à l'état fondu, autrement appelé MFI (Melt Flow Index), caractérise l'écoulement du polymère à une température donnée. Il est particulièrement utilisé dans l'étude de la filabilité des matériaux pour caractériser la fluidité du polymère à la température de filage. L'appareil nous permettant de mesurer cet indice est le Melt Flow Tester de Thermo Haake. Il est constitué d'un four équipé d'un thermocouple, d'un piston relié à une masse et d'une filière de 2 mm de diamètre. La *Figure C.4* illustre le dispositif de mesure. La masse et la température sont sélectionnées en fonction des polymères selon la norme ISO 1133. L'appareil est relié à un ordinateur permettant de collecter les informations et de calculer l'indice. Les étapes de mesures sont les suivantes :

- Préchauffage du four et du piston pendant 4 minutes
- Insertion de 7 g de granulés dans le four
- Préchauffage de 3 minutes pour amener les granulés à l'état fondu
- Début de la mesure par la descente du piston sous la masse

- Coupage toutes les 15 secondes du jonc en sortie de filière à l'aide d'un « couteau » automatisé
- Relevé des masses des différents échantillons par pesée

Les masses sont ensuite incorporées dans le logiciel de mesure pour obtenir une valeur moyenne de l'indice de fluidité en g/10 min. La masse utilisée lors de nos essais est de 2,16 kg. La température du four est fixée à la température de filage du polymère en sortie de filière. Elle est donc de 215°C pour le PLA et 270°C pour les PET et PC.

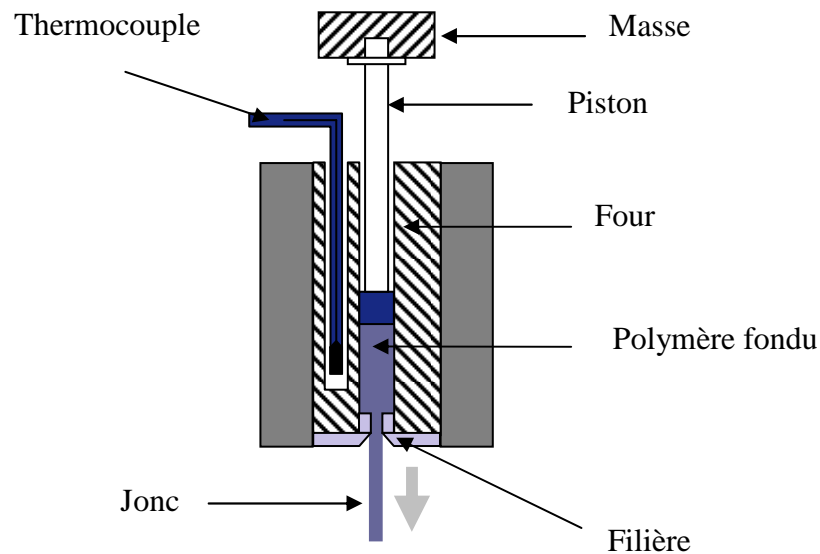


Figure C.4 Mesure de l'indice de fluidité par le Melt Flow Tester

Une valeur optimale de MFI pour la filabilité du polymère se situe entre 25 et 30 g/10 min.

I.3.2. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'étude des transitions thermiques des fils multifilamentaires de PLA, PET et PC s'effectue dans les mêmes conditions que celles décrites dans le *Chapitre B, paragraphe I.3.3.a.* Cependant, dans le cas des multifilaments, la masse de l'échantillon est de 5 mg et les transitions thermiques sont analysées à partir des premier et second cycles afin d'observer l'influence de l'étirage sur les propriétés thermiques des filaments.

I.3.3. L'analyse des propriétés mécaniques

Avant de procéder aux tests mécaniques, nous avons déterminé le diamètre moyen des filaments unitaires (utilisé dans le calcul du module d'Young) pour chaque formulation étudiée. Pour y parvenir, nous avons réalisé une coupe transversale des fils multifilaments. Une image de cette coupe est ensuite capturée à l'aide d'une caméra numérique couplée à un microscope binoculaire : Axiolab Pol de Carl Zeiss. Une représentation schématique du montage expérimental est donnée en **Figure C.5**. Cette image est ensuite traitée à l'aide du logiciel Perfect-Image de Clara Vision. Trois points du contour de chaque filament sont pointés, le logiciel procède ensuite à une interpolation pour en obtenir le diamètre. Le diamètre de 50 filaments est déterminé, au minimum, au niveau de chaque coupe pour obtenir une moyenne représentative de chaque échantillon.

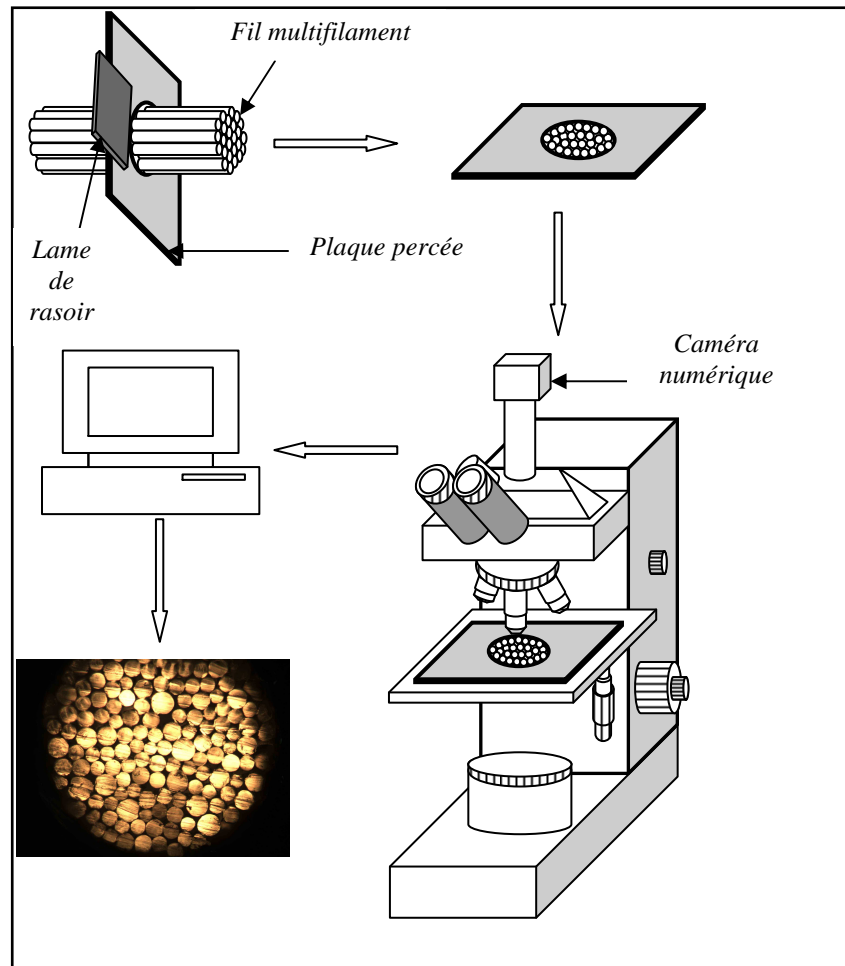


Figure C.5 Montage expérimental pour la détermination du diamètre moyen des filaments par microscopie

Les mesures des propriétés mécaniques ont été réalisées selon la norme NF EN ISO 5079 sur des filaments unitaires extraits des fils multifilaments. Pour ce faire, nous avons utilisé un banc de traction Zwick 1456 constitué d'une traverse mobile associée à un capteur de force de 10 N. Tous les tests ont été menés sous une atmosphère standard (température de $20 \pm 2^\circ\text{C}$, humidité relative de $65 \pm 5 \%$). La longueur entre les mâchoires a été fixée à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 20 mm/min. Tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trente tests durant lesquels a été mesurée la force F (N) en fonction de l'allongement ΔL (mm). Les valeurs de module d'Young, de contrainte à la rupture et d'allongement à la rupture des filaments ont ainsi pu être déterminées.

II. Optimisation du filage

II.1. Influence de la nature et de la quantité d'ensimage

L'ensimage est un composé huileux utilisé dans l'industrie textile afin de lubrifier les fibres durant le procédé de filage. Cet agent a pour but de [3] :

- Lubrifier les fibres pour diminuer les frottements occasionnés lors des passages sur les rouleaux (fibre/métal) et par leur propre contact (fibre/fibre): le glissement des fibres est amélioré
- Diminuer l'électricité statique en dissipant les charges électriques créées lors des frottements
- Améliorer la cohésion entre les fibres et donc la qualité du bobinage

La formulation chimique de cet agent est une émulsion huile/eau faisant intervenir différents composés : un lubrifiant, un émulsifiant, un agent antistatique, un agent de cohésion et des additifs divers.

La nature des agents utilisés dans cette formulation dépend de la nature de la fibre à enrober. En effet l'adhésion du lubrifiant et de l'agent de cohésion doit être suffisante sans pour autant pénétrer à l'intérieur de la fibre et de ce fait agir sur les propriétés finales du fil multifilamentaire. Les agents antistatiques dépendent des coefficients de friction fibre/métal et fibre/fibre. La composition exacte des ensimages commerciaux est malheureusement difficile à obtenir. Cependant de manière générale, les lubrifiants sont des huiles comportant

des groupements esters et résistant à haute température (température des rouleaux par exemple). Les émulsifiants sont des composés comprenant des groupements hydrophiles et hydrophobes et les agents antistatiques des éléments conducteurs comme des sels métalliques. Des additifs comme des agents antioxydants, anti-bactériens, anti-corrosion ou mouillants peuvent encore être introduits. Ces additifs représentent moins de 5 % en masse de la composition. L'ensimage peut être utilisé pur ou dilué dans une quantité d'eau distillée selon la viscosité du mélange. La solution finale est de manière générale appliquée à hauteur de 1 % en masse de la fibre. Les ensimages utilisés lors notre étude ont été fournis par la société partenaire Eurodye-CTC sous les références Crosanol IPP11 (dans le cas du PC) et Crosanol IPA07 (dans le cas du PET et PLA) déjà dilués à 30 %. Pour des enjeux commerciaux, la composition chimique exacte de ces solutions n'a pas pu être révélée.

II.2. Influence du conditionnement des granulés avant filage sur les propriétés du fil

Nous verrons dans cette partie l'influence de l'étuvage des granulés avant filage (cf. **Tableau C-3**) sur le MFI des granulés et sur les propriétés thermiques et mécaniques des filaments ainsi obtenus. Les filaments étudiés ont été réalisés avec une vitesse du rouleau d'étirage de 400 m/min.

II.2.1. Indice de fluidité

L'étude de l'indice de fluidité des polymères à la température de filage (T_7 de l'extrudeuse monovis) permet de prédire l'écoulement du polymère lors de sa transformation. Selon les conditions de séchage, les valeurs de MFI ont été relevées. Peu de différences de fluidité ont été obtenues par variation de la température ou du temps de séchage. Les valeurs moyennes sont indiquées dans le **Tableau C-4**. Un polymère est considéré filable lorsque son MFI se situe entre 25 et 30 g/10 min. Cependant la forte viscosité du polycarbonate, même à plus haute température, nous contraint à transformer ce polymère avec un faible écoulement. Le fil obtenu ne permet cependant pas un étirage important du fait de la rigidité du polymère (maximum 400 m/min). Au contraire, le PET se révèle très fluide à la température de filage. La diminution de cette température à 260°C diminue sa fluidité à 30 g/10 min mais

occasionne des problèmes d'alimentation de la matière du fait de sa température de fusion très proche (255°C). En effet le polymère n'est que partiellement fondu lors de l'extrusion et ne permet pas de contrôler la pression exercée en sortie de filière. La montée en température jusqu'à 270°C permet de réguler la sortie des filaments. Malgré son importante fluidité, des filaments de PET ont été obtenus avec un étirage pouvant aller jusqu'à 1000 m/min. Dans le cas du PLA, l'indice de fluidité est de 28,5 g/10 min à 215°C et permet un filage régulier jusqu'à 700 m/min au niveau du rouleau d'étirage.

	215°C	270°C
PC		9,8
PLA	28,5	
PET		52

Tableau C-4 MFI des polymères seuls

II.2.2. Propriétés thermiques

Dans le cas du polycarbonate, le temps de séchage à 80°C des granulés avant filage est fixé à 0, 4 et 12 heures. Le *Tableau C-5* présente les valeurs de la température de transition vitreuse relevées sur les thermogrammes des filaments. De manière générale, la T_g du polymère oscille autour de 146°C. Le temps de séchage plus ou moins long des granulés ne semble pas modifier la transition vitreuse des filaments.

Temps (h)	T_g (°C)
0	145,9
4	145,9
12	146,6

Tableau C-5 Température de transition vitreuse des filaments de PC en fonction du temps de séchage à 80°C des granulés avant filage

Dans le cas du PLA, la température d'étuve est fixée à 60°C ou 80°C pendant 12 heures. Les courbes DSC des filaments obtenus (*Figure C.6*) ne montrent que peu de différence dans les transitions thermiques du polymère durant la montée en température. La température de

transition vitreuse du polymère reste proche de 61°C. Dans les deux cas, un pic de cristallisation froide de faible enthalpie est observé vers 98°C.

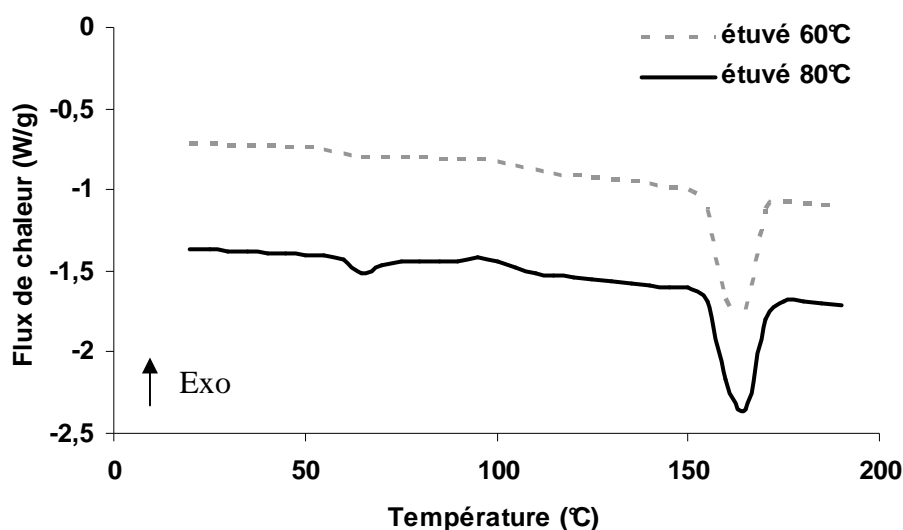


Figure C.6 Courbes DSC des filaments de PLA étuvés à 60°C et 80°C avant filage

L'étude du PLA sous forme de monofilaments dans le **Chapitre B** a révélé une température de cristallisation froide du polymère proche de 125°C. Cette perte de 27°C au passage du monofilament au multifilament est probablement liée à une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires après l'opération de filage-étirage. En effet l'étape d'étirage permet d'orienter et d'organiser les chaînes du polymère, augmentant ainsi sa cristallinité. L'apparition du pic de cristallisation froide à plus basse température montre la plus grande facilité du polymère à cristalliser. De plus la diminution de l'enthalpie de ce pic entraîne une augmentation du taux de cristallinité. Ceci est vérifié à l'aide des valeurs relevées sur les thermogrammes et présentées dans le **Tableau C-6**. La cristallinité des filaments de PLA atteint 42 %. La cristallinité du polymère avant filage était de 1 % (**Chapitre B**). L'orientation des chaînes macromoléculaires durant le filage permet d'augmenter considérablement le taux de cristallinité du PLA. Le taux de cristallinité du PLA est connu pour être fortement dépendant de la stéréochimie du polymère. Pour des PLA ayant des quantités de D-lactide supérieures à 20 %, le polymère est amorphe, tandis qu'il est fortement cristallin si la quantité de D-lactide est inférieure à 2%. Cicero *et al.* ont obtenu, à partir d'un PLA contenant 4 % de D-lactide, des filaments avec des taux de cristallinité de 35 % [4]. Cependant avec une

proportion de D-lactide de 2 %, les filaments peuvent atteindre une cristallinité de 45 %, similaire aux résultats que nous obtenons (proportion de D-lactide de notre PLA = 1,8 %).

La température de séchage des granulés de PLA avant filage (60 ou 80°C) ne modifie pas de manière significative les transitions thermiques des filaments obtenus. Cependant le filage du polymère non séché reste infructueux. Le séchage des granulés est donc une étape indispensable au filage du PLA.

Température (°C)	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	T _f (°C)	X _c (%)
60	60,6	99,3	163,1	42,5
80	62,7	97,4	164,4	41,2

Tableau C-6 Températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation froide (T_{cc}), de fusion (T_f) et taux de cristallinité (X_c) des filaments de PLA étuvés à 60°C et 80°C avant filage

II.2.3. Propriétés mécaniques

Les filaments de PC obtenus après différents temps de séchage ont été étudiés sur le banc de traction afin de déterminer leurs modules d'Young, contraintes et allongements à la rupture. Leur diamètre moyen est de 57 µm [± 5,5] avec un écart-type non négligeable. La **Figure C.7** présente l'évolution de ces paramètres en fonction du temps de séchage des granulés. Dans un premier temps nous observons une augmentation de la contrainte à la rupture avec le temps de séchage (**Figure C.7 (a)**) passant de 212 à 261 MPa à respectivement 0 et 12 heures. De la même manière, une légère augmentation du module d'Young (**Figure C.7 (b)**) est observée passant de 2,86 à 3,65 GPa pour les mêmes temps d'étuve. L'allongement à la rupture reste quant à lui stable avec des valeurs proches de 35 % (**Figure C.7 (c)**).

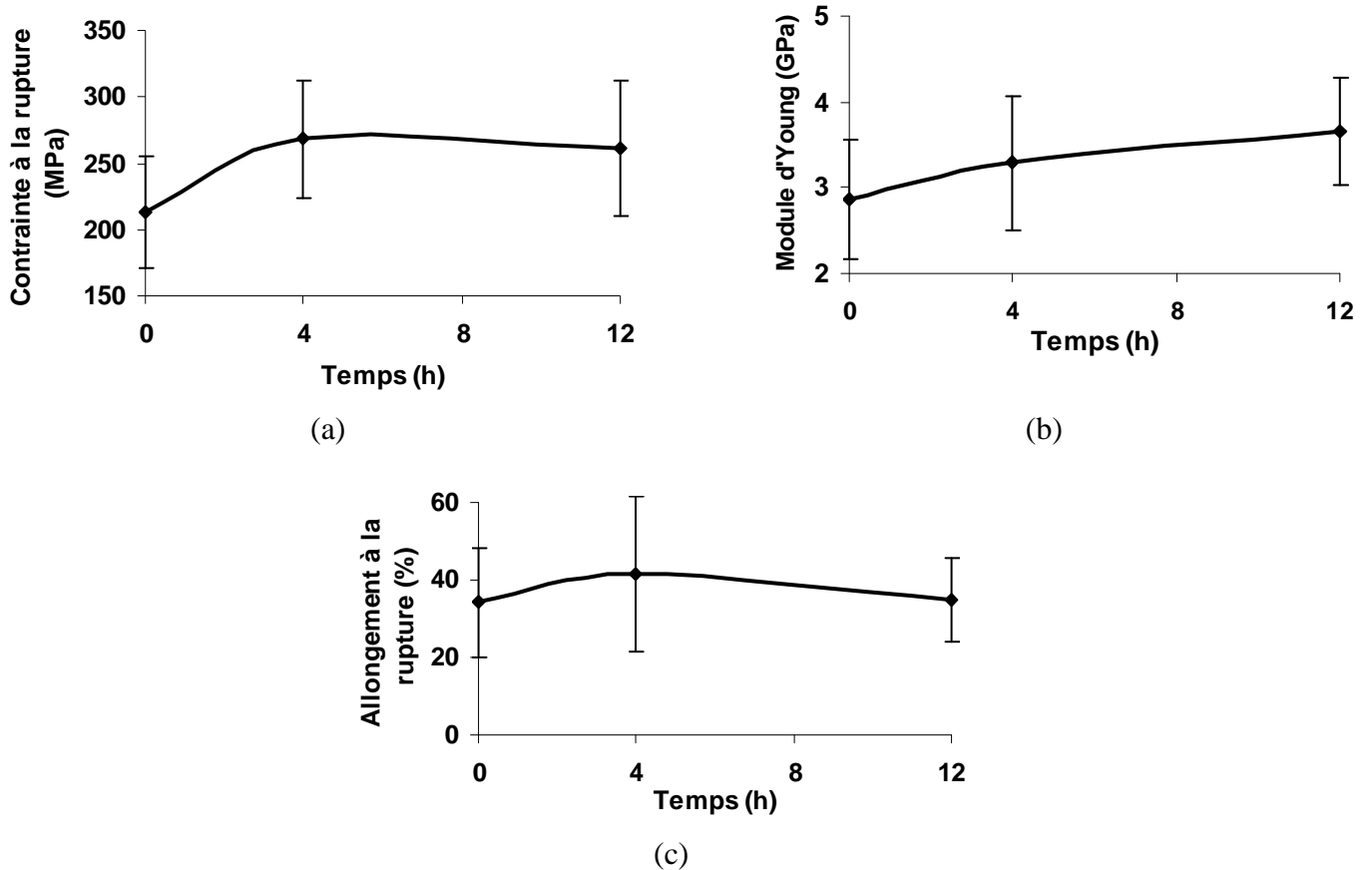


Figure C.7 Contrainte à la rupture (a), module d'Young (b) et allongement à la rupture (c) des filaments de PC en fonction du temps de séchage des granulés avant filage

Les écart-types importants autour des valeurs moyennes mécaniques sont dus à une grande disparité des diamètres des filaments. En effet, la viscosité élevée du PC ne permet pas de réguler de manière constante le débit de la pompe volumétrique lors du filage. Cette variation d'alimentation de la matière entraîne une hétérogénéité de la finesse des filaments. Malgré une valeur non précise des paramètres mécaniques, une tendance concernant l'évolution de ces paramètres avec le temps de séchage peut être dégagée. Ainsi, l'augmentation de la contrainte et du module avec le temps de séchage peut s'expliquer par la diminution de la réaction d'hydrolyse du PC lors de l'extrusion du procédé de filage. En effet plus le polymère est séché, moins la présence d'eau dans la matrice est importante. Les coupures de chaînes dues à l'hydrolyse diminuent les propriétés mécaniques du polymère.

De la même manière, l'étude des propriétés mécaniques des filaments de PLA, présentées dans le **Tableau C-7**, montre l'augmentation des propriétés mécaniques du polymère étuvé à plus haute température. En effet la contrainte à la rupture passe d'une valeur de 109 à 194

MPa et le module d'Young de 4 à 4,5 GPa pour une différence de température d'étuve de 20°C. Dans ce cas nous observons également une diminution de l'allongement à la rupture (de 67 à 51 %). La coupure des chaînes macromoléculaires du PLA en présence d'humidité plus importante lors du procédé de filage semble diminuer les résistances mécaniques des filaments. Les filaments obtenus à 400 m/min ont un diamètre de 50 µm [± 5].

	Module d'Young (Gpa)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Allongement à la rupture (%)
étuvé 60°C	4,0 [± 0,8]	109,4 [± 20]	66,6 [± 14,1]
étuvé 80°C	4,5 [± 0,65]	193,8 [± 42]	51,0 [± 6,4]

Tableau C-7 Propriétés mécaniques des filaments de PLA étuvés à 60°C et 80°C avant filage pendant 12 heures

II.3. Influence des vitesses et températures des rouleaux : cas particulier du PLA

L'étude des propriétés électriques des monofilaments étirés en sortie d'extrudeuse dans le **Chapitre B** a montré l'influence de l'étirage sur la conductivité électrique des filaments chargés. En effet l'application d'un étirage sur des composites polymère / NTC favorise l'orientation des nanotubes dans le sens de la fibre et augmente la distance inter-tubes [5,6,7]. Il est donc nécessaire dans ce cas d'augmenter la quantité de charges afin de préserver la conductivité des filaments. Cependant une teneur trop importante en NTC crée des défauts au sein du polymère et diminue considérablement les propriétés mécaniques des fibres [8,9] pouvant provoquer des casses lors du procédé de filage [10]. C'est pourquoi lors de notre étude, nous avons choisi de pratiquer un étirage le plus faible possible pour préserver la conductivité électrique (10^{-3} S/m) des filaments de PLA contenant un taux maximal de 4 % de NTC. L'étude de la conductivité électrique d'un monofilament étiré de PLA / 4 % NTC dans le **Chapitre B** a montré qu'un diamètre minimum de 80 µm est nécessaire pour la conservation de la conductivité. Dans ce chapitre, nous avons déterminé le diamètre moyen des filaments de PLA, étirés à 400 m/min, autour de 50 µm.

Une relation empirique liant les paramètres de filage au titre des filaments (unité de mesure de la finesse des fibres en g /km) est la suivante :

$$\text{Titre} \cong \frac{D_p \times d \times V_p}{V_{r_2}} \times 1000 \quad \text{Équation C-1}$$

Avec le Titre en Tex (g/km),

D_p = le débit de la pompe volumétrique (cm³/tour)

d = la densité du polymère (d (PLA) = 1,24)

V_p = la vitesse de la pompe volumétrique (tour/min)

V_{r_2} = la vitesse du rouleau d'étirage (m/min)

Le titre des filaments est obtenu à partir des diamètres en μm observés au microscope par la relation suivante :

$$\text{Titre} \cong \frac{\pi \times \phi^2 \times d}{4000} \quad \text{Équation C-2}$$

Avec le Titre en Tex (g/km),

Φ = le diamètre du filament (μm)

d = la densité du polymère (d (PLA) = 1,24)

Le débit de la pompe est maintenu constant à 3,5 cm³/tr et la vitesse est fixée à 28 tr/min. La variation de la vitesse du rouleau permet de modifier le titre de la fibre et donc son diamètre. La diminution de la vitesse du rouleau permet d'obtenir des filaments de plus gros diamètre. La vitesse d'étirage est diminuée jusqu'à 150 m/min (**Tableau C-2**) pour obtenir d'après les **Équation C-1** et **Équation C-2** un diamètre théorique de monofilament de 100 μm (supérieur au 80 μm requis pour l'obtention d'un filament de PLA chargé conducteur). L'influence de cette diminution sur les propriétés thermiques et mécaniques des filaments de PLA seuls est étudiée dans les paragraphes suivants. La diminution de la vitesse d'étirage entraîne un temps de séjour prolongé des filaments sur le rouleau. La température de celui-ci doit également être adaptée à sa vitesse. Le passage d'une température Tr_2 de 110°C à 90°C est également étudié. Les filaments étudiés ont été obtenus à partir de granulés étuvés 12 heures à 80°C.

II.3.1. Propriétés thermiques

Les transitions thermiques des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage ont été déterminées à partir des thermogrammes de DSC lors de la montée en température. La **Figure C.8** présente les thermogrammes des filaments de PLA obtenus pour une température de rouleau de 110°C et des vitesses de rouleau d'étirage variables allant de 150 à 400 m/min (cf. **Tableau C-2**). Nous remarquons dans un premier temps la diminution progressive du pic de cristallisation froide avec la diminution de vitesse du rouleau jusqu'à sa disparition à 150 m/min. A l'inverse pour une température de rouleau de 90°C, nous remarquons sur la **Figure C.9** une augmentation de l'enthalpie de ce pic avec la diminution de la vitesse. La **Figure C.10** montre l'évolution de la température de cristallisation froide, relevée au sommet du pic, dans les deux cas. De manière plus significative nous remarquons, avec la diminution de V_{R2} , une augmentation de cette température à 110°C et inversement une diminution pour une température de rouleau de 90°C. A une température de rouleau (Tr_2) de 110°C et aux vitesses V_{R2} les plus lentes, le PLA cristallise à plus faible température laissant supposer une augmentation de la cristallinité du polymère dans ces conditions de filage.

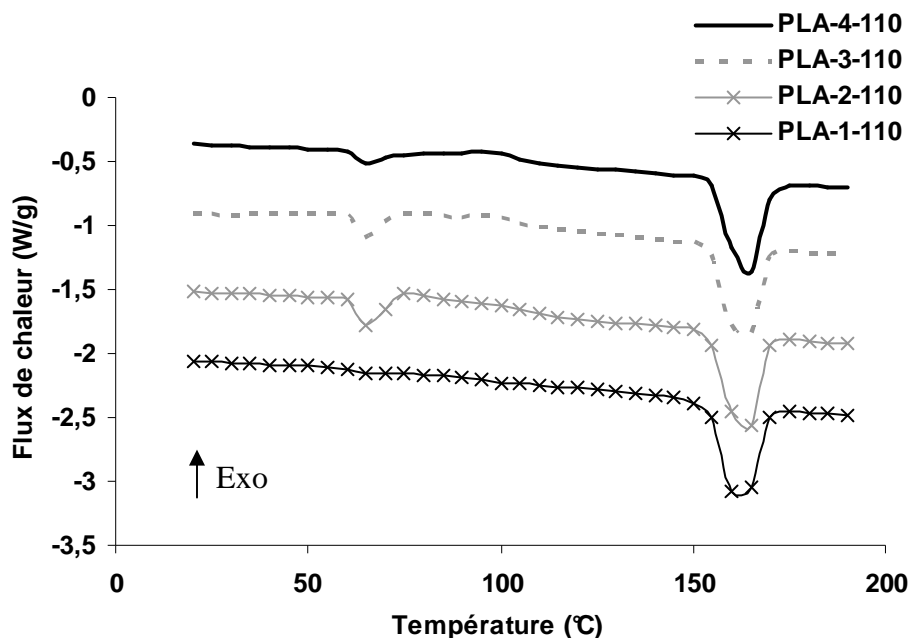


Figure C.8 Courbes DSC des filaments de PLA en fonction de la vitesse du rouleau d'étirage à $Tr_2 = 110^\circ\text{C}$

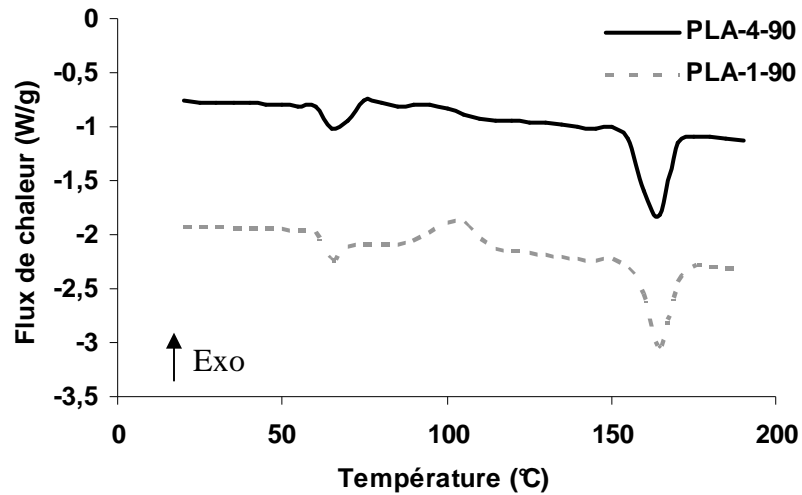


Figure C.9 Courbes DSC des filaments de PLA en fonction de la vitesse du rouleau d'étirage à $Tr_2 = 90^\circ\text{C}$

Ce paramètre est vérifié sur la **Figure C.11** avec la représentation du taux de cristallinité en fonction de Vr_2 à 90 et 110°C. Pour $Tr_2 = 110^\circ\text{C}$, le taux de cristallinité des filaments de PLA passe de 42 à 51 % en diminuant la vitesse de 400 à 150 m/min. A l'opposé, pour $Tr_2 = 90^\circ\text{C}$, la cristallinité diminue de 15 à 12 % aux mêmes vitesses.

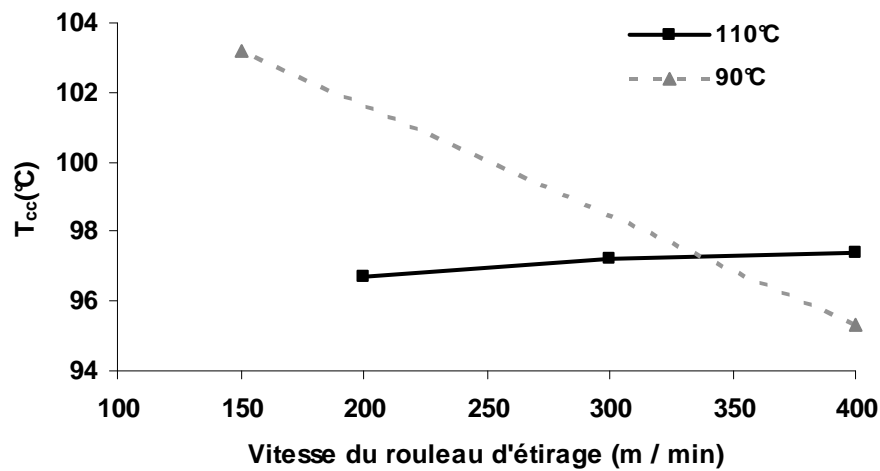


Figure C.10 Température de cristallisation froide (T_{cc}) des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage

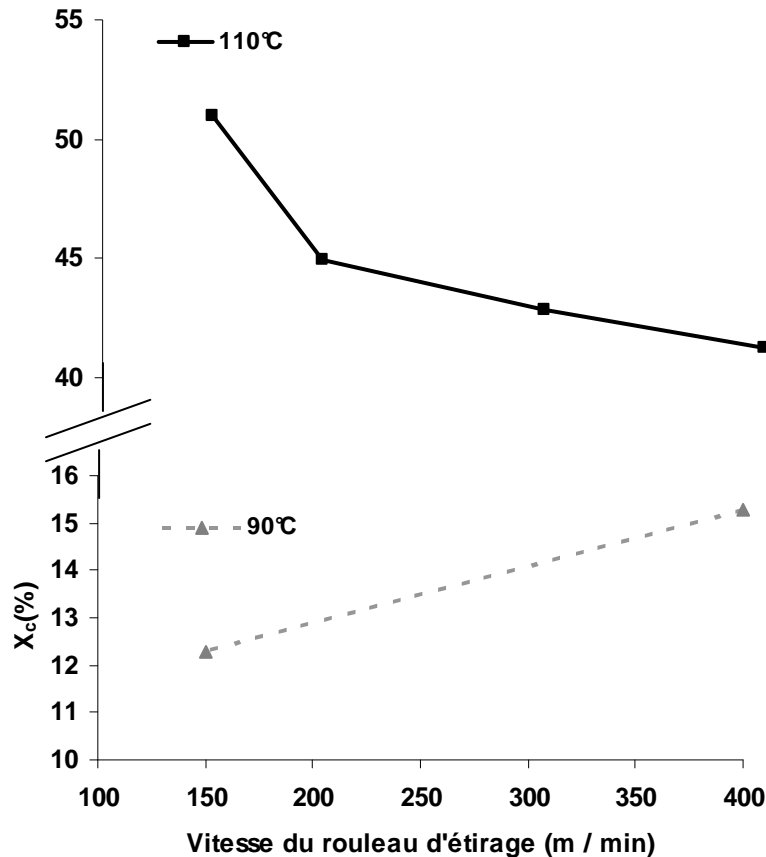


Figure C.11 Cristallinité (X_c) des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage

L'étude bibliographique du *Chapitre A* a montré que l'augmentation de la vitesse d'étirage augmente la cristallinité du polymère. Ceci est dû à la meilleure orientation des chaînes macromoléculaires dans le sens de la fibre. Ce phénomène se retrouve dans notre étude dans le cas d'une température de rouleau de 90°C. Le phénomène inverse pour $Tr_2 = 110^\circ\text{C}$, c'est-à-dire une diminution de la cristallinité avec l'étirage, peut s'expliquer par un traitement thermique des filaments sur le rouleau à faible vitesse et haute température. En effet le temps de séjour des filaments à 150 m/min est plus important que celui à 400 m/min. A plus faible vitesse, les filaments subissent un traitement isotherme favorisant la cristallisation du polymère à faible cinétique de cristallisation. Ce traitement semble prépondérant sur l'étirage pour une température de 110°C. Inversement pour une température de rouleau de 90°C, l'étirage est prépondérant sur le traitement thermique.

La valeur minimale de cristallinité des filaments est atteinte au moment où la compétition entre ces deux phénomènes est la plus importante. Il est donc possible de déterminer, en fonction de la température du rouleau d'étirage, la vitesse d'étirage conduisant au minimum

de cristallinité des filaments (**Figure C.12**). La zone (1) est la zone de prépondérance du traitement isotherme et la zone (2) celle de l'étirage. Le minimum de la courbe, correspondant à la cristallinité minimum C_m , se décale vers de plus hautes vitesses d'étirage et une valeur plus importante de cristallinité pour des températures de rouleau plus élevées.

A 110°C, dans les conditions testées, le minimum C_m n'est pas atteint tandis qu'à 90°C nous nous situons déjà dans la zone (2).

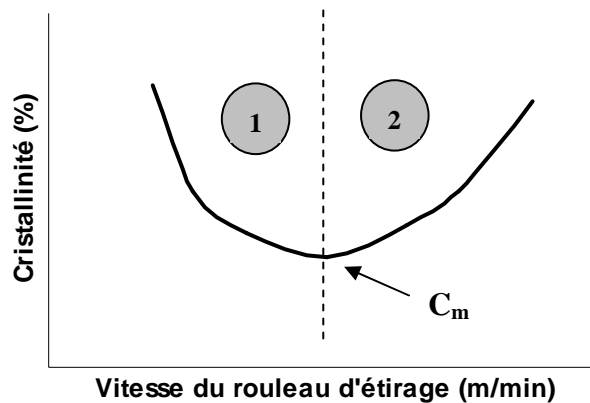


Figure C.12 Comportement théorique de la cristallinité des filaments en fonction de la vitesse du rouleau d'étirage à une température de rouleau fixe

II.3.2. Propriétés mécaniques

II.3.2.a. Diamètres moyens des filaments

Les diamètres des filaments de PLA obtenus selon différentes vitesses et températures de rouleau d'étirage sont présentés dans le **Tableau C-8**. Nous remarquons dans un premier temps que le diamètre des monofilaments constituant le multifilament diminue logiquement avec l'étirage. Ils passent ainsi de 62,4 à 54,5 μm respectivement à 150 et 400 m/min à 110°C. Nous remarquons ensuite la différence significative de finesse des filaments en fonction de la température du rouleau. En effet, à une vitesse de 150 m/min, les fibres produites à 90°C possèdent un diamètre de 81,3 μm contre 62,4 μm à 110°C. Le traitement thermique appliqué sur le rouleau permet d'augmenter la mobilité des chaînes et de favoriser l'étirage des macromolécules. Un traitement thermique à plus haute température permet donc de diminuer la finesse des fibres. Cette différence est moins significative à plus haute vitesse d'étirage (400 m/min), le temps de séjour des filaments sur le rouleau étant plus court. Ces résultats

montrent également que l'approximation du diamètre des filaments par l'utilisation de l'*Équation C-1* ne révèle qu'une valeur théorique de diamètre car cette relation ne prend pas en compte la température exercée sur les filaments lors de l'étirage. La valeur théorique de 100 μm à 150 m/min est très éloignée des valeurs réelles de diamètres des filaments obtenus. Seul l'échantillon PLA-1-90 possède un diamètre de filaments requis pour l'obtention de filaments chargés conducteurs ($> 80 \mu\text{m}$). Ces conditions de filage ($V_{r2} = 150 \text{ m/min}$ et $Tr_2 = 90^\circ\text{C}$) semblent donc les plus appropriées pour le filage futur des nanocomposites conducteurs.

Echantillon	V_{r2} (m/min)	Diamètre (μm)
PLA-1-90	150	81,3 [$\pm 5,3$]
PLA-4-90	400	58,4 [$\pm 6,4$]
PLA-1-110	150	62,4 [$\pm 4,9$]
PLA-2-110	200	63 [$\pm 5,2$]
PLA-3-110	300	55,5 [± 6]
PLA-4-110	400	54,5 [$\pm 5,4$]

Tableau C-8 Diamètres moyens des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température d'étirage

II.3.2.b. Module d'Young, contrainte et allongement à la rupture

Les propriétés mécaniques des mêmes filaments de PLA ont été déterminées. Les *Figure C.13*, *Figure C.14* et *Figure C.15* représentent respectivement la contrainte à la rupture, le module d'Young et l'allongement à la rupture des filaments en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage. Pour une température de rouleau de 110°C , la contrainte à la rupture des filaments augmente avec la diminution de la vitesse passant de 195 à 230 MPa à 400 et 150 m/min. Pour $Tr_2 = 90^\circ\text{C}$, nous observons comme précédemment le phénomène inverse avec une augmentation de 153 à 195 MPa aux mêmes vitesses. Un comportement similaire est obtenu pour le module d'Young des filaments. Celui-ci passant de 4,5 à 5 GPa à 110°C et 4,1 à 3,3 GPa à 90°C pour des vitesses d'étirage respectivement de 400 et 150

m/min. De manière générale, l'augmentation de la contrainte à la rupture et du module d'Young est due à une meilleure orientation des macromolécules lors de l'étirage et à l'augmentation du taux de cristallinité.

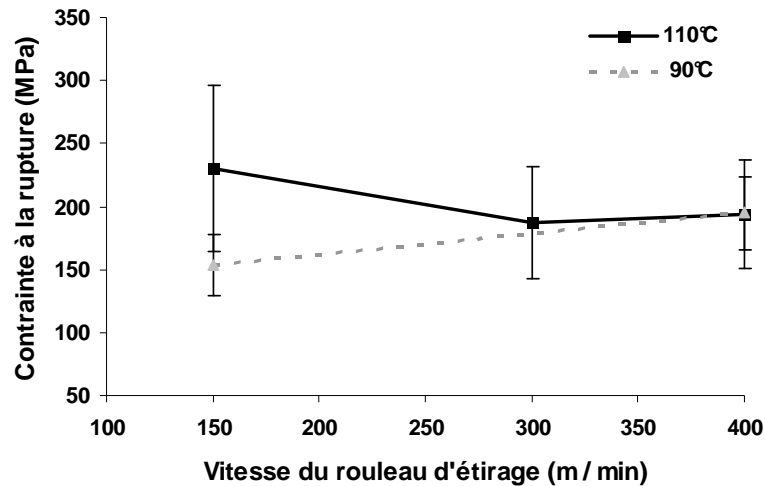


Figure C.13 Contrainte à la rupture des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage

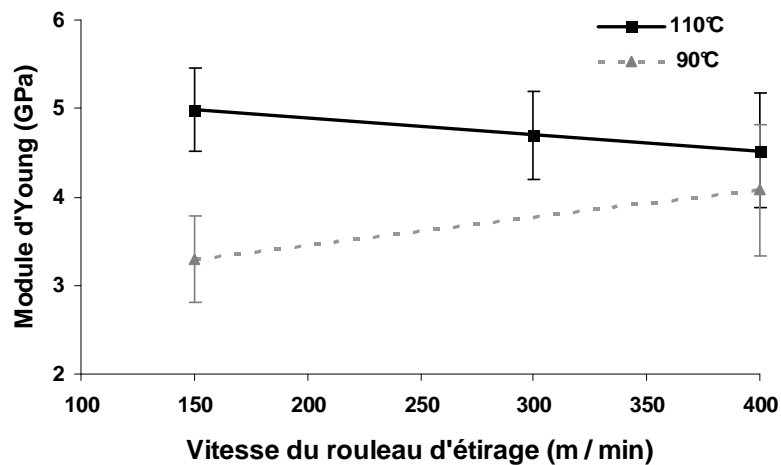


Figure C.14 Module d'Young des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage

Pour les filaments élaborés dans cette étude, la compétition entre l'orientation des macromolécules par étirage et la cristallinité du polymère déterminera les valeurs de ces deux paramètres. Pour une faible vitesse d'étirage (150 m/min), la différence de contrainte et de module entre les filaments élaborés à 110°C et 90°C est principalement due à la différence de cristallinité importante (~ 40 %). Cependant à 400 m/min, la différence diminue fortement,

jusqu'à disparaître. Le phénomène d'étirage est dans ce cas prépondérant. En effet malgré une importante différence de cristallinité à cette haute vitesse d'étirage (~ 30%), les filaments de PLA possèdent des propriétés mécaniques très proches.

A haute vitesse, l'étirage et l'orientation des chaînes déterminent les propriétés mécaniques des filaments tandis qu'à faible vitesse, la cristallinité influence ces propriétés. Ce comportement se retrouve également dans l'évolution de l'allongement à la rupture. A faible vitesse, l'allongement est de 140 % à 90°C et à peine de 40 % à 110°C, se qui s'explique par une faible cristallinité des filaments produits à 90°C. Alors qu'à plus haute vitesse (400 m/min), les valeurs d'allongement se rejoignent à 53 %.

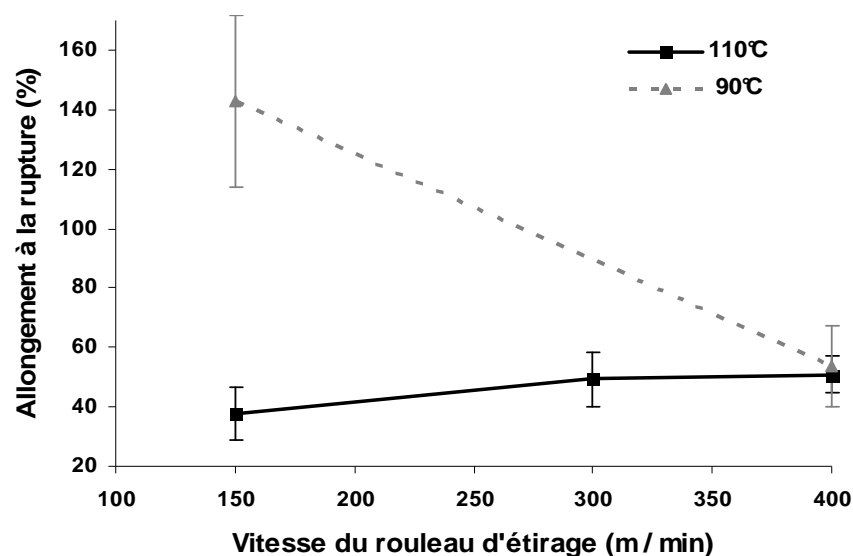


Figure C.15 Allongement à la rupture des filaments de PLA en fonction de la vitesse et de la température du rouleau d'étirage

L'étirage a dans ce cas plus d'influence sur le comportement d'allongement que la cristallinité. L'orientation des chaînes du polymère dans le sens de la fibre stabilise l'allongement à la rupture des filaments.

III. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons pu montrer que de nombreux paramètres de filage peuvent influencer les propriétés thermiques et mécaniques des filaments de polymère. Le temps et la température de séchage des granulés avant filage influent sur les propriétés mécaniques

finale des filaments. En effet de manière générale, une augmentation de la température et de la durée du séchage entraîne une amélioration des propriétés mécaniques.

Le procédé de filage-étirage permet d'augmenter de manière significative le taux de cristallinité du PLA. La cristallinité des filaments obtenus peut être augmentée de deux manières : soit par un traitement thermique sur le rouleau d'étirage lors du procédé, soit par une vitesse d'étirage plus importante. Dans le premier cas, la vitesse d'étirage doit être suffisamment faible et la température du rouleau suffisamment importante pour permettre un traitement thermique des filaments durant leur séjour sur le rouleau. Celui-ci permet d'accélérer la cristallisation du polymère. Dans le deuxième cas, la vitesse d'étirage doit être plus importante et la température du rouleau plus faible pour ne chauffer que légèrement les filaments (au-dessus de la T_g) facilitant l'opération d'étirage. Les propriétés mécaniques sont quant à elles améliorées par la cristallinité des filaments et l'orientation des macromolécules. A faible étirage, une importante cristallinité des filaments permet d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments. A fort étirage, seule l'orientation des chaînes du polymère influe sur les propriétés.

Dans la suite de notre étude, l'incorporation de nanotubes de carbone dans les filaments de polymère nous permettra d'obtenir des filaments anti-statiques voire conducteurs d'électricité. Cependant la présence des charges modifie les caractéristiques des polymères en augmentant leur cristallinité et en apportant des défauts mécaniques par leur agglomération. De plus l'introduction de plastifiant dans le cas du PLA modifie également la fluidité des mélanges. Les résultats du *Chapitre B* sur la présence des charges et du plastifiant dans les polymères et les résultats du *Chapitre C* sur l'influence des paramètres de filage sur les propriétés finales des filaments seront donc exploités dans le chapitre suivant afin de déterminer les conditions de filage pour l'obtention de filaments conducteurs. Cependant les résultats obtenus dans ce chapitre montrent que les conditions de filage, permettant d'obtenir des diamètres de filaments supérieurs à 80 μm , mènent à une faible cristallinité du polymère et à de faibles propriétés mécaniques des filaments. Dans le cas des filaments conducteurs, les propriétés mécaniques ne seront donc pas optimales. De plus l'ajout d'une importante quantité de charges (4 % en masse) peut également altérer la filabilité des nanocomposites. C'est pourquoi dans le chapitre suivant, l'élaboration de fibres anti-statiques, en alternative aux fibres conductrices, possédant une plus faible quantité de charges et de meilleures propriétés mécaniques sera également étudiée.

Références bibliographiques

- [1] P. Pötschke, T.D. Fornes, D.R. Paul, *Polymer*, 2002, 43, 3247-3255.
- [2] S. SolarSKI, F. Mahjoubi, M. Ferreira, E. Devaux, P. Bachelet, S. Bourbigot, R. Delobel, P. Coszach, M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, P. Degée, P. Dubois, *Journal of Materials Science*, 2007, 42, 5105-5117.
- [3] W. Klein, "Man-made Fibres and their Processing," in *The Textile Institute- Manual of Textile Technology*, Stephen Austin and Sons Limited, Volume 6 (UK: 1994).
- [4] J.A. Cicero, J.R. Dorgan, J. Garrett, J. Runt, J.S. Lin, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2839-2846.
- [5] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, 47, 1704-1714.
- [6] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen, *Polymer*, 2005, 46, 10355-10363.
- [7] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemicals Physics Letters*, 2000, 330, 219-225.
- [8] A. Marcincin, M. Hricova, K. Marcincin, J. Legén, A. Ujhelyiova, D. Bonduel, M. Claes , *Conférence Lille3000 Futurotextiles Proceedings*, 2006, Lille, 135-146.
- [9] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2079-2084.
- [10] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, 47, 1704-1714.

D. Filage des nanocomposites

polymère/NTC

I. Elaboration de fibres anti-statiques

Dans le cadre du projet européen Inteltext, l'obtention de fibres anti-statiques est une alternative à l'obtention de fibres conductrices. En effet le risque de non filabilité des polymères chargés à haut taux de nanotubes de carbone (4 % en masse) nous conduit à réaliser dans un premier des fibres anti-statiques nécessitant une quantité moins importante de charges et donc plus facilement réalisables. Les fibres anti-statiques rencontrées dans le commerce possèdent des valeurs de résistance comprises entre 10^6 et $10^{11} \Omega$. Ces nouvelles fibres anti-statiques pourraient être employées afin de dissiper les charges électrostatiques dans différentes applications (tapis roulants, automobile...).

Les essais de filage des nanocomposites ont été réalisés dans les mêmes conditions que le polymère seul. Ceci nous permet de déterminer l'unique influence des nanotubes de carbone dans les filaments polymères. Cependant, la dispersion des charges et la fluidité des mélanges ne permettent pas de réaliser des filaments contenant un taux élevé de NTC. Dans cette première partie nous étudierons les filaments de polymère possédant un taux limite de 2 % en nanotubes, pourcentage jusqu'auquel il est possible d'obtenir des filaments sans plastifiant. Ce pourcentage peut varier selon la nature du polymère.

I.1. Filage des polymères chargés jusqu'à 2 % de NTC

Les filaments de polymères chargés ont été réalisés dans les conditions de filage décrites précédemment dans le *Chapitre C*. Le *Tableau D-1* (déjà présenté dans le chapitre précédent) rappelle ces paramètres. Les températures et vitesses indiquées dans ce tableau sont présentées sur le schéma du procédé de filage en *Figure C.2* du *Chapitre C*.

Polymère	Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2	
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	Tr ₁ (°C)	Vr ₁ (m/min)	Tr ₂ (°C)	Vr ₂ (m/min)
PLA	210	215	220	218	215	215	215	70	200	110	400
PET	255	260	262	264	264	265	270	95	200	105	400
PC	200	220	230	250	260	270	270	160	200	180	400

Tableau D-1 Conditions de filage des polymères chargés

Tous les filaments ont été produits à une vitesse d'étirage de 400 m/min. A titre de comparaison, les filaments de polymères non chargés ont été réalisés à partir de granulés extrudés dans les mêmes conditions que les nanocomposites. Les mélanges à base de PLA et PC ont été séchés 12 heures à 80°C et les PET 4 heures à 140°C.

Le **Tableau D-2** présente la filabilité des différentes formulations dans les conditions de filage du polymère seul. Nous remarquons dans un premier temps la non filabilité des nanocomposites comprenant un taux supérieur à 2 %. Dans le cas du PET la concentration maximale de NTC permettant la filabilité du mélange est de seulement 1 %. Ceci est certainement dû à la présence d'agglomérats plus importants dans le PET que dans les autres polymères (cf **Chapitre B, paragraphe II.3.**). Ces amas de nanotubes conduisent à la formation de défauts dans le polymère, diminuant ainsi ses propriétés mécaniques. A partir de 3 % en charges, les défauts sont présents dans tous les polymères. D'autres phénomènes, conduisant à la non filabilité des mélanges, seront étudiés dans ce chapitre.

	% NTC			
	0	1	2	3
PLA	+	+	+	-
PC	+	+	+	-
PET	+	+	-	-

Tableau D-2 Résultats de filage des mélanges en fonction de la nature du polymère et du pourcentage de NTC : (+) filable; (-) non filable

L'étude de la fluidité des mélanges, des propriétés thermiques, mécaniques et électriques des filaments nous permettra de mettre en évidence l'influence des nanotubes de carbone et des paramètres de filage sur les filaments nanocomposites.

I.2. Techniques de caractérisation

I.2.1. L'indice de fluidité à l'état fondu

Les mesures d'indice de fluidité (Melt Flow Index : MFI) ont été réalisées selon les conditions décrites dans le **Chapitre C**. La température du four est fixée à la température de

filage du polymère en sortie de filière. Elle est donc de 215°C pour les systèmes à base de PLA et 270°C pour ceux à base de PET et PC. La masse appliquée sur le piston est de 2,16 kg.

I.2.2. Caractérisation thermique

L'étude des transitions thermiques par DSC des fils multifilaments à base de PLA, PET et PC s'effectue dans les mêmes conditions que celles décrites dans le *Chapitre C, paragraphe I.3.2.*

I.2.3. L'analyse des propriétés mécaniques

Comme expliqué dans le *Chapitre C, paragraphe I.3.3.*, les diamètres des filaments ont dans un premier temps été relevés à l'aide d'un microscope optique. Les caractéristiques mécaniques des filaments (module d'Young, contrainte et allongement à la rupture) ont pu être ensuite déterminées à l'aide du banc de traction.

I.2.4. Mesure de conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique des multifilaments ont été réalisées à partir du protocole décrit dans le *Chapitre B, paragraphe I.3.1.* pour le monofilament. Cependant afin de maintenir une cohésion des monofilaments lors de la mesure, il est nécessaire d'appliquer une torsion sur le fil multifilament. Cette torsion est appliquée lors de l'opération de débobinage, à l'aide d'un continu à retordre de la marque Berliner, et est de l'ordre de 51 tours par mètre.

I.3. Propriétés des filaments

I.3.1. Fluidité des nanocomposites avant filage

L'introduction de nanotubes de carbone au sein d'une matrice polymère augmente de manière significative la viscosité à l'état fondu de celui-ci [1]. En effet, la présence des NTC conduit à

la formation de nœuds physiques dans le composite. L'étude de l'indice de fluidité (Melt Flow Index (MFI)) des composites à base de PLA, PET et PC montre l'évolution de la fluidité des mélanges en fonction de leur taux de charges. La **Figure D.1** présente les indices de fluidité obtenus aux températures de filage des nanocomposites en fonction de leur teneur en charges.

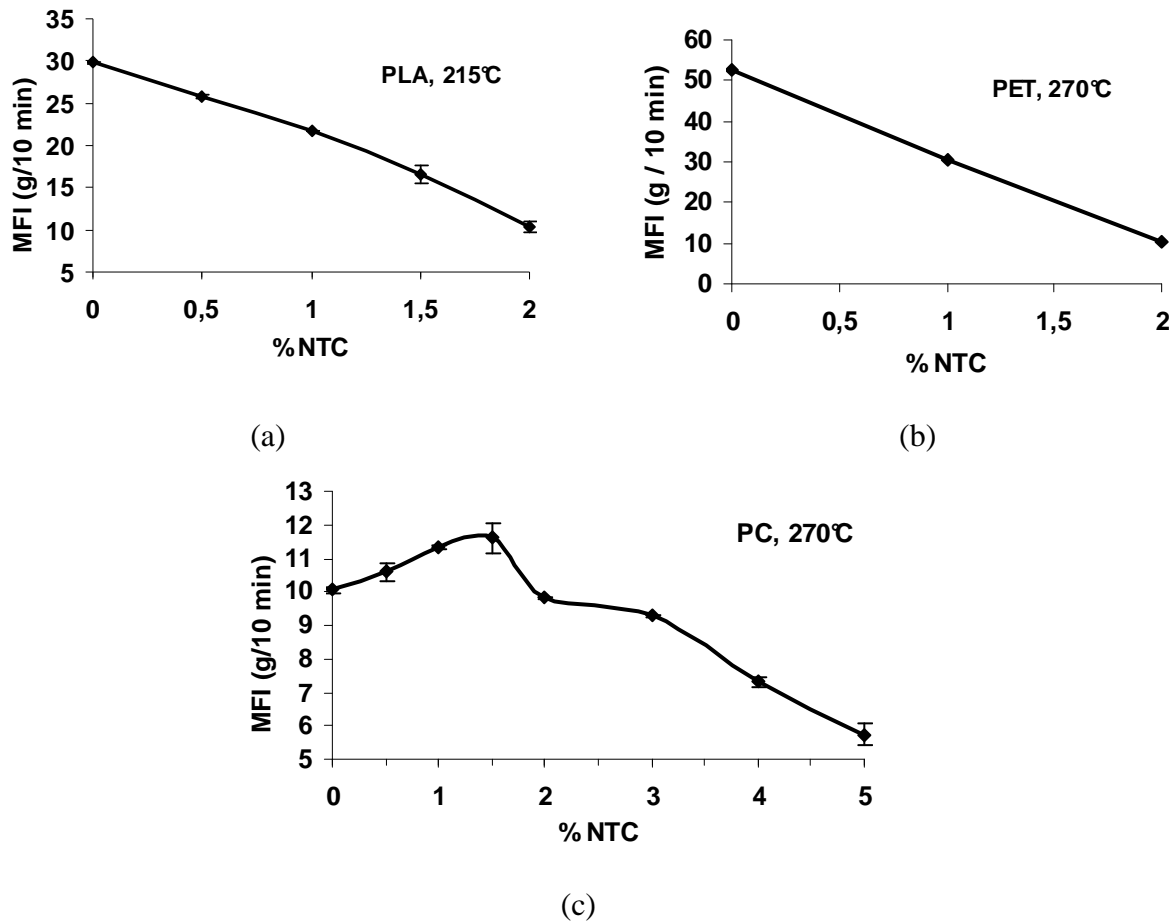


Figure D.1 MFI des PLA (a), PET (b) et PC (c) en fonction du taux de NTC

De manière générale, nous observons une diminution de l'indice de fluidité avec la teneur en NTC, correspondant à une augmentation de la viscosité. Ce phénomène a également été observé dans le cas du polypropylène chargé jusqu'à 5 % en nanotubes de carbone [2]. Cependant dans le cas particulier du polycarbonate, une augmentation de la fluidité est d'abord mise en évidence pour les faibles teneurs en NTC. Ce résultat est obtenu pour une quantité de nanotubes inférieure au seuil de percolation (2 %). Comme nous l'avons observé précédemment dans le **Chapitre B, paragraphe II.2.1.a.**, une diminution de la température de transition vitreuse (T_g) du polycarbonate apparaît avec l'introduction de NTC. L'effet

lubrifiant des nanotubes est particulièrement mis en évidence dans le cas du polymère amorphe. Ceci peut expliquer l'augmentation de fluidité du PC chargé par la très grande mobilité des chaînes du polymère. A la formation du réseau physique de nanotubes, l'effet lubrifiant de ceux-ci n'est plus prépondérant, la viscosité du mélange augmente.

Cette diminution de la fluidité des mélanges en présence de charges est un paramètre limitant dans la transformation des composites en multifilaments. En effet l'écoulement du polymère à travers les filières doit être optimal afin de favoriser la tenue mécanique des filaments et leur capacité d'étirage en sortie d'extrusion. Pour chaque polymère chargé à 2 % de NTC, le MFI se situe autour de 10 g/10 min au lieu des 25 g/10 min permettant une fluidité adéquate au procédé de filage. Un indice de fluidité trop faible peut conduire à la casse des filaments après une première opération d'étirage en sortie de filière. Dans le cas des PLA et PET, l'indice de fluidité des polymères chargés à plus de 2 % en masse n'a pu être mesuré. L'écoulement des mélanges est trop faible à la température de filage du polymère seul. Ceci explique notamment la non filabilité de ces mélanges. L'étude de la fluidité des mélanges nous permet de déterminer la limite de filabilité des composites autour de 2 % en masse de charges.

I.3.2. Cristallinité des PLA et PET

Comme nous l'avons démontré dans le *Chapitre B, paragraphe II.2.1.a.*, l'incorporation de nanotubes de carbone dans les polymères semi-cristallins, PET et PLA, augmente la cristallinité de ces polymères par leur effet nucléant. La *Figure D.2* présente les thermogrammes des filaments de PLA contenant de 0 à 2 % en NTC lors de la première montée en température.

Nous remarquons dans un premier temps un léger décalage du pic de cristallisation froide vers les plus faibles températures avec l'incorporation de nanotubes. Les courbes de refroidissement (non présentées dans cette partie) montrent quant à elles l'apparition d'un léger pic de cristallisation. Peu de modifications de la cristallinité des filaments de PLA avec l'introduction des charges sont observées.

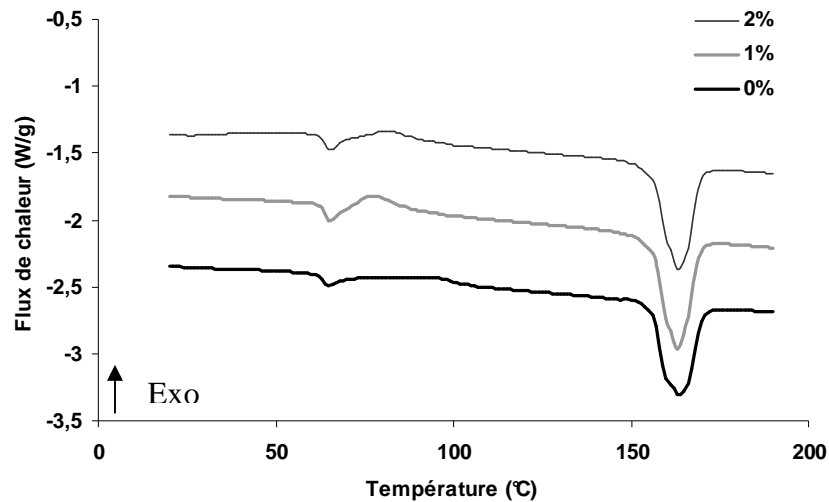


Figure D.2 Courbes DSC des filaments de PLA en fonction du taux de NTC (montée en température)

Dans le cas du PET, la Figure D.3 illustre les courbes DSC issues de la montée en température et du refroidissement des filaments chargés à 0 et 1 % en NTC.

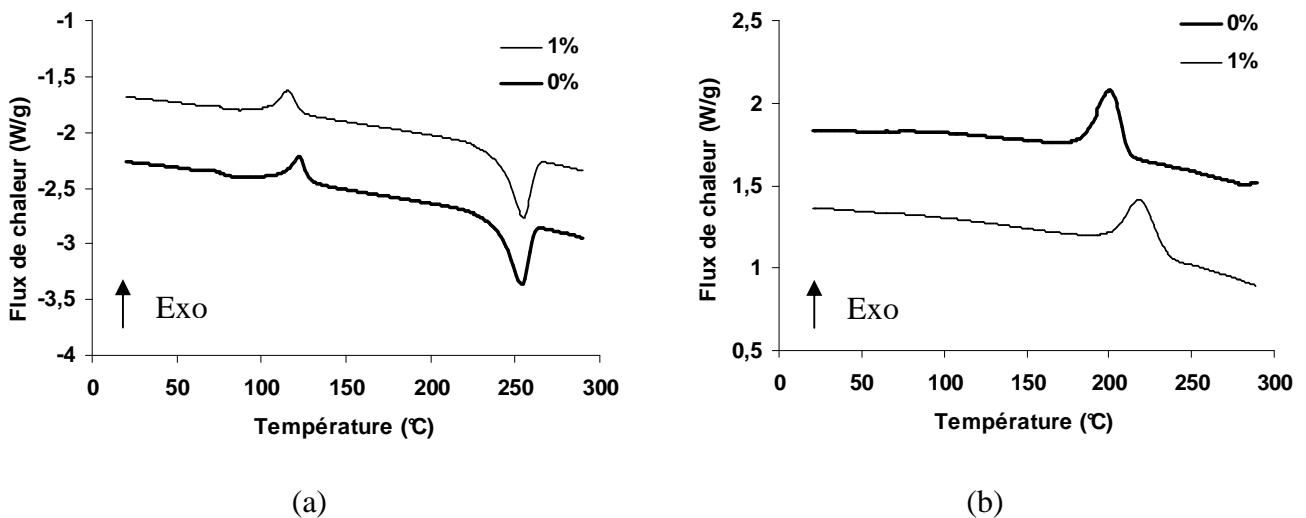


Figure D.3 Courbes DSC des filaments de PET en fonction du taux de NTC : montée en température (a) et descente en température (b)

De la même manière que pour le PLA, nous observons un décalage de la température de cristallisation froide (T_{cc}) vers les basses températures mais également un décalage de la température de cristallisation (T_c) vers les hautes températures avec l'ajout de nanotubes. Le **Tableau D-3** récapitule les différentes valeurs relevées au sommet des pics ainsi que le taux

de cristallinité des filaments calculé à partir des enthalpies. Dans le cas du PLA, un décalage d'environ 15°C de T_{cc} est observé. Le PET présente quant à lui une augmentation de 18°C de sa T_c . L'effet nucléant des nanotubes de carbone, permettant une cristallisation avancée des chaînes du polymère, est également présent dans les polymères sous forme de filaments. Cependant le taux de cristallinité (X_c) des filaments chargés n'est que peu modifié par rapport aux filaments de polymères seuls filés dans les mêmes conditions. Le pourcentage de phase cristalline des filaments semble indépendant de la teneur en NTC. En effet les courbes DSC étant relevées à l'issue du premier cycle de chauffe, l'influence du filage est notable dans les analyses thermiques. Dans notre cas, l'influence sur les transitions thermiques du procédé de transformation des polymères en filaments est prépondérante à l'influence des charges sur ces mêmes propriétés. Le procédé de filage-étirage permet d'améliorer significativement le taux de cristallinité, indépendamment du taux de charges. En effet au passage du monofilament au multifilament, le taux de cristallinité des systèmes à base de PLA a augmenté tandis que celui des systèmes à base de PET a diminué, tous deux de manière identique quelque soit le taux de NTC.

Polymère	% NTC	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
PLA	0	63,5	95,3	163,6	91,7	38,4
	1	64,1	78,2	163,1	89,5	40,1
	2	64,1	81,5	163,3	88,5	40,4
PET	0	78,1	122,5	254	201	14,1
	1	76,4	116,2	255,2	219	12,4

Tableau D-3 Températures de transitions thermiques et taux de cristallinité des filaments de PLA et PET chargés en NTC

La diminution de cristallinité des filaments de PET (passage de 36 % sous forme de monofilament extrudé à 14 % après filage des granulés issus de ce monofilament) semble liée aux paramètres de filage appliqués lors de la transformation. En effet, comme nous l'avons démontré dans le *Chapitre C*, un taux minimal de cristallinité (C_m) peut être atteint selon la vitesse et la température du rouleau d'étirage (cf. *Figure C.12*). Pour la même température ($Tr_2 = 105$ °C), la cristallinité des filaments de PET seul atteint 40 % pour une vitesse Vr_2 de 1100 m/min. Pour une température de rouleau de 105°C, la cristallinité du polymère

augmente avec la vitesse d'étirage, nous nous situons dans la zone (2) de la courbe. La plus faible cristallinité du PET à 400 m/min peut donc être due à une température de rouleau trop faible pour permettre soit un traitement thermique, soit une plus grande mobilité des chaînes permettant leur organisation.

I.3.3. Propriétés mécaniques des filaments

I.3.3.a. Diamètres moyens des filaments

Les diamètres moyens des différents filaments de polymères chargés sont présentés dans le **Tableau D-4**. dans le cas des PLA et PET, une légère diminution de la valeur moyenne des filaments est observée avec l'ajout de nanotubes de carbone. Ceci peut être dû à la diminution du débit de la pompe volumétrique avec la présence d'agglomérats de nanotubes. En effet, comme nous l'avons montré dans le **Chapitre B**, les agglomérats de NTC sont plus importants dans les nanocomposites à base de PLA et PET. La diminution du diamètre des filaments chargés est notamment plus importante dans le cas du PET où les agglomérats sont plus présents. Nous remarquons également que l'incorporation de NTC augmente la valeur des écart-types déterminée à partir des 50 mesures de diamètre au microscope. Les défauts créés par les agglomérats de nanotubes peuvent augmenter localement la finesse des fibres.

Polymère	% NTC	Diamètre (μm)
PLA	0	50,2 [\pm 5,4]
	1	46,7 [\pm 9,2]
	2	48,4 [\pm 7]
PC	0	57,4 [\pm 5,6]
	1	56,5 [\pm 6,1]
	2	57 [\pm 8]
PET	0	50 [\pm 2]
	1	45,5 [\pm 9,3]

Tableau D-4 *Diamètres moyens des filaments chargés produits à une vitesse d'étirage de 400 m/min*

La **Figure D.4** présente une vue longitudinale d'un filament de PLA chargé à 2 % en NTC relevée au microscope optique. Le diamètre du filament varie sur cette image de 45 à 77 μm

par la présence de nœuds en différents endroits de la fibre. Une dispersion peu homogène des NTC peut entraîner des défauts importants au sein du polymère pouvant limiter l'étirage applicable aux filaments chargés.

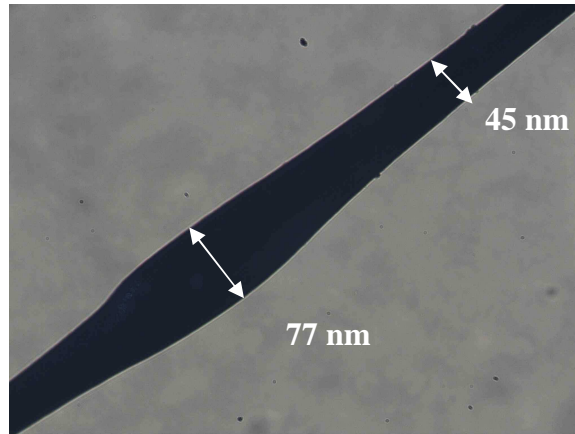


Figure D.4 Vue longitudinale au microscope optique d'une fibre de PLA chargée à 2 % de NTC

1.3.3.b. Contrainte à la rupture

Comme nous l'avons démontré dans le *Chapitre C, paragraphe II.3.2.*, les paramètres de filage influencent grandement les propriétés mécaniques des filaments. Celles-ci peuvent être améliorées soit par une cristallinité plus importante du polymère, soit par une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires lors du procédé. La **Figure D.5** montre l'évolution de la contrainte à la rupture des filaments de PC, PLA et PET chargés en NTC. Deux comportements sont mis en évidence. Le premier, dans le cas des PET et PC, montre une diminution de la contrainte avec l'ajout de nanotubes de carbone. Le deuxième, pour le PLA, ne montre que peu de modification de la valeur de la contrainte. Pour une meilleure lisibilité des courbes, les écart-types autour des valeurs moyennes ne sont pas représentés. Cependant leur grande amplitude nous permet de conclure sur la non modification de la contrainte des filaments de PLA avec le taux de charges. De nombreux auteurs ont pu montrer l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères avec l'insertion de nanotubes de carbone [3,4,5,6]. Ainsi Haggemueller *et al.* [7] ont observé une augmentation de la contrainte à la rupture de fibres de PMMA chargées jusqu'à 8 % en masse de NTC. Cependant la finesse des filaments se trouve modifiée par la teneur importante en charges. En effet l'étirage maximal pouvant être exercé sur les filaments diminue avec l'augmentation du

taux de NTC. Ainsi, selon les mêmes auteurs, une fibre de PMMA chargée à 1 % de NTC possèdera un diamètre minimal de 47 μm et une fibre de PMMA contenant 8 % de NTC, un diamètre minimal de 70 μm . L'ajout de nanotubes conduit à la formation d'agglomérats au sein du polymère pouvant être à l'origine de défauts entraînant la casse prématurée des filaments. La création de défauts plus importants au sein de nos mélanges peut expliquer la diminution de la contrainte avec la teneur en NTC, notamment dans le cas du PET et du PC. Pötschke *et al.* [8] ont également montré cette diminution pour des filaments de PC chargé à 0 et 2 % en NTC passant respectivement de 540 MPa à 360 MPa.

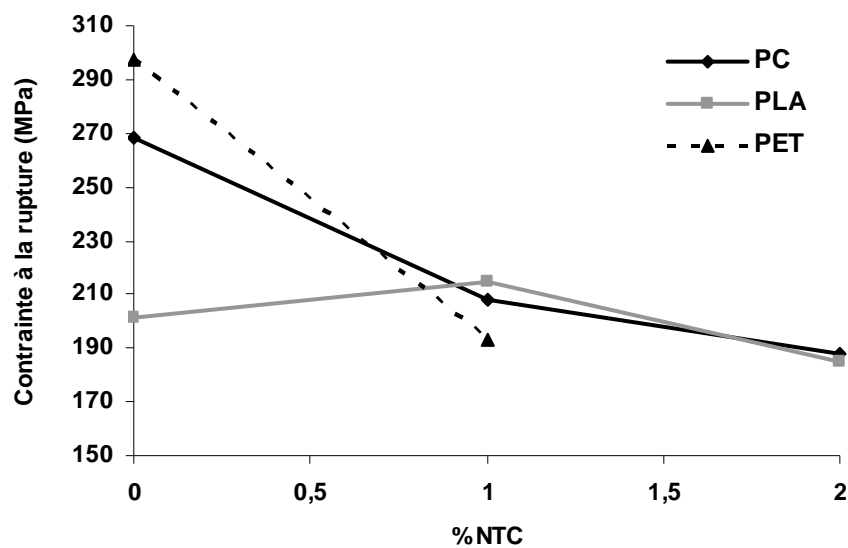


Figure D.5 Contrainte à la rupture des filaments de PC, PLA et PET chargés en NTC

Dans notre cas, la dispersion des nanotubes de carbone dans le PET semble très hétérogène. En effet la valeur de la contrainte à la rupture chute de 100 MPa avec seulement 1 % de charges. Cette mauvaise dispersion, et donc la formation d'importants agglomérats, peut également expliquer la non filabilité des mélanges en PET chargés à 2 % en NTC. La fluidité élevée de ce polymère entraîne une libre circulation des charges à l'état fondu, lors du procédé d'extrusion, et permet ainsi un regroupement des particules de forte affinité (liaisons de type Van der Waals). Song *et al.* [9] ont ainsi montré qu'une dispersion homogène de NTC dans une résine époxy conduit à une augmentation de la contrainte à la rupture avec la teneur en charge, et inversement qu'une dispersion hétérogène conduit à une diminution de sa valeur. Une dispersion plus homogène des NTC dans le PLA après filage semble être à l'origine de la stabilité de la contrainte à la rupture des filaments.

1.3.3.c. Module d'Young

Contrairement à la contrainte à la rupture, le module d'Young semble moins influencé par la dispersion des nanotubes au sein du polymère [9]. En effet, l'augmentation du module d'Young des fibres composites chargées en nanotubes de carbone a largement été démontré dans la littérature. Cependant, cette augmentation est plus ou moins importante selon l'affinité des charges pour la matrice et l'orientation de celles-ci. Bhattacharyya *et al.* [10] ont ainsi pu constater une stabilité du module des fibres de PP par l'ajout de 0,8 % en masse de NTC, expliqué dans ce cas par les faibles interactions entre les charges et la matrice conduisant à un faible transfert de charge de la matrice vers le renfort. Andrews *et al.* [3] ont quant à eux montré que l'alignement des NTC dans le même polymère permet d'augmenter de 40 % le module d'Young avec 2,5 % en masse de NTC.

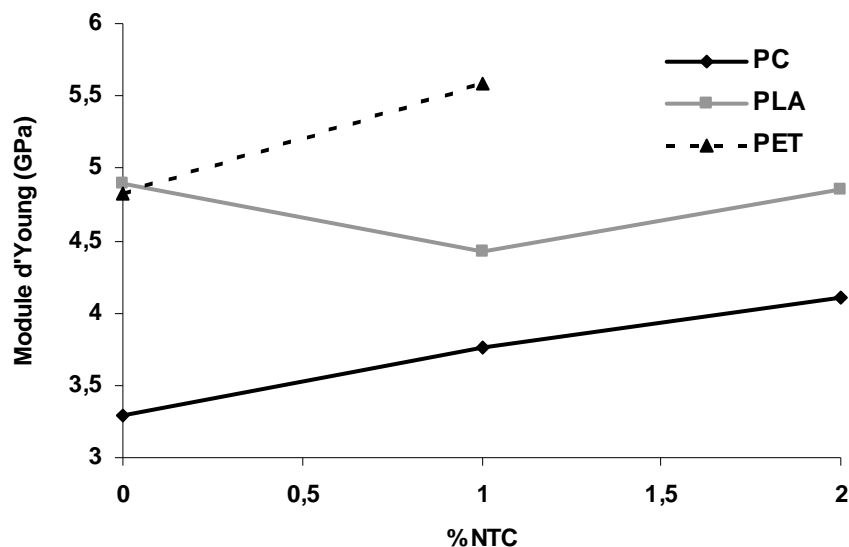


Figure D.6 Module d'Young des filaments de PC, PLA et PET chargés en NTC

Dans notre cas, une légère augmentation du module des filaments de PET et PC est observée avec l'ajout de NTC. Pour le PLA, les écart-types, non visibles sur ce graphique pour une meilleure lisibilité, nous permet de conclure sur la stabilité du module des filaments avec le taux de charges. Ces résultats montrent que les interactions entre les NTC et les différentes matrices et la dispersion de celles-ci en leur sein ne sont pas optimales pour assurer une amélioration significative des propriétés mécaniques des filaments.

1.3.3.d. Allongement à la rupture

La **Figure D.7** présente les allongements à la rupture des différents filaments chargés en fonction de leur teneur en NTC. La plupart des études montrent une diminution de l'allongement à la rupture des filaments par l'introduction de charges. En effet, les défauts créés par l'agglomération des charges limitent l'allongement du polymère. Cependant l'augmentation de l'allongement dans le cas du PLA et la stabilisation dans les cas du PET et du PC (les écart-types étant importants et similaires) peuvent également être associées à la formation des « nœuds » de nanotubes. En effet lors des essais mécaniques, nous avons pu constater que malgré le faible allongement du polymère, l'allongement des filaments était dû à la déformation des agglomérats de NTC en ces points de regroupement. Le glissement des nanotubes entre eux mais également entre leurs parois [11] permet d'augmenter l'allongement du filament. De plus comme nous l'avons démontré dans le **Chapitre B, paragraphe II.2.1.a.**, les nanotubes de carbone apportent un effet lubrifiant aux mélanges (même si celui-ci n'a pas pu être mis en évidence dans le cas du PLA). Cette lubrification des filaments composites permet de maintenir l'allongement des polymères en opposition avec la formation d'agglomérats pouvant fragiliser leur comportement.

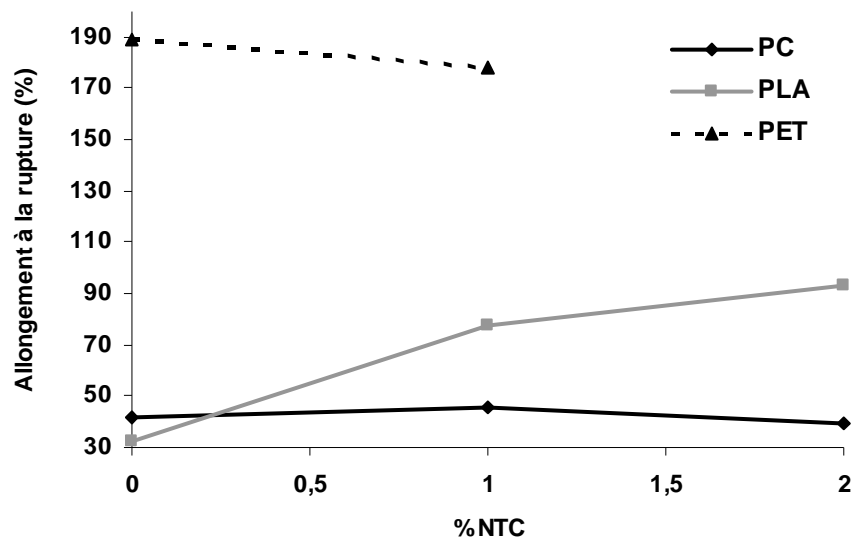


Figure D.7 Allongement à la rupture des filaments de PC, PLA et PET chargés en NTC

I.3.4. Propriétés électriques des filaments

Afin d'évaluer au mieux les résistances électriques de nos multifilaments composites, une étude de fils commerciaux a été réalisée par nos partenaires Nanocyl (Belgique) et Peratech (Royaume-Uni). A partir de leurs recherches, nous avons pu établir un classement d'appartenance suivant leur valeur de résistance (R (Ω)):

- Fibres isolantes : $R \geq 10^{12}$
- Fibres anti-statiques : $10^6 < R \leq 10^{11}$
- Fibres conductrices : $R \leq 10^6$

Le *Tableau D-5* présente les valeurs moyennes des résistances électriques des différents filaments polymères chargés obtenus lors de notre étude. De manière générale, nous pouvons classer ces différentes fibres dans la catégorie anti-statique. En effet malgré la valeur de résistance supérieure des filaments de polycarbonate, ils restent très proches de la zone anti-statique. La plus faible valeur de résistance obtenue pour le PET est due à la résistance intrinsèque plus faible du PET utilisé.

Polymère	% NTC	Résistance (Ω/cm)
PLA	1	6×10^{11}
	2	$2,4 \times 10^{11}$
PC	1	$1,3 \times 10^{12}$
	2	$1,4 \times 10^{12}$
PET	1	$9,1 \times 10^8$

Tableau D-5 Valeurs de résistance électrique des filaments composites

L'augmentation de la résistance électrique au passage du monofilament sortie d'extrusion ($R = 10^5 \Omega$ pour les composites chargés à 2 % pour un diamètre de 1,5 mm) au multifilament étiré s'explique par l'augmentation de la distance inter-tubes au moment de l'étirage (*cf Chapitre B*). Nous passons d'un état conducteur à un état anti-statique. L'obtention de multifilaments conducteurs nécessite une augmentation de la teneur en charge combinée à un étirage diminué.

I.4. Conclusion

L'incorporation de nanotubes de carbone au sein des polymères a pour effet de diminuer la fluidité des mélanges, et tout particulièrement à partir de la formation du réseau conducteur. La capacité de filage des composites est donc diminuée. De plus la formation d'agglomérats de particules, du fait des fortes interactions de type Van der Waals, mène à la création de points de regroupement, autrement appelés « nœuds », qui détériorent les propriétés mécaniques des filaments. La dispersion homogène des charges est donc un facteur clé pour garantir la filabilité des mélanges. Cependant une dispersion trop homogène des charges diminue la conductivité électrique. Malgré la filabilité des composites chargés à 2 % en NTC, l'obtention de filaments conducteurs est compromise. En effet la résistance électrique des composites augmente de manière significative, passant de l'état conducteur à l'état anti-statique, lors de l'étirage des filaments. Selon les résultats présentés dans le **Chapitre B**, une quantité minimale de 4 % en masse de NTC doit être introduite pour conserver la conductivité des filaments. Cependant seul les filaments à base de PLA permettent d'obtenir des fibres conductrices de diamètre suffisamment faible ($< 100 \mu\text{m}$) pour appliquer les procédés textiles par la suite (cf. **Figure B.17**). En effet, la présence d'agglomérats importants au sein du PET ne permet pas d'introduire une quantité supérieure à 1 % de NTC dans les filaments tandis que la dispersion plus homogène dans le PC nécessite une quantité plus importante de charges pour atteindre la conductivité électrique à faible diamètre (cf. **Figure B.16**).

Pour le PLA, seul polymère étudié par la suite pour l'obtention de fibres conductrices, possédant 4 % en masse de NTC, l'étirage exercé durant le procédé de filage doit être minimal afin de réaliser des filaments de $80 \mu\text{m}$ de diamètre. La seconde partie de ce chapitre aborde les techniques mises en œuvre pour l'élaboration de fibres conductrices par l'introduction d'un plastifiant permettant d'augmenter la mobilité des chaînes polymères durant le procédé de filage.

II. Elaboration de fibres conductrices : cas particulier du PLA

Le PET présentant un trop grand nombre d'agglomérats de NTC et le PC nécessitant une trop importante quantité de NTC pour l'obtention de fibres conductrices, seul le PLA est étudié dans cette partie. L'utilisation de 4 % de NTC dans le polymère, quantité indispensable pour conserver la conductivité après étirage, nécessite l'introduction d'un plastifiant pour augmenter la mobilité des chaînes polymères. Le plastifiant fourni par notre partenaire belge Eurodye est un composé ester biodégradable nommé ester phénolique d'acide alkyl (C₈-C₂₂) sulfonique de référence Crosadd I-ASE. Ce plastifiant sera nommé ASE (Acid Sulfonic Ester) tout au long de cette étude.

II.1. Filage des PLA et PLA/4 % NTC plastifiés

II.1.1. Paramètres de filage

L'influence du plastifiant dans les filaments de PLA est étudiée dans les conditions standards de filage du PLA également appliquées dans l'étude des fils nanocomposites chargés à 1 et 2 % en NTC. La température et la vitesse du rouleau d'étirage (rouleau 2) sont fixées respectivement à 110°C et 400 m/min. Dans le cas des composites PLA/4 % NTC (PLA-N4), les conditions sont modifiées afin d'obtenir le diamètre des filaments permettant de conserver la conductivité électrique des mélanges après étirage. Selon les résultats du *Chapitre C*, des filaments de PLA d'environ 80 µm de diamètre sont obtenus avec une vitesse et une température de rouleau d'étirage respectivement de 150 m/min et 90°C (cf. *Tableau C.8*). Cependant, ce chapitre a également révélé que l'incorporation de NTC dans le PLA pouvait réduire le diamètre des filaments en diminuant le débit de la pompe volumétrique par la présence des agglomérats. C'est pourquoi une vitesse de rouleau d'étirage plus faible de 110 m/min est également étudiée. Pour ces faibles vitesses, la température du rouleau doit être suffisamment faible pour conserver le plastifiant au sein du polymère. Une température Tr₂ de 90°C, requise pour l'obtention du diamètre adéquat, est donc appropriée. Cependant l'application d'une température de rouleau plus faible (comparée à 110°C) engendre une cristallinité et des propriétés mécaniques des filaments amoindries. Le *Tableau D-6* est un tableau récapitulatif des différentes conditions de filage des mélanges plastifiés.

Pour conserver le plastifiant à l'intérieur du polymère, la température de séchage des granulés avant filage est diminuée de 80°C à 60°C. En effet la migration du plastifiant à la surface du polymère, après un séchage à trop haute température, augmente les interactions des granulés avec la trémie d'alimentation métallique et ne permet plus un débit régulier d'alimentation durant le procédé.

Mélanges	Température (°C)							Rouleau 1		Rouleau 2	
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	T ₇	Tr ₁ (°C)	Vr ₁ (m/min)	Tr ₂ (°C)	Vr ₂ (m/min)
PLA plastifiés									200	110	400
PLA/4 % NTC plastifiés	210 215 220 218 215 215 215							70	125	90	150
									100		110

Tableau D-6 Conditions de filage des mélanges plastifiés avec et sans 4 % de NTC

II.1.2. Ensimage

Malgré la diminution de la température du rouleau d'étirage, la quantité importante de plastifiant présente dans les mélanges entraîne un dépôt de celui-ci sur les rouleaux durant le procédé de filage. L'ensimage, appliqué sur les filaments par un rouleau lécheur en sortie de filières, a pour but de lubrifier la surface des filaments afin de limiter les frottements avec le rouleau métallique et de maintenir la cohésion entre les monofilaments. Du fait de la présence du plastifiant, une quantité trop importante de composés huileux se situe à la surface des fibres. Ceci a pour effet d'augmenter l'adhésion des filaments aux rouleaux métalliques et de rendre difficile la récupération du multifilament après son passage sur le rouleau (les filaments restent « collés » au rouleau d'étirage). Afin de diminuer la quantité de lubrifiant, une dilution de l'ensimage est nécessaire. C'est pourquoi la proportion d'ensimage utilisée lors des essais de filage des PLA plastifiés et PLA nanocomposites plastifiés est fixée à 10 % en masse dilués dans l'eau (au lieu des 30 % exercés lors du filage des polymères non plastifiés). La teneur de cette dilution sur la fibre reste fixée à 1 % de la masse de la fibre.

II.1.3. Filabilité des nanocomposites

Le *Tableau D-7* présente les résultats de filage des composites plastifiés pour des températures d’extrusion identiques à celles employées lors du filage du polymère seul. Nous remarquons que des quantités minimales et maximales de plastifiant sont mises en évidence dans le cas du PLA et du PLA chargé. En effet une quantité maximale de 10 % en masse de plastifiant permet l’obtention de filaments de PLA sans NTC. La fluidité du mélange contenant 15 % de ASE est beaucoup trop importante pour permettre le filage de ce composé. A l’inverse une teneur minimale de 10 % de plastifiant est nécessaire pour permettre le filage du PLA chargé à 4 % de NTC. L’étude de la fluidité des mélanges ci-après nous permettra de conclure quant à l’influence de la quantité de plastifiant sur la filabilité des mélanges.

	% ASE			
	0	5	10	15
PLA	+	+	+	-
PLA / 4 % NTC	-	-	+	+

Tableau D-7 Résultats de filage des mélanges plastifiés avec et sans 4 % de NTC en fonction du pourcentage de plastifiant ASE : (+) filable; (-) non filable

Le *Tableau D-8* illustre la composition, la nomenclature et les conditions de filage des différents filaments plastifiés obtenus avec ou sans nanotubes de carbone.

Echantillon	% PLA	% ASE	% NTC	Vr ₁ (m/min)	Vr ₂ (m/min)	Tr ₂ (°C)
PLA	100	0				
PLA-A5	95	5	0	200	400	110
PLA-A10	90	10				
PLA-N4-A10 150				125	150	
PLA-N4-A10 110	86	10		100	110	
PLA-N4-A15 150			4	125	150	90
PLA-N4-A15 110	81	15		100	110	

Tableau D-8 Composition et paramètres de filage des différents filaments plastifiés réalisés

II.2. Propriétés des filaments : influence du taux de plastifiant

II.2.1. Influence sur la fluidité des nanocomposites avant filage

La mesure des indices de fluidité (MFI) à l'aide du Melt Flow Tester est réalisée à des températures distinctes en fonction de la présence ou non des nanotubes. En effet comme nous l'avons démontré dans le *paragraphe I.3.1.* de ce chapitre, la fluidité du PLA diminue avec le taux de charges. De ce fait l'écoulement de PLA chargé à plus de 2 % en NTC ne peut être mesuré à la température de filage du polymère, 215°C. Pour mesurer cet indice d'un mélange contenant 4 % de NTC, la température d'essai est augmentée à 250°C. Cependant, cette température ne pourra être appliquée lors du filage des nanocomposites plastifiés car la température de début de dégradation du plastifiant est de 220°C (cf. *Chapitre B, Figure B.31*).

La *Figure D.8* présente les indices de fluidité des PLA et PLA/4 % NTC plastifiés respectivement à 215°C et 250°C. L'introduction du plastifiant augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires. Par conséquent, l'indice de fluidité des PLA et PLA/4 % NTC se trouve augmenté en présence de plastifiant. La grande mobilité des chaînes permet d'augmenter de manière significative la fluidité des composites passant de 30 à 86 g/10 min à 215°C dans le cas du PLA non chargé en NTC contenant 0 et 15 % de plastifiant. Une fluidité de 86 g/10 min ne permet pas le filage de filaments. Cet indice est beaucoup trop élevé pour pouvoir transformer les composites par le procédé de filage. Ceci explique qu'il ne soit pas possible d'obtenir des filaments de PLA contenant 15 % de plastifiant.

Dans le cas du PLA chargé, l'indice de fluidité n'augmente que de 12 points, passant de 17 à 29 g/10 min par ajout de 10 % de ASE. L'augmentation de la fluidité du composite contenant 4 % de NTC augmente de manière plus modérée que celle du PLA seul. Le réseau physique de nanotubes reste une barrière quant à l'écoulement du polymère. Une quantité minimale de 10 % de plastifiant est nécessaire à la filabilité des composites. Des filaments de PLA-N4 ne contenant pas ou seulement 5 % de ASE n'ont pu être obtenus à la température de filage du polymère seul. De plus la capacité d'étirage apportée par la présence du plastifiant [12] permet de limiter les casses de filaments en sortie de filières provoquées par le grand nombre de défauts liés à la teneur en charge.

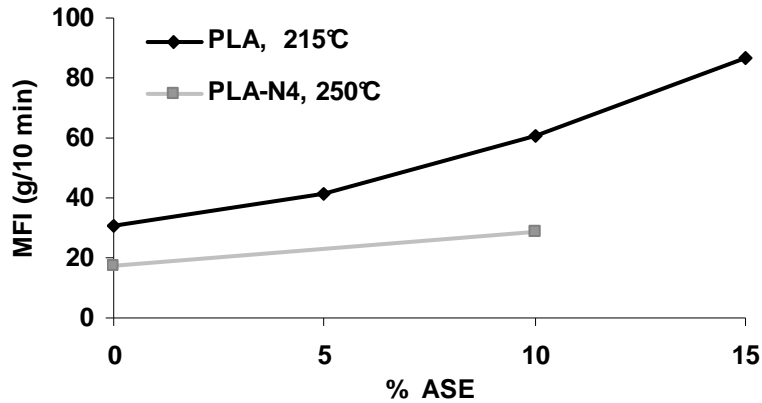


Figure D.8 MFI des PLA (215°C) et PLA/4 % NTC (250°C) en fonction du taux de plastifiant (0, 5, 10, et 15 %)

II.2.2. Influence sur les propriétés thermiques

II.2.2.a. La transition vitreuse

Les transitions thermiques des filaments de PLA produits à 400 m/min et PLA-N4 produits à 150 et 110 m/min en fonction de leur teneur en plastifiant sont étudiées. La *Figure D.9* présente l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) de ces filaments.

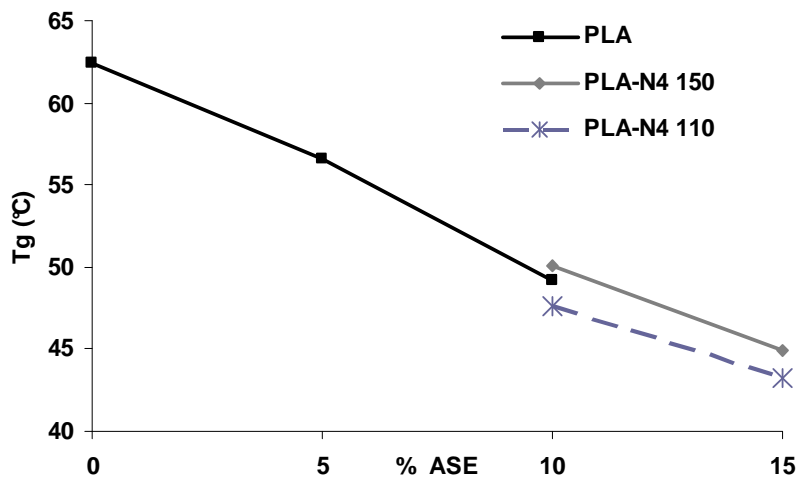


Figure D.9 Température de transition vitreuse (T_g) des filaments de PLA produits à 400 m/min et PLA/4 % NTC (produits à 150 et 110 m/min) en fonction du taux de plastifiant

Comme nous l'avons démontré dans le *Chapitre B*, le plastifiant diminue la température de transition vitreuse du polymère. Cette diminution s'applique également aux composites après filage. L'opération d'étirage pouvant orienter les chaînes macromoléculaires et diminuer leur mobilité, nous aurions pu supposer que la T_g des filaments plastifiés ne serait que peu modifiée, l'effet d'étirage pouvant compenser l'ajout du plastifiant. Cependant une diminution de 15 °C de la T_g des filaments de PLA avec l'ajout de 10 % de ASE est observée. De même pour les filaments PLA-N4, nous observons une chute de 5 °C de la T_g avec un ajout de 5 % de ASE pour le PLA-N4-A15 comparativement au PLA-N4-A10. Le plastifiant maintient la mobilité des chaînes polymères après filage.

II.2.2.b. La cristallinité

Nous avons pu démontrer dans le *Chapitre B*, que la présence du plastifiant augmentait la cristallinité du PLA. L'augmentation de la mobilité des chaînes favorise la formation des cristaux en diminuant l'énergie à apporter pour que celle-ci ait lieu. Dans l'étude des mêmes composés après filage, nous constatons que l'influence du plastifiant sur la cristallinité reste visible sous certaines conditions. La *Figure D.10* présente l'évolution de la température de cristallisation froide (T_{cc}) et du taux de cristallinité (X_c) des filaments plastifiés. Pour le PLA seul, nous remarquons dans un premier temps une diminution de T_{cc} de presque 10 °C avec l'ajout de 10 % de ASE. Le plastifiant a dans ce cas encore pour effet la formation plus rapide des cristaux. La cristallinité quant à elle augmente de 5 % avec la même proportion de plastifiant. Dans le cas des filaments chargés, les tendances restent les mêmes mais de plus faible amplitude avec seulement une diminution de T_{cc} de 2°C et une augmentation de cristallinité de 3 %. Ces modifications sont peu significatives. Cette différence de comportement entre les filaments chargés ou non, peut être due à la différence des conditions de filage. En effet nous avons pu voir dans ce chapitre lors de l'étude des fibres anti-statiques, que les paramètres de filage pouvaient avoir une influence plus importante que la présence des NTC sur la cristallinité des filaments. Les conditions de filage modifient la cristallinité du polymère de la même manière quelle que soit la teneur en charges.

La grande différence de température de cristallisation froide et de cristallinité entre les filaments de PLA seuls et PLA chargés s'expliquent notamment par la différence de ces paramètres dans le filage des mélanges. En effet le PLA sans charge a subi un étirage à 110°C

à 400 m/min tandis que les PLA-N4 ont subi un étirage à 90°C à 150 et 110 m/min. La plus haute température et la plus grande vitesse de rouleau entraînent une cristallinité plus importante du polymère, malgré la présence de NTC comme agents nucléants dans les autres filaments.

La faible évolution de T_{cc} et X_c des fibres chargées avec l'ajout de 5 % de plastifiant peut donc s'expliquer par la prédominance des température et vitesse du rouleau d'étirage sur la cristallisation du polymère. Le rôle du plastifiant est dans ce cas amoindri par les paramètres de filage non favorables.

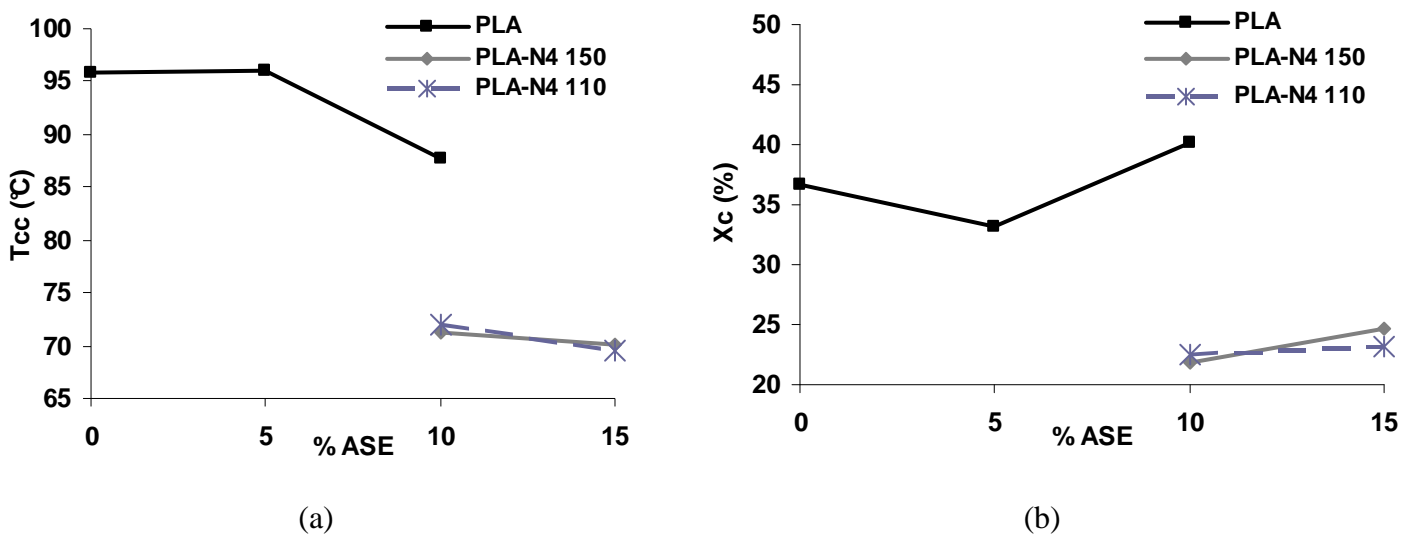


Figure D.10 Température de cristallisation froide (a) et taux de cristallinité (b) des filaments de PLA produits à 400 m/min et PLA/4 % NTC (produits à 150 et 110 m/min) en fonction du taux de plastifiant

II.2.3. Influence sur les propriétés mécaniques

II.2.3.a. Diamètres moyens des filaments

Le **Tableau D-9** répertorie les diamètres moyens des monofilaments issus des différents multifilaments réalisés. Pour les PLA étirés à 400 m/min, le diamètre peut être considéré comme invariant en fonction de la teneur en plastifiant. Les écart-types étant également du même ordre de grandeur. Pour des vitesses d'étirage de 150 m/min, les diamètres des filaments chargés sont logiquement plus importants. Nous remarquons même une diminution

de la finesse avec une proportion de ASE plus importante passant de 88 à 70 μm . Ceci est dû à la diminution de la phase polymère dans le mélange et à une perte de plastifiant lors du procédé de filage (début de dégradation thermique à 220°C). Pour une vitesse d'étirage de 110 m/min, les diamètres augmentent encore de manière logique. La diminution du pourcentage de PLA et le début de dégradation du plastifiant entraînent également une diminution de la finesse des filaments chargés passant de 112 à 93 μm pour des teneurs respectives de 10 et 15 % en ASE.

Polymère	% ASE	Diamètre (μm)
PLA	0	55,1 [\pm 7,3]
	5	56,1 [\pm 4,3]
	10	54,5 [\pm 5,1]
PLA-N4 150	10	88,1 [\pm 20]
	15	70 [\pm 16]
PLA-N4 110	10	112,6 [\pm 28,7]
	15	93 [\pm 22,4]

Tableau D-9 Diamètres moyens des filaments de PLA plastifiés avec et sans NTC

L'importance des écart-types des filaments chargés peut découler de trois paramètres distincts :

- La création de nœuds de nanotubes de carbone entraînant une irrégularité des diamètres
- La vitesse d'étirage trop faible et donc non maîtrisée pour les capacités du pilote de filage utilisé
- La casse de filaments durant le procédé qui ne subissent pas l'étirage et restent entraînés par les rouleaux

En effet les faibles vitesses des rouleaux ne permettant pas un entraînement régulier des filaments, nous sommes à la limite inférieure de la capacité du pilote de filage. Les irrégularités de finesse peuvent être liées au procédé de filage. De plus, la présence de nœuds de NTC est une nouvelle fois observée (*Figure D.11 (a)*). Et enfin, la casse de certains filaments peut avoir lieu durant la transformation (par la présence de défauts liés aux agglomérats de nanotubes) et ne permet pas leur étirage. Ces filaments sont pourtant entraînés par les rouleaux et font partie intégrante du multifilament final. La vue transversale d'un

filament chargé et plastifié de PLA montre la disparité des finesses de fibres (en noir) constituant un même multifilament (*Figure D.11 (b)*). Les fibres blanches représentées sur cette figure sont des fibres de PLA insérées aux fibres conductrices lors de la préparation de la coupe transversale pour visualiser distinctement ces dernières.

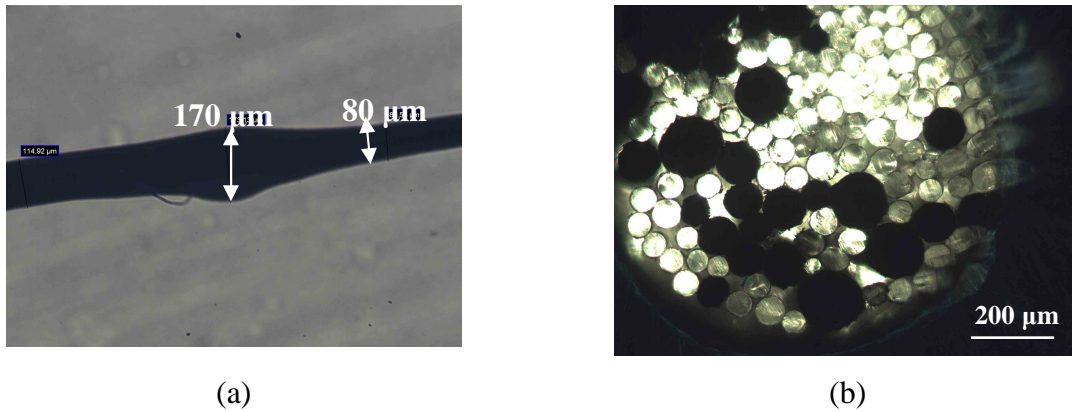


Figure D.11 Coupes longitudinale (a) et transversale (b) des filaments de PLA/4 % NTC / 10 % ASE étirés à 110 m/min (grossissement x 10)

II.2.3.b. Contrainte à la rupture

De manière générale, l'introduction d'un plastifiant diminue la contrainte à la rupture du polymère [13,14]. Cependant, dans le cas des polymères à cristallisation lente comme le PLA, l'augmentation du taux de cristallinité peut avoir pour effet inverse d'améliorer les propriétés mécaniques [15]. La *Figure D.12* présente l'évolution de la contrainte à la rupture des filaments de PLA chargés ou non en NTC en fonction de la teneur en plastifiant ASE.

Une augmentation de 80 % de la contrainte est observée par un ajout de 10 % de ASE dans les filaments de PLA. Dans le cas des filaments chargés, cette augmentation est de 125 % avec seulement 5 % de plastifiant. Outre le plus haut taux de cristallinité des filaments en présence de plastifiant, un autre phénomène peut expliquer cette importante augmentation de la contrainte. En effet, l'ajout de plastifiant permet également d'améliorer la capacité d'étirage des polymères [12]. Ceci peut entraîner une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires durant l'opération d'étirage ayant pour conséquence d'améliorer les propriétés mécaniques.

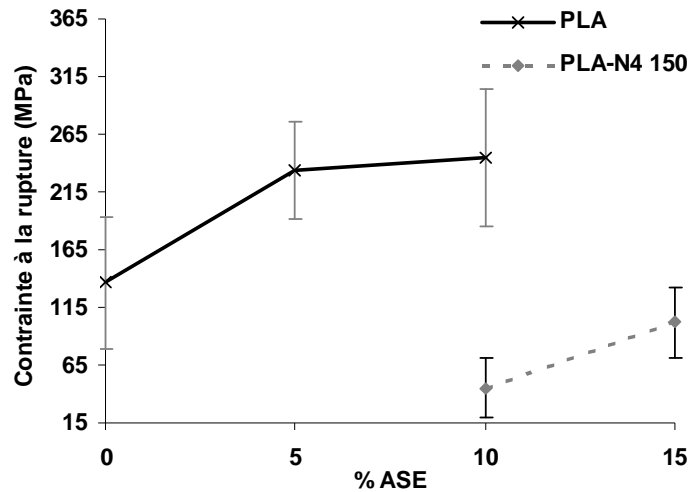


Figure D.12 Contrainte à la rupture des filaments de PLA et PLA/4 % NTC en fonction du taux de plastifiant

Comme nous l'avons démontré dans le paragraphe précédent, la cristallinité des filaments n'augmente que de peu dans le cas des filaments chargés. L'hypothèse d'un étirage plus efficace en présence de plastifiant peut expliquer cette importante augmentation de la contrainte à la rupture.

II.2.3.c. Module d'Young

Comme précédemment, les études réalisées sur l'évolution du module d'Young des polymères plastifiés montrent une diminution de sa valeur avec un pourcentage croissant de plastifiant. Cependant nous remarquons sur la *Figure D.13* une amélioration de la valeur du module des filaments de PLA et PLA composites avec le taux de ASE. Des hausses de près de 50 % et 40 % sont observées dans le cas respectivement des filaments de PLA et PLA chargé. Ceci peut s'expliquer par les mêmes raisons que celles évoquées lors de l'étude de la contrainte de la rupture, c'est-à-dire, une hausse de la cristallinité du polymère et une capacité d'étirage plus importante.

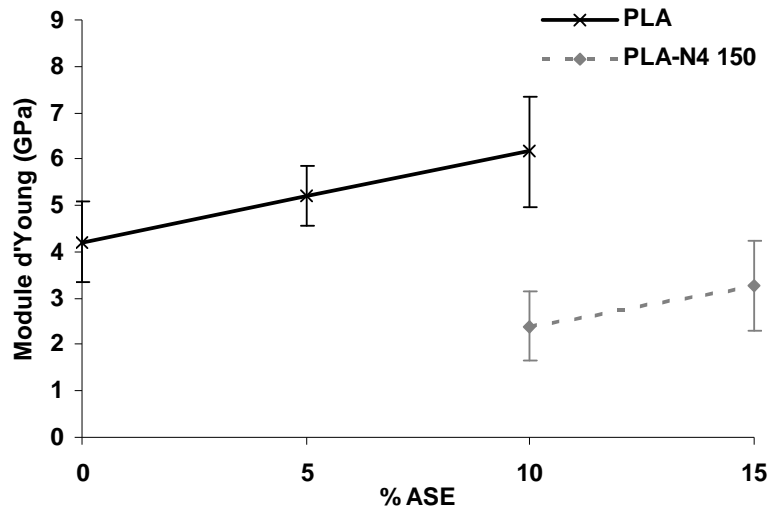


Figure D.13 Module d'Young des filaments de PLA et PLA/4 % NTC en fonction du taux de plastifiant

II.2.3.d. Allongement à la rupture

Les fortes capacités d'étirage des polymères plastifiés se traduisent généralement par une augmentation de l'allongement à la rupture du polymère avec l'introduction du plastifiant. La Figure D.14 présente l'évolution de l'allongement des différents filaments plastifiés.

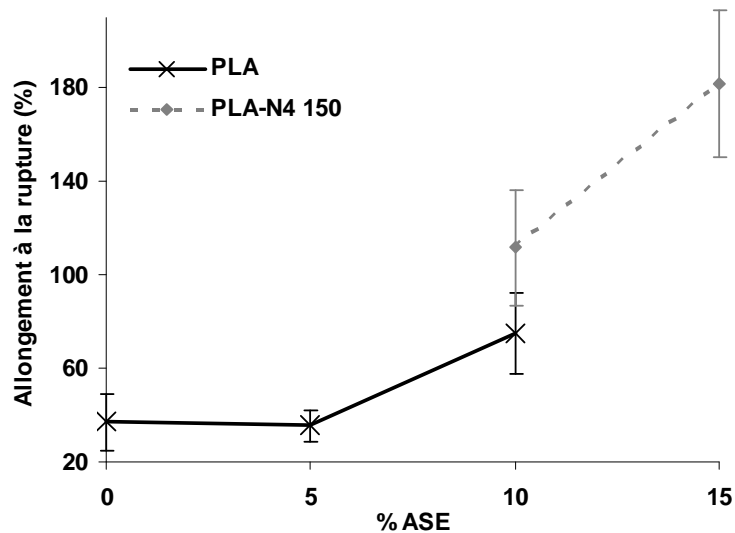


Figure D.14 Allongement à la rupture des filaments de PLA et PLA/4 % NTC en fonction du taux de plastifiant

Un gain d'allongement de 100 % est obtenu pour les filaments de PLA contenant 10 % de ASE. Pour les filaments chargés, une hausse de 65 % est observée avec seulement une addition de 5 % de plastifiant. Ce fort allongement montre l'intérêt d'introduire cet additif dans les mélanges chargés dont la tenue mécanique se trouve altérée par la présence d'une quantité importante de particules.

II.2.4. Influence sur la résistance électrique

Avant la mesure de résistance électrique, les différents multifilaments chargés ont subi une torsion de 51 tours par mètre. La cohésion entre tous les monofilaments est ainsi maintenue. Le *Tableau D-10* présente les valeurs de résistance électrique obtenues en fonction de la vitesse d'étirage (V_{r2}) et de la proportion de plastifiant. Les diamètres moyens des monofilaments ont été intégrés à ce tableau afin de mieux comprendre l'évolution de la résistance.

V_{r2} (m/min)	% ASE	Diamètre (μm)	Résistance (Ω / cm)
150	10	88,1 [± 20]	4×10^5
	15	70 [± 16]	$2,5 \times 10^4$
110	10	112,6 [$\pm 28,7$]	$1,1 \times 10^5$
	15	93 [$\pm 22,4$]	$1,5 \times 10^4$

Tableau D-10 Résistance électrique des multifilaments retordus à 51 trs/m en fonction du taux de plastifiant et de la vitesse d'étirage

Nous remarquons que toutes les valeurs de résistance nous permettent de classer ces 4 fils dans la catégorie conducteur ($R < 10^6 \Omega$). Ensuite, pour chacune des vitesses d'étirage étudiées, nous observons une baisse d'un facteur 10 de la résistance des filaments avec une augmentation de la teneur en plastifiant. Pourtant dans les deux cas, le diamètre moyen des fibres diminue par ajout de 5 % de ASE. Comme nous l'avons démontré dans le *Chapitre B, paragraphe II.1.1.b.*, la conductivité électrique d'un mélange contenant 4 % de NTC diminue avec l'étirage. La résistance électrique des filaments devrait donc augmenter avec le pourcentage de plastifiant. Hors, nous obtenons le phénomène inverse. Deux hypothèses peuvent expliquer ce résultat :

- Le plastifiant possède des propriétés conductrices qui améliorent la conductivité des filaments
- La nouvelle organisation des NTC en présence de plastifiant permet une meilleure conductivité électrique dans le sens de la fibre

Pour vérifier la première hypothèse, nous avons mesuré la résistance électrique des monofilaments de PLA issus de l'extrusion contenant différents taux de plastifiants. La **Figure D.15** montre l'évolution de la résistance du PLA avec la teneur en ASE. La diminution significative (d'un facteur 100) de la résistance du polymère plastifié à 10 et 15% en masse montre les propriétés conductrices de cet additif. Du fait de ses propriétés intrinsèques, la présence du plastifiant en plus grande quantité diminue la résistance électrique des filaments. Ceci permet donc d'obtenir des filaments conducteurs de plus faible diamètre.

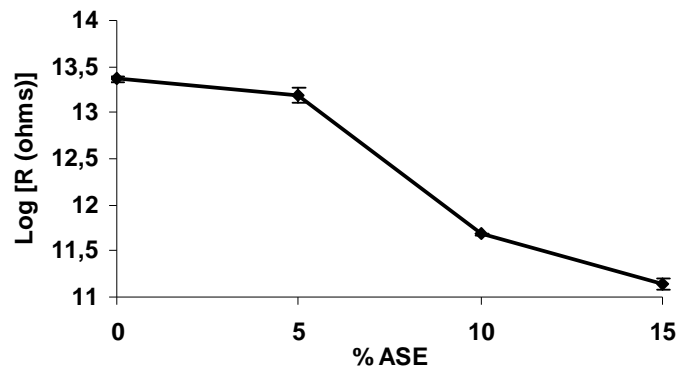


Figure D.15 Résistance électrique (R) du PLA en fonction du taux de plastifiant (ASE)

La seconde hypothèse ne pourra malheureusement pas être étudiée dans ce travail. Cependant nous pouvons supposer que l'augmentation de la mobilité des chaînes macromoléculaires par l'ajout de plastifiant permet une meilleure circulation des charges au sein du polymère. Ceci peut donc, comme dans le cas du PET du **Chapitre B**, favoriser la connexion des NTC et donc la conductivité électrique du composite.

Enfin, à un taux de plastifiant équivalent, nous remarquons que la résistance des filaments diminue avec la diminution de la vitesse d'étirage (de 400 à 110 k Ω à 10 % de ASE et de 25 à 15 k Ω à 15 % de ASE pour respectivement $V_{r2} = 150$ et 110 m/min). De façon prévisible, pour une même composition, un diamètre plus important, lié à un étirage plus faible et donc à une distance inter-tubes plus réduite, conduit à une résistance plus faible correspondant à une meilleure conductivité.

II.2.5. Influence sur la morphologie

La morphologie des filaments PLA-N4-A10 est observée par MET (*Figure D.16*) en fonction de la vitesse du rouleau d'étirage (150 ou 110 m/min). Ces images montrent dans un premier la présence d'agglomérats de NTC dans les deux cas. Cependant ces agglomérats semblent plus espacés dans le cas des filaments produits à plus haute vitesse. Comme nous l'avions étudié dans le *Chapitre B*, l'étirage augmente la distance entre les nanotubes de carbone.

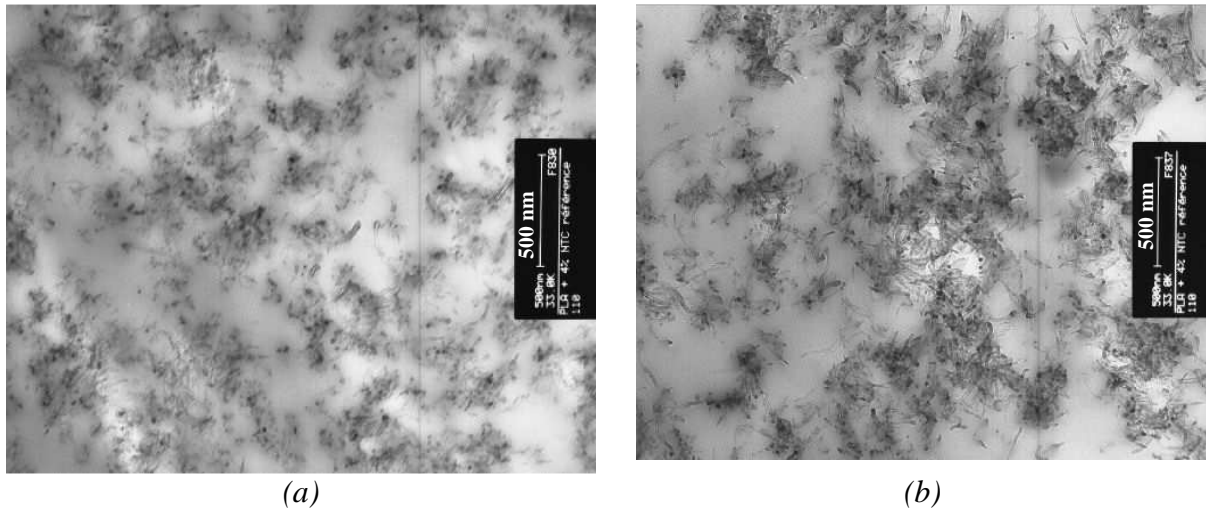


Figure D.16 Images MET des filaments de PLA-N4-A10 150 (a) et PLA-N4-A10 110 (b)

III. Conclusion

Selon la composition des mélanges chargés en nanotubes de carbone, il est possible d'obtenir des fils multifilamentaires possédant des propriétés anti-statiques ou conductrices. L'insertion de NTC dans une matrice polymère entraîne une augmentation importante de la viscosité des mélanges et diminue la capacité d'étirage. C'est pourquoi sans additif supplémentaire seul des multifilaments de PC, PET et PLA possédant au maximum 2 % de NTC ont pu être obtenus. L'étape d'étirage diminuant la conductivité électrique des composites, ces fibres possèdent des propriétés anti-statiques contrairement aux monofilaments non étirés de même composition qui possèdent des propriétés conductrices.

Dans l'étude de la cristallinité des filaments en fonction de la teneur en NTC, nous avons pu observer que l'introduction des charges n'influence que très peu la proportion de phase

cristalline. L'influence du procédé de filage sur les transitions thermiques des composites est prépondérante à l'influence des charges. Le procédé de filage-étirage permet d'augmenter significativement le taux de cristallinité, indépendamment du taux de charges.

Les propriétés mécaniques des filaments quant à elles sont modifiées par l'introduction de nanotubes de carbone dans le polymère. En effet la présence d'agglomérats de NTC au sein de la matrice polymère, plus remarquée dans le cas du PET, entraîne la création de défauts dans les filaments et diminue ainsi la contrainte à la rupture des fibres chargées. Le module d'Young est quant à lui sensiblement amélioré par la présence des charges.

L'introduction de plastifiant dans les composites à base de PLA permet d'augmenter l'indice de fluidité des mélanges. De ce fait des fibres de PLA chargées à 4 % de NTC et contenant entre 10 et 15 % de plastifiant ont été réalisées. La diminution de la vitesse du rouleau d'étirage permet d'obtenir des filaments de diamètre supérieur à 80 μm possédant ainsi des propriétés conductrices. Contrairement à la présence des charges, la présence du plastifiant dans les filaments semble influencer les propriétés thermiques et mécaniques des fibres. En effet une augmentation de la cristallinité du polymère est observée avec l'augmentation de la teneur en plastifiant. L'énergie fournie par la mobilité plus importante des chaînes du polymère favorise la cristallisation. De plus les valeurs du module d'Young et de la contrainte à la rupture sont améliorées. Ceci est dû à la cristallinité plus importante des filaments et à une meilleure orientation des chaînes polymères du fait de leur mobilité lors de l'étirage. Enfin malgré une cristallinité plus importante, l'allongement à la rupture des filaments est très nettement amélioré par la présence du plastifiant. Les irrégularités en diamètre de ces derniers filaments sont plus importantes que précédemment du fait de la très faible vitesse du rouleau d'étirage. Celle-ci ne permet pas un étirage à vitesse régulière des filaments, nous nous situons à la limite inférieure des capacités du pilote de filage. Concernant les propriétés électriques des filaments conducteurs, nous avons pu mettre en évidence que l'augmentation de la vitesse étirage diminue la conductivité électrique des fibres. De plus l'insertion du plastifiant augmente la valeur de conductivité des composites de par ses propriétés électriques intrinsèques.

Références bibliographiques

- [1] M. Abdel-Goad, P. Pötschke, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2005, 128, 2-6.
- [2] S.H. Lee, M.W. Kim, S.H. Kim, J.R. Youn, *European Polymer Journal*, 2008, 44, 1620-1630.
- [3] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, *Applied Physics Letters*, 1999, 75, 1329-1331.
- [4] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, 2079-2084.
- [5] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, I. Zarudi, *Composites Science and Technology*, 2007, 67, 177-182.
- [6] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, 47, 1704-1714.
- [7] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemicals Physics Letters*, 2000, 330, 219-225.
- [8] P. Pötschke, H. Brüning, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen, *Polymer*, 2005, 46, 10355-10363.
- [9] Y.S. Song, J.R. Youn, *Carbon*, 2005, 43, 1378-1385.
- [10] A.R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H. Hauge, R.E. Smalley, *Polymer*, 2003, 44, 2373-2377.
- [11] F.H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, K. Schulte, *Chemicals Physics Letters*, 2003, 370, 820-824.
- [12] Z. Kulinski, E. Piorkowski, *Polymer*, 2005, 48, 10290-10300.
- [13] O. Martin, L. Avérous, *Polymer*, 2001, 42, 6209-6219.
- [14] M. Baiardo, G. Frisoni, M. Scandola, M. Rimelen, D. Lis, K. Ruffieux, E. Wintermantel, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90, 1731.
- [15] H. Li, M.A. Huneault, *Polymer*, 2007, 48, 6855-6866.

E. Elaboration des capteurs textiles

I. Capteurs étudiés

L'étude bibliographique du *Chapitre A* a montré que la détection des Composites Polymères Conducteurs (CPC) n'est possible que pour des taux de charges conductrices proches du seuil de percolation. En effet, un changement de conductivité en présence de gaz ou solvants de la matrice est essentiellement dû à la dépercolation des charges. Le gonflement du polymère conduit à l'augmentation de la distance inter-tubes menant à une déconnexion du réseau conducteur. La chute de la conductivité électrique du composite est donc un indicateur de la présence d'un solvant du polymère. Cependant pour rendre possible la déconnexion des charges, il est nécessaire de se situer dans la zone de percolation. En dessous de cette zone, les valeurs de conductivité sont trop faibles pour détecter de manière significative un changement de conduction électrique avec les appareils de mesure usuels. Au dessus de cette zone, le taux important de charges ne permet pas la dépercolation du réseau conducteur.

Les monofilaments et multifilaments retenus dans cette étude possèdent donc des valeurs de résistance électrique proches de la percolation.

I.1. Filaments retenus

I.1.1. Monofilaments à base de PC, PET et PLA

Le tracé de la courbe de percolation électrique des monofilaments chargés à différents taux de NTC issus de l'extrusion nous a permis de déterminer le seuil de percolation des nanotubes dans chaque polymère (cf. *Chapitre B, paragraphe II.1.1.b.*). Ils apparaissent à 1,5 % dans le cas des PLA et PET et à 2 % en NTC dans le cas du PC, les filaments ayant un diamètre moyen de 1,5 mm. Les monofilaments composites sont, dans chaque cas, testés au seuil de percolation. Le monofilament PLA/4 % NTC étiré, avec un diamètre de 0,25 mm, a également subi des essais de détection.

I.1.2. Multifilaments à base de PLA

Les multifilaments conducteurs obtenus lors du filage du PLA sont les suivants : PLA/4 % NTC/10 et 15 % ASE produits chacun à 150 et 110 m/min. Du fait du faible étirage, leurs valeurs de résistance ($< 10^6 \Omega$) nous permettent de les classer dans la catégorie « conducteurs d'électricité ». Ces 4 multifilaments ont principalement été étudiés dans la détection d'humidité et de solvants.

I.2. Elaboration de structures tissées à partir des filaments

I.2.1. Métier à tisser

Le métier à tisser utilisé dans cette étude est le métier à échantillonner Patronic B60 de la marque ARM (*Figure E.1*). Il permet de réaliser des tissus d'une largeur pouvant aller jusqu'à 50 cm. Il est composé des éléments suivants :

- 24 lames équipées de lisses permettant de lever les fils de chaîne
- 1000 lisses de 24 cm à travers lesquelles sont insérés les fils de chaîne
- 2 ensouples à chaîne avec manivelle et baguettes d'encroix
- Battant roulant avec boîtes à navette ouvertes et amovibles
- Commande par 2 pédales ou par manivelle à main



Figure E.1 Métier à tisser Patronic B60 de ARM

L'insertion du fil de trame (perpendiculairement au fil de chaîne) s'effectue manuellement par l'intermédiaire d'une navette véhiculant une petite bobine de fil. Les pédales sont actionnées après chaque passage de navette pour lever et baisser les lames et ainsi obtenir un entrecroisement des fils de trame et des fils de chaînes. La levée des lames s'effectue selon la structure textile désirée. Ce métier est relié à une commande SELECTRON permettant de programmer des armures spécifiques.

I.2.2. Armures des tissus

I.2.2.a. La toile

Le tissage est une technique d'entrecroisement des fils qui permet de réaliser des tissus. Les fils de chaîne sont enroulés parallèlement sur une ensouple permettant de délivrer les fils en continu avec une tension identique sur chaque fil. Les fils de trame sont insérés dans le sens perpendiculaire aux fils de chaînes à l'aide d'une navette (**Figure E.3**). L'armure donne le schéma de la structure tissée en définissant les pris et les laissés (passage du fil de trame respectivement au-dessus et en dessous des fils de chaîne) (**Figure E.2**). L'armure réalisée est l'armure la plus simple et la plus communément utilisée, à savoir l'armure toile permettant de former alternativement un pris et un laissé.

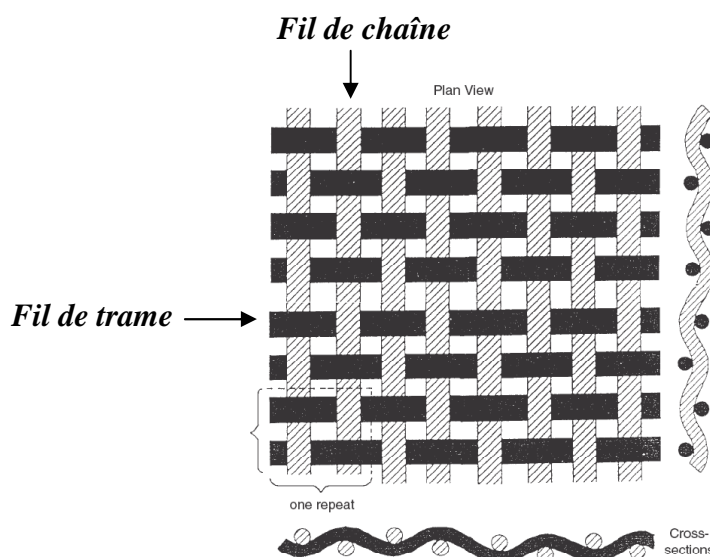


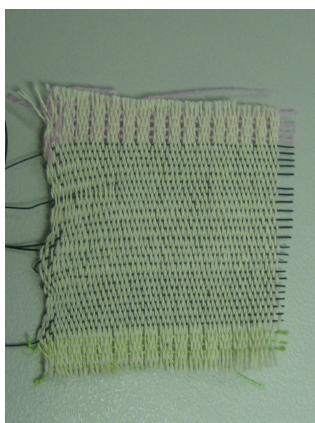
Figure E.2 Entrecroisement des fils de chaîne et trame d'une structure tissée : armure toile

Dans notre étude, les fils de chaîne sont des fils de coton et les fils de trame, les fils conducteurs. La largeur de métier est de 30 cm. Des bandes d'une longueur de 5 cm sont réalisées (cf *Figure E.3*). Ces bandes sont ensuite coupées et utilisées pour les essais de détection chez les différents partenaires du projet.

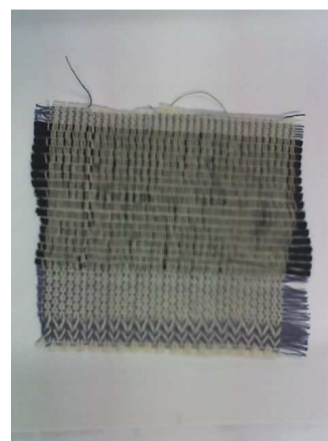


Figure E.3 Insertion en trame du fil conducteur pour la réalisation de bandes textiles

La *Figure E.4* présente les différents tissus obtenus à partir d'un monofilament (a) et d'un multifilament (b).



(a)



(b)

Figure E.4 Tissus toile à base de monofilaments et multifilaments conducteurs

1.2.2.b. Le natté 2*2

Deux armures distinctes ont été utilisées dans la réalisation des tissus. La première est l'armure toile (**Figure E.5 (a)**) permettant de réaliser alternativement un pris (en noir) et un laissé (en blanc). La seconde, un natté 2*2 (**Figure E.5 (b)**) permet de réaliser alternativement 2 pris et 2 laissés au passage du fil de trame. La seconde armure ne modifie pas la sensibilité des capteurs mais permet une meilleure accessibilité du fil aux électrodes.

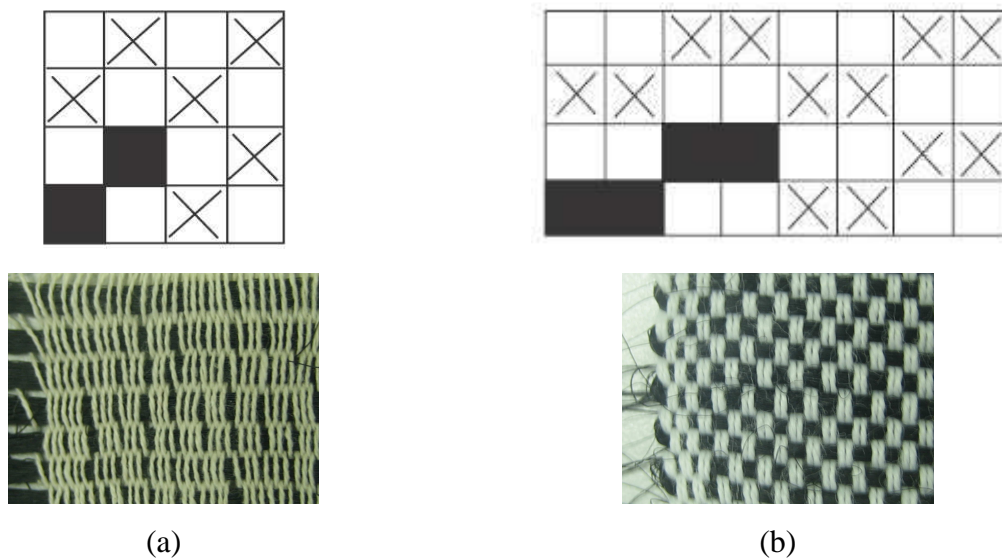
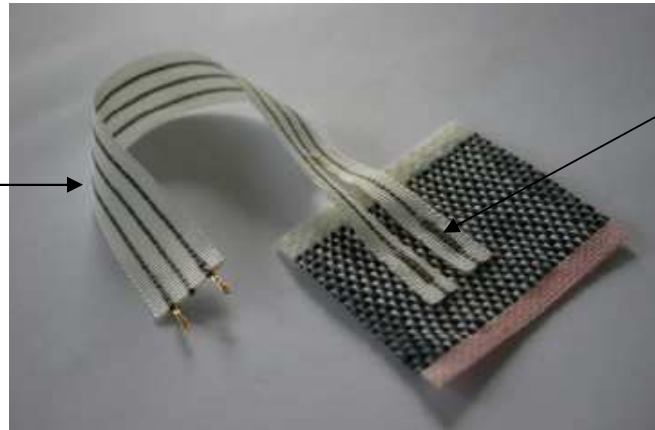


Figure E.5 Schémas et photos des tissus en armure toile (a) et natté 2*2 (b) (ici à base du multifilament de PLA chargé à 4 % de NTC)

1.2.3. Réalisation du prototype

Pour une meilleure accessibilité du fil conducteur, le prototype a été réalisé à partir de cette dernière armure, le natté 2*2. Plusieurs bandes textiles ont été envoyées chez notre partenaire anglais Peratech afin d'étudier la connectique des capteurs. La **Figure E.6** présente le premier capteur de solvant textile réalisé à partir de multifilaments et de tissus produits au sein du laboratoire GEMTEX et de la connectique ajoutée par Peratech. Les fils conducteurs, utilisés pour la détection, sont reliés au multimètre à l'aide de fils d'argent cousus sur le capteur et incorporés dans une bande textile.

Bande textile permettant de relier le capteur au matériel électrique



Couture reliant le tissu conducteur au fil d'argent

Figure E.6 Prototype tissu/connectique du capteur de solvants (PERATECH) (ici à base du multifilament de PLA chargé à 4 % de NTC)

I.3. Méthodes de détection

I.3.1. Humidité relative

Les essais de détection d'humidité, réalisés au Gemtex, s'effectuent à l'aide d'une enceinte climatique Climats Excal 2221-HA. Elle permet de contrôler la température et l'hygrométrie d'une chambre de dimension 50 x 50 x 75 cm (L x P x H). L'échantillon de tissu (de dimension 5 cm x 6 cm) est placé en son centre et relié au multimètre Keithley par l'intermédiaire de pinces crocodiles (*Figure E.7*).

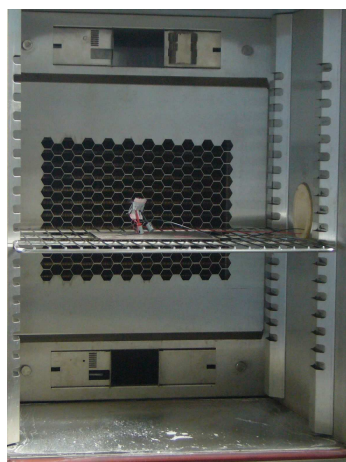


Figure E.7 Echantillon textile placé au centre de l'enceinte climatique et relié au multimètre par des pinces crocodiles

La distance entre les pinces, placées sur le même fil, est maintenue à 5 cm. La température de la chambre est fixée à 20°C et l'humidité augmente progressivement de 25 à 98 % d'humidité relative (% HR). L'enceinte climatique et le multimètre sont reliés à un ordinateur piloté par un programme fonctionnant sous l'environnement Labview® (**Figure E.8**).



Figure E.8 Enceinte climatique reliée au multimètre Keithley et au programme informatique contrôlant l'humidité relative

Les caractéristiques I-U sont relevées tous les 3 % HR après une minute de stabilisation en humidité. Les résistances électriques sont calculées à partir de ces caractéristiques, comme expliqué dans le **Chapitre B, paragraphe I.3.1.** Une fois la valeur maximale d'humidité atteinte (98 % HR), le HR décroît et les caractéristiques I-U sont relevées de la même manière jusqu'à 25 % HR. Un cycle est associé à une montée et une descente en humidité à température constante (20°C). Trois cycles consécutifs sont exercés et le troisième cycle de détection de chaque composite est présenté dans cette étude. La sensibilité du capteur est calculée de la façon suivante :

$$S = (R_0 - R) / R_0 \qquad \text{Équation E-1}$$

où S = la sensibilité, R_0 = la résistance du capteur à l'instant initial t_0 et R = la résistance du capteur à l'instant t .

Afin de tester la sensibilité des capteurs au passage immédiat d'une atmosphère ambiante à une atmosphère très humide (98 % HR), des essais de détection ont été réalisés en introduisant instantanément l'échantillon dans l'enceinte climatique à 20°C et 98 % HR. L'échantillon est maintenu 80 secondes à l'intérieur de l'enceinte puis 80 secondes à l'extérieur (atmosphère ambiante : 23°C, 35 % RH). La résistance de l'échantillon est relevée toutes les 20 secondes, soit 4 mesures à 98 % RH et 4 mesures à 35 % RH. L'opération est répétée plusieurs fois pour vérifier la répétitivité du signal.

I.3.2. Vapeurs de solvant

Les essais de détection de vapeurs de solvants ont été réalisés au sein du Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne (LIMATB) de l'Université de Bretagne Sud (UBS) à Lorient, France sous la responsabilité du Prof. Jean-François Feller.

L'échantillon de tissu est placé dans une fiole Erlenmeyer fermée hermétiquement (**Figure E.9**) contenant une concentration connue de vapeur de solvant. Après un temps de stabilisation de 600 secondes, un flux d'air est injecté permettant d'éliminer les vapeurs de solvant. L'échantillon subit alternativement une atmosphère d'air et de gaz à détecter. La concentration en vapeur de solvant est de 23 ppt (parties par millier). La résistance électrique de l'échantillon est relevée en fonction du temps. La sensibilité du capteur est calculée de la façon suivante :

$$S = (R - R_0) / R_0 \quad \text{Équation E-2}$$

où S = la sensibilité, R = la résistance du capteur à l'instant t et R_0 = la résistance du capteur à l'instant initial t_0 .

Elle représente l'inverse de la sensibilité calculée dans le cas de la détection d'humidité.



Figure E.9 Système de détection de vapeurs de solvant en mode statique (UBS)

I.3.3. Solvants liquides

Les essais de détection de solvants liquides ont été réalisés au sein du laboratoire du Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPFDD) à Dresden, Allemagne sous la responsabilité du Dr. Petra Pötschke.

Deux méthodes de mesure ont été mises au point :

- Par mouillage
- Par immersion

Détection par mouillage :

L'échantillon de tissu est placé entre 2 électrodes distantes de 2,5 cm (cf **Figure E.10**). L'échantillon est ensuite mouillé par une quantité définie de solvant (0,1 ou 1 ml) et la résistance électrique du capteur est relevée en fonction du temps.

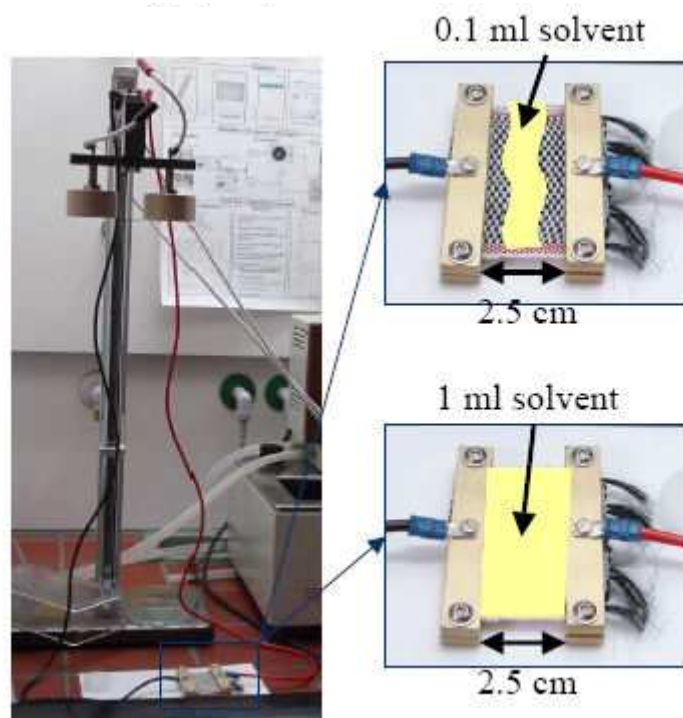


Figure E.10 Système de détection de solvant liquide par mouillage (IPFDD)

Détection par immersion :

L'échantillon est découpé en forme de U puis placé entre 2 électrodes distantes de 13 mm (cf **Figure E.11**). La résistance électrique du capteur est mesurée avant, pendant et après immersion de 3 mm de l'échantillon dans le solvant désiré. Après 600 secondes d'immersion, l'échantillon est séché par évaporation de solvant.

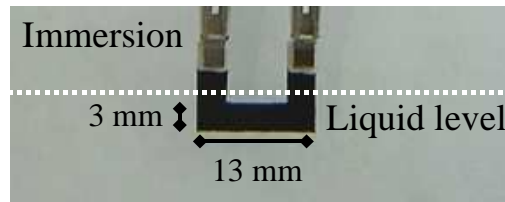


Figure E.11 Système de détection de solvant liquide par immersion (IPFDD)

La sensibilité du capteur est calculée en utilisant l'**Équation E-2** citée précédemment.

II. Propriétés des capteurs

II.1. Détection de l'humidité relative

II.1.1. Détection des monofilaments

II.1.1.a. Influence du taux de NTC

Afin de déterminer le rôle des nanotubes de carbone dans la détection d'humidité, la sensibilité du polymère seul est dans un premier temps étudiée. La **Figure E.12** présente la sensibilité du monofilament de PLA non chargé en fonction du taux d'humidité relative (% HR) en montée et en descente d'humidité.

Dans l'étude de la montée, nous remarquons une très forte augmentation de la sensibilité du PLA dès 35 % HR. La conductivité électrique du polymère augmente considérablement (sensibilité proche de 1) en présence de peu d'humidité. Ce phénomène est bien connu de la littérature dans le cas des polymères sensibles à l'eau [1]. L'eau est adsorbée par le polymère mais sa diffusion au cœur de celui-ci reste limitée [2]. C'est pourquoi aucun gonflement de

celui-ci n'apparaît en présence seule d'humidité. Selon Yang *et al.*, l'augmentation de la conductivité électrique du polymère non chargé s'explique par l'électrolyse de l'eau adsorbée permettant le transport d'ions H^+ entre l'anode et la cathode [3]. De plus, l'eau adsorbée entraîne la diminution des interactions ioniques entre les groupements polaires du polymère et donc améliore la mobilité ionique.

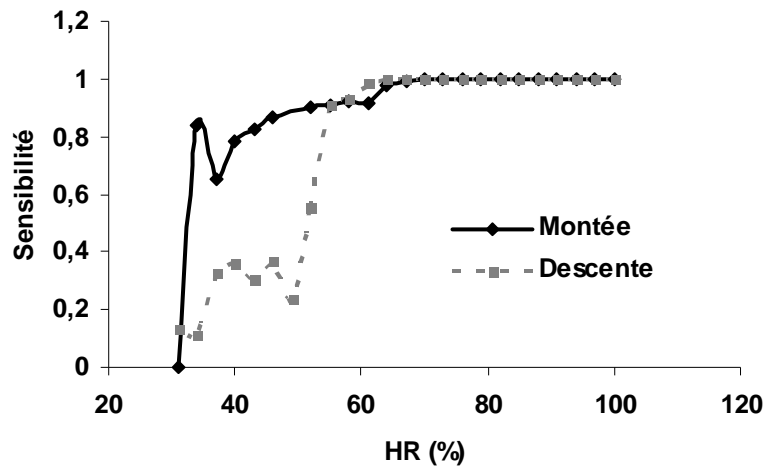


Figure E.12 Sensibilité (S) du monofilament de PLA non chargé en montée et descente du taux d'humidité relative (HR) (3^{ème} cycle de détection)

La diminution du taux d'humidité relative diminue la sensibilité du polymère lors de la descente. La résistance électrique du polymère augmente donc avec le séchage. Le changement de résistance intervient à un plus haut taux d'humidité que lors de la montée (autour de 55 % HR au lieu de 35 % RH). Cependant le retour de la sensibilité à une valeur proche de 0 montre que le phénomène est réversible.

Ce changement de conductivité du PLA avec le taux d'humidité ne permet cependant pas d'utiliser le polymère seul dans la détection. En effet, la résistance initiale étant très élevée (polymère isolant), il est difficile pour les appareils électriques utilisés ultérieurement par notre partenaire Peratech, de détecter un signal propre, sans bruitage. Afin d'optimiser la détection, il est nécessaire d'employer un échantillon possédant des propriétés conductrices, permettant d'obtenir une résistance initiale assez faible (inférieure à $10^8 \Omega$).

Les seconds essais de détection ont donc été réalisés avec le monofilament PLA / 1,5 % NTC, taux correspondant au seuil de percolation des nanotubes dans les monofilaments de PLA. La **Figure E.13** présente la sensibilité du monofilament conducteur en fonction du taux d'humidité. Lors de la montée en humidité, le changement de sensibilité intervient plus tardivement que dans le cas du PLA non chargé car celle-ci a lieu à 75 % HR. De plus la sensibilité finale du capteur est moins importante, autour de 0,5. Ceci peut s'expliquer par le caractère conducteur ($R = 10^7 \Omega$) de l'échantillon qui ne permet pas une très grande augmentation de sa conductivité électrique en présence d'eau. Une quantité plus importante d'humidité est nécessaire à un changement de résistance. Cependant l'utilisation d'un échantillon conducteur permet de détecter des taux d'humidité plus importants avec une valeur de résistance adaptée à l'obtention d'un signal électrique sans bruitage (Peratech). Lors de la diminution de l'humidité, la réversibilité du signal est observée. La sensibilité du composite diminue progressivement jusqu'à une valeur négative à 25 % HR. Comparée à sa valeur initiale, la conductivité électrique du composite est inférieure après traitement. Ceci peut être dû à une réorganisation des nanotubes de carbone au sein du polymère. Leur mobilité se trouve en effet augmentée lors du traitement humide (l'eau adsorbée permettant une faible mobilité des chaînes polymères) et une nouvelle organisation est rendue possible.

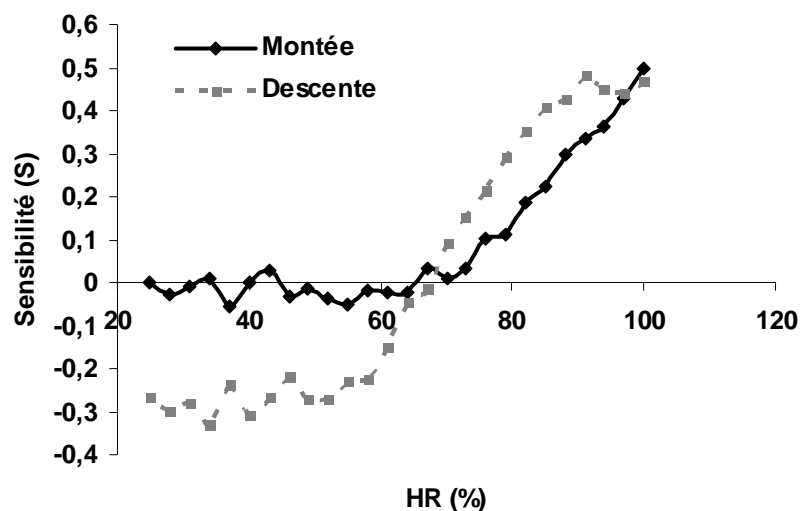


Figure E.13 Sensibilité (S) du monofilament de PLA/1,5 % NTC en montée et descente du taux d'humidité relative (HR) (3^{ème} cycle de détection)

Des essais de détection ont ensuite été réalisés pour le monofilament conducteur de PLA contenant 2 % de NTC. La **Figure E.14** présente les résultats de sensibilité obtenus. Aucun changement significatif de conductivité n'est visible. La résistance électrique initiale du composite ($10^5 \Omega$) est trop faible pour permettre une évolution de sa valeur en présence d'eau. Une valeur limite de résistance est ainsi déterminée pour la détection d'humidité. De plus, plus la valeur initiale de résistance électrique est faible, plus le taux d'humidité détecté est élevé. Il semble donc possible de corréler le taux d'humidité relative à détecter avec la valeur de résistance initiale du capteur. La littérature a également montré que dans le cas du PMMA [4], un composite contenant un taux de NTC supérieur au seuil de percolation ne permet plus, de la même manière, de détecter significativement la présence d'humidité de par sa conductivité initiale trop élevée.

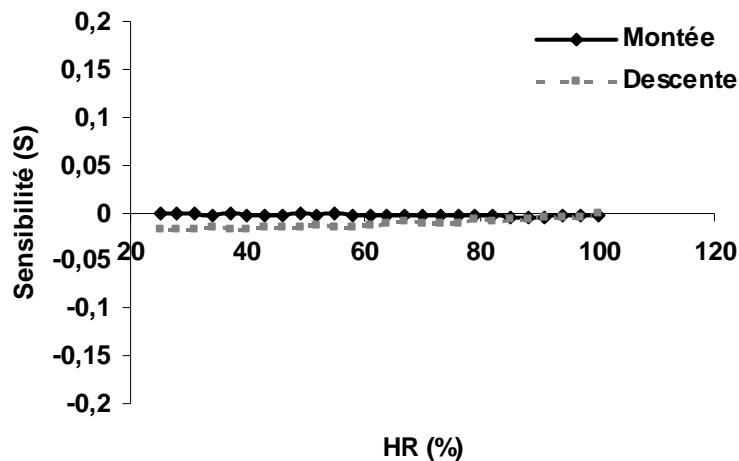


Figure E.14 Sensibilité (S) du monofilament de PLA/2 % NTC en montée et descente du taux d'humidité relative (HR)

La détection d'humidité par les filaments PLA composites n'est possible que pour un taux de NTC inférieur ou égal au seuil de percolation. Plus la valeur de la résistance est faible, plus le taux d'humidité détectable est important.

II.1.1.b. Influence du diamètre des filaments

Les tests de détection d'humidité ont également été réalisés sur le monofilament PLA/4 % NTC étiré car il se situe proche de la percolation électrique des nanotubes pour des filaments

de PLA de plus faible diamètre (0,25 mm contre 1,5 mm précédemment). La **Figure E.15** présente les résultats de sensibilité. L'augmentation de la sensibilité du composite se produit à partir de 55 % HR pour atteindre une valeur proche de 0,8 à 98 % HR. La valeur initiale de la résistance du monofilament est de $4 \times 10^6 \Omega$. D'après les résultats obtenus dans le paragraphe précédent, sur le taux d'humidité détectable et la valeur initiale de résistance, nous pensons n'obtenir qu'une faible détection à très haut taux d'humidité. En effet la résistance du monofilament de PLA/1,5 % NTC était de $10^7 \Omega$. Une plus grande quantité d'humidité devrait donc être nécessaire pour modifier sa conductivité électrique.

Le monofilament étiré est pourtant plus sensible à l'humidité ($S = 0,8$ à 98 % HR) que le monofilament PLA/1,5 % NTC de résistance électrique plus importante ($S = 0,5$ à 98 % HR). La finesse du filament semble également jouer un rôle dans la sensibilité du capteur. En effet le monofilament étiré a un diamètre 6 fois plus petit que le monofilament non étiré. Du fait de la surface spécifique plus importante dans le cas d'un filament plus fin, la quantité de vapeur d'eau menant à un changement de conductivité électrique est alors plus faible. Ce capteur permet de détecter des taux d'humidité moins importants.

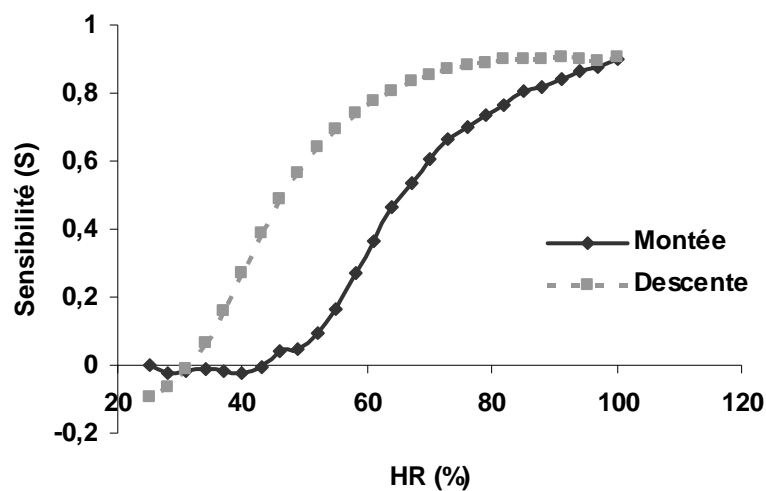


Figure E.15 Sensibilité (S) du monofilament de PLA/4 % NTC ayant subi un étirage en montée et descente du taux d'humidité relative (HR)

II.1.1.c. Influence de la nature du polymère

Outre le taux de nanotubes de carbone et la finesse du filament, un troisième facteur permet de faire varier la sensibilité du capteur : la nature du polymère. C'est pourquoi ces essais ont été réalisés sur des monofilaments de PC et PET de même diamètre (1,5 mm) et de même résistance électrique initiale ($\sim 10^7 \Omega$) que le PLA/1,5 % NTC précédemment testé. Pour cela le taux de NTC est fixé à 1,5 % pour le PET et 2 % pour le PC (meilleure dispersion des nanotubes dans ce dernier). La **Figure E.16** présente la sensibilité des différents monofilaments en montée d'humidité. Une très nette différence de sensibilité entre les deux polymères est observée. La résistance du PET composite diminue dès 35 % HR tandis que celle du PC composite ne diminue qu'à partir de 70 % HR. L'adsorption de la vapeur d'eau semble plus rapide dans le cas du PET. Le monofilament PET / NTC est plus sensible à l'eau que les monofilaments à base de PC et PLA (**Figure E.13**) de même résistance électrique et diamètre.

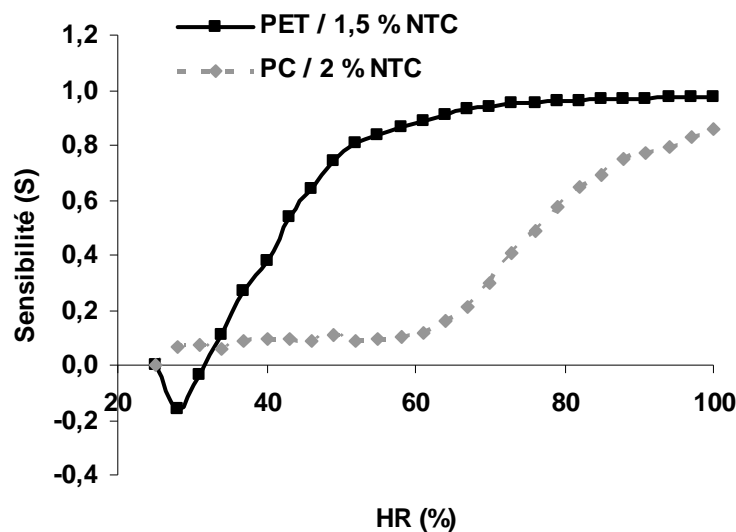


Figure E.16 Sensibilité (S) des monofilaments de PET/1,5 % NTC et PC/2 % NTC en montée du taux d'humidité relative (HR)

Le choix de la nature du polymère utilisé pour réaliser le capteur textile dépendra donc du taux d'humidité à détecter.

II.1.2. Détection des tissus à base de multifilaments

II.1.2.a. Détection en montée d'humidité

Les quatre multifilaments conducteurs (PLA/4 % NTC/10 et 15 % ASE produits chacun à 150 et 110 m/min) ont subi un test de détection d'humidité. Les résistances électriques de ces multifilaments peuvent être classées dans l'ordre croissant suivant:

$$PLA-N4-A15\ 110 < PLA-N4-A15\ 150 < PLA-N4-A10\ 110 < PLA-N4-A10\ 150$$

La **Figure E.17** présente les résultats de sensibilité obtenus pour chaque multifilament lors de la montée en humidité. Seul le multifilament PLA-N4-A10 150, fil possédant la plus grande résistance électrique, montre une sensibilité à la vapeur d'eau. La résistance électrique diminue dès 65 % HR pour atteindre une sensibilité maximale de 0,3. La résistance électrique des autres multifilaments est trop faible pour observer une modification de sa valeur avec l'humidité.

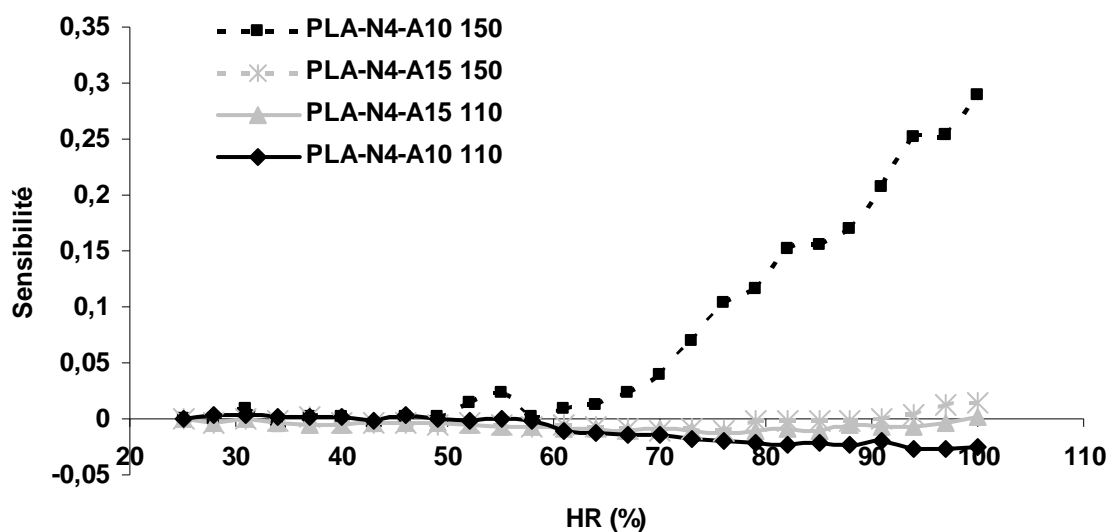


Figure E.17 Sensibilité (S) des multifilaments de PLA/4 % NTC contenant 10 ou 15 % de ASE étirés à 150 ou 110 m/min en montée du taux d'humidité relative (HR)

Comme précédemment, un filament trop conducteur ne permet pas de détecter la présence de vapeur d'eau. Néanmoins nous constatons que la forme multifilamentaire permet d'obtenir un

capteur d'humidité avec des valeurs de résistances plus faibles ($\sim 10^5 \Omega$) que sur monofilament ($\sim 10^7 \Omega$).

II.1.2.b. Détection instantanée d'une humidité relative à 98 %

Le multifilament PLA-N4-A10 150, permettant de détecter la vapeur d'eau, est ensuite testé en détection instantanée d'une humidité relative à 98 %. Afin d'étudier la répétitivité du signal, ces essais ont été menés sur deux échantillons de tissu issus d'une même bande. L'un n'a subi aucun traitement au préalable, l'autre est l'échantillon utilisé précédemment ayant subi les 3 cycles consécutifs de montée et descente en humidité. La **Figure E.18** présente la sensibilité de ces deux échantillons. Le premier présente une sensibilité à la vapeur d'eau mais peu régulière. En effet, la valeur de la résistance en milieu 98 % humide diffère en fonction du temps (valeur différente selon les cycles). L'autre échantillon quant à lui présente une meilleure régularité du signal avec une valeur de résistance quasi-constante en milieu 98 % humide selon les cycles.

Un traitement au préalable en humidité semble améliorer la répétitivité du signal.

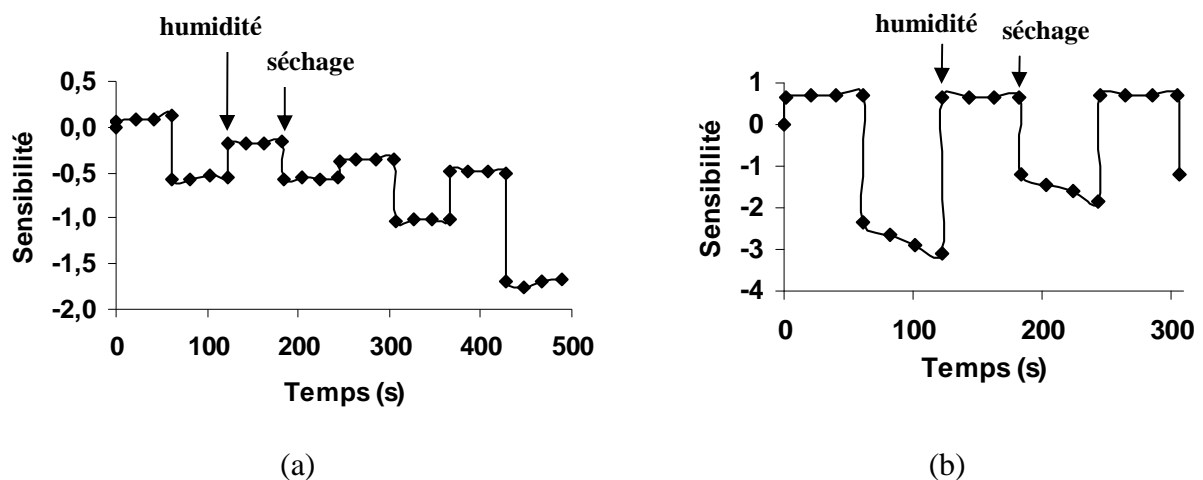


Figure E.18 Sensibilité du multifilament PLA-N4-A10 étiré à 150 m/min plongé alternativement dans une atmosphère 98 % HR puis ambiante en fonction du temps :

(a) échantillon neuf ; (b) échantillon ayant subi les cycles précédents

Pour valider cette hypothèse, un traitement en humidité à 98 % d'un échantillon, n'ayant subi aucun cycle d'humidité auparavant, est réalisé dans l'enceinte climatique. La sensibilité de l'échantillon en fonction du temps de traitement est présentée en **Figure E.19**.

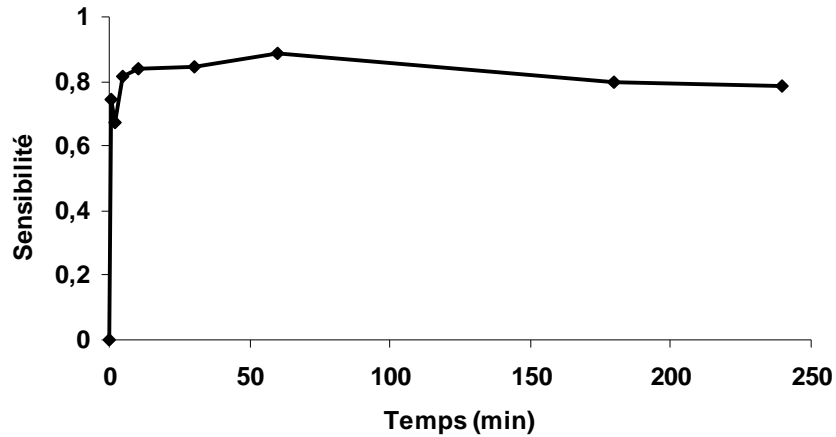


Figure E.19 Sensibilité des filaments durant le post-traitement en atmosphère 98 % HR en fonction du temps

Dès la première minute de traitement, une augmentation significative de la sensibilité se produit. Celle-ci n'augmente par la suite que très peu pour se stabiliser dès 5 minutes. Un temps très court de traitement suffit à influencer la conductivité du composite.

L'échantillon résultant de ce post-traitement est ensuite retiré de l'enceinte climatique puis laissé en atmosphère ambiante (23°C ; 35 % HR) pendant 72 heures. Il subit par la suite un test de détection instantanée. Les résultats de sensibilité sont présentés en *Figure E.20*.

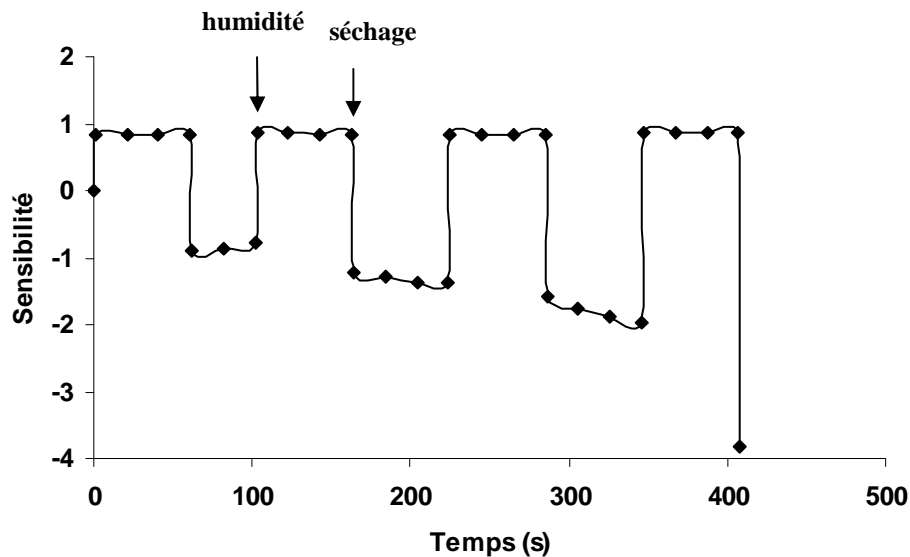


Figure E.20 Sensibilité du multifilament post-traité plongé alternativement dans une atmosphère 98 % HR puis ambiante en fonction du temps

La répétitivité du signal est clairement observée avec une valeur de résistance électrique en milieu humide constante en fonction des cycles. Un post-traitement en humidité permet donc d'obtenir un signal régulier.

II.2. Détection de solvants

Dans l'étude de la détection de solvants en phase gazeuse et liquide de nos partenaires, les filaments de PLA conducteurs ont été utilisés. Les sensibilités du monofilament PLA / 4 % NTC étiré et du multifilament PLA-N4-A10 150 à différents solvants sont étudiées.

II.2.1. Sous forme vapeur (UBS)

L'Université de Bretagne a ainsi pu procéder à des tests de détection de vapeurs à partir des tissus PLA conducteurs. Les vapeurs testées sont celles du toluène, du tétrahydrofurane (THF), du chloroforme et du méthanol. La **Figure E.21** présente les résultats obtenus pour le monofilament étiré (PLA/4 % NTC) et le multifilament (PLA/4 % NTC/10 % ASE étiré à 150 m/min). Une forte sensibilité des composites au toluène est dans un premier temps observée. Contrairement à la sensibilité étudiée lors de la détection de vapeur d'eau, la sensibilité de nos partenaires est définie par l'**Équation E-2** comme étant l'inverse de celle étudiée jusqu'à présent. Une sensibilité croissante correspond donc dans cette partie à une augmentation de la résistance électrique, c'est-à-dire à une diminution de la conductivité électrique. Ce comportement inverse s'explique par l'utilisation d'un solvant du polymère. En effet comme nous l'avons relevé dans la littérature [5,6], le solvant pénètre dans le polymère et permet le gonflement de celui-ci. L'éloignement des chaînes macromoléculaires entraîne l'écartement des nanotubes de carbone et provoque la déconnexion du réseau conducteur. Ce phénomène est appelé effet CVP (Coefficient de Vapeur Positif). Cette chute de la conductivité électrique est d'autant plus prononcée que l'affinité et la diffusion du solvant dans le polymère sont importantes [7]. Dans notre étude, le PLA semble plus sensible au toluène et permet de détecter 23 ppt de vapeur de ce solvant. Les deux cycles consécutifs présentés sur ces graphes montrent la réversibilité du signal et une diminution de la sensibilité au cycle suivant. La détection des vapeurs de THF, de chloroforme et de méthanol reste dans les deux cas très faible.

Quelle que soit la nature du solvant, la sensibilité du multifilament par rapport à celle du monofilament est plus élevée. Ceci peut être attribué, comme précédemment, à la plus grande accessibilité du solvant du fait des plus faibles diamètres des filaments constituant le multifilament (90 μm). La surface spécifique du polymère est dans ce cas plus importante. De plus, le temps de réaction est de l'ordre de quelques dizaines de secondes pour le monofilament et de quelques secondes pour le multifilament. Le polymère est, dans ce dernier, plus accessible. Nous remarquons également que dans le cas du monofilament, l'effet CVN (Coefficient de Vapeur Négatif) intervient rapidement. Après 150 secondes de contact avec la vapeur de toluène, la réorganisation des NTC au sein du PLA, par leur libre circulation du fait de l'écartement des chaînes, entraîne une reconnexion des charges. La résistance électrique du capteur diminue. Ce phénomène est quasi-invisible dans le cas du multifilament.

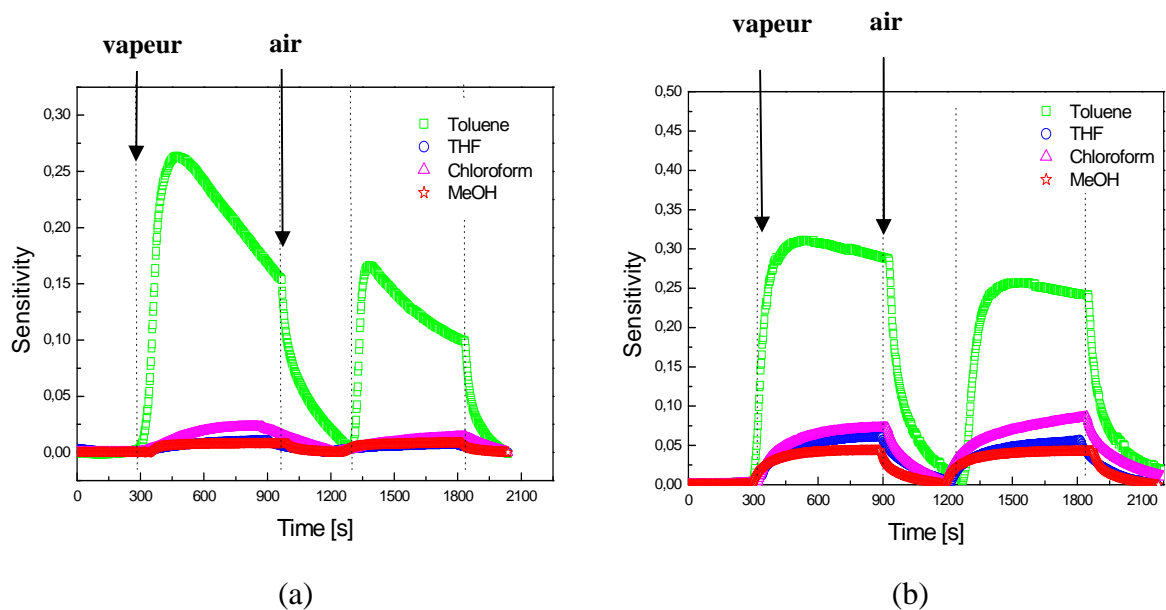


Figure E.21 Sensibilité du monofilament étiré PLA-N4 (a) et du multifilament PLA-N4-A10 150 (b) en présence de différentes vapeurs (toluène, tétrahydrofurane, chloroforme et méthanol) en fonction du temps (UBS)

II.2.2. Sous forme liquide

II.2.2.a. Détection par mouillage

Dans le cas de la détection de solvants liquides, le mouillage du tissu contenant le multifilament PLA-N4-A10 150 a d'abord été exercé afin d'étudier la sensibilité du PLA conducteur à l'éthanol et au toluène liquides. Comme précédemment, le PLA composite montre une bonne sensibilité au toluène (**Figure E.22 (b)**) avec une réactivité de quelques secondes. Le gonflement du polymère en présence de toluène mène à une chute de la conductivité électrique du composite. Après quelques secondes, l'évaporation du solvant conduit à une diminution de la sensibilité, le composite retrouve ses propriétés électriques initiales. Pour l'éthanol (**Figure E.22 (a)**), le PLA composite montre également une sensibilité mais de signe contraire. Le mouillage à l'éthanol mène à une diminution de la sensibilité et donc à une augmentation de la conductivité électrique du multifilament. Similairement à l'eau, l'éthanol ne permet pas un gonflement du PLA et mène à la formation de chemins conducteurs au sein du composite. L'évaporation du solvant provoque par la suite une augmentation de la sensibilité, c'est-à-dire une diminution de la conductivité. Les mouillages puis évaporations successifs montrent la répétitivité du signal.

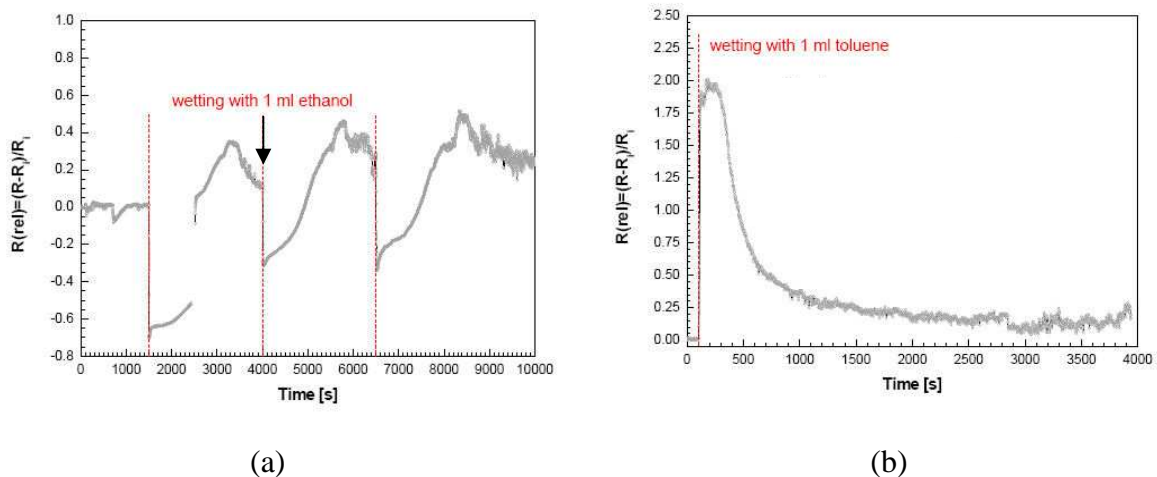


Figure E.22 Sensibilité du multifilament PLA-N4-A10 étiré à 150 m/min au mouillage par éthanol (a) et toluène (b)

II.2.2.b. Détection par immersion

La sensibilité des monofilaments et multifilaments conducteurs de PLA en immersion dans le toluène a ensuite été étudiée. La **Figure E.23** montre les résultats de détection obtenus. Plusieurs échantillons de tissus sont présentés sur les différents graphes. Nous remarquons que les sensibilités diffèrent d'un échantillon à l'autre de même composition. Ceci montre encore une fois que la dispersion des nanotubes de carbone au sein des filaments n'est pas homogène et peut amener à une déconnexion plus ou moins aisée du réseau conducteur. En effet, les NTC constitutifs d'un agglomérat peuvent difficilement se déconnecter sous l'effet du simple gonflement de la matrice polymère.

La sensibilité maximale atteinte par le monofilament est de 0,3 tandis que celle du multifilament est de 1. La meilleure sensibilité du multifilament peut encore s'expliquer par la plus grande accessibilité du solvant. Après 600 secondes d'immersion, le séchage permet de retrouver la conductivité initiale du composite montrant ainsi la réversibilité du traitement.

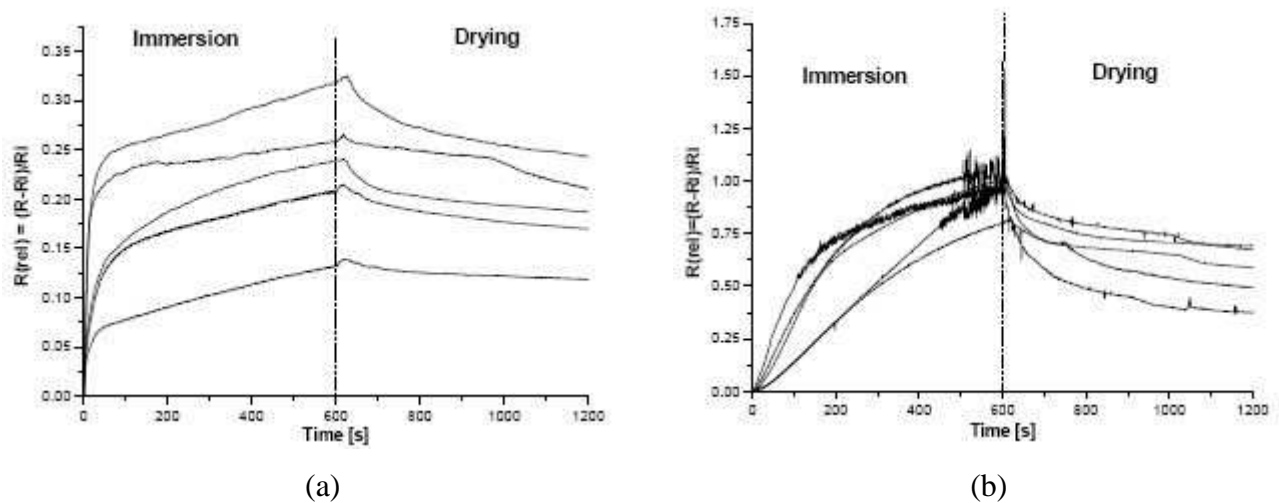


Figure E.23 Sensibilité du monofilament PLA-N4 étiré (a) et du multifilament PLA-N4-A10 étiré à 150 m/min (b) après immersion (10 minutes) dans le toluène puis séchage en fonction du temps

La sensibilité du PLA composite au toluène est encore une fois démontrée

III. Conclusion

Lors de l'étude de la détection chimique, deux sensibilités des composites ont pu être mises en évidence pour le PLA. La première relative à une hausse de la conductivité électrique en présence de composés chimiques et la seconde à une diminution de cette conductivité. La première, en présence d'eau et d'éthanol, est le résultat d'une augmentation des chemins conducteurs au sein des filaments. En effet, ces composés ne permettent pas de gonfler le PLA mais s'adsorbent à la surface de celui-ci. Ce sont des non-solvants du PLA permettant une conductivité ionique par leur polarité. Ce phénomène se produit également dans le cas de PET et de PC en présence d'humidité. Le taux d'humidité détecté diffère cependant selon la nature du polymère. A l'inverse, la présence de toluène, solvant du PLA, permet de gonfler le polymère par absorption et diffusion de celui-ci au sein des chaînes macromoléculaires. L'augmentation de la distance inter-tubes, résultant de ce gonflement, engendre une déconnexion du réseau conducteur et donc une chute de la conductivité électrique.

Dans les deux cas (détection d'un solvant ou d'un non-solvant du polymère), il est nécessaire que les filaments possèdent un taux de NTC proche du seuil de percolation. Pour un non-solvant, ceci permet d'obtenir un signal électrique sans bruitage, c'est-à-dire possédant une résistance électrique suffisamment faible. Par contre, une trop grande teneur en NTC diminue la sensibilité du capteur car peu d'augmentation de la conductivité électrique peut être apportée par ajout d'eau ou d'éthanol. Il est donc important de se placer au seuil de percolation. Dans le cas d'un solvant du polymère, le composite doit posséder des propriétés conductrices facilement réversibles par déconnexion du réseau. Le taux de NTC doit donc être suffisamment proche de la percolation pour permettre aisément cette déconnexion. Une trop grande teneur en NTC rend difficile l'écartement des NTC par gonflement des chaînes. De plus, la forme monofilamentaire ou multifilamentaire du capteur détermine l'amplitude de la sensibilité. Du fait de sa surface spécifique plus importante et donc de la plus grande accessibilité du polymère, le multifilament est plus réactif que le monofilament.

Les filaments conducteurs de PLA peuvent donc être employés pour détecter la présence d'eau, d'éthanol et de toluène. Ils ne sont cependant pas ou peu sensibles aux THF, chloroforme et méthanol. Il est ainsi difficile de prédire, par l'utilisation d'un seul polymère composite, la présence d'un composé chimique spécifique. La sélectivité du composé reste à

être améliorée. Pour cela, plusieurs filaments composites de matrices polymères de nature différente devraient être introduits dans le tissu. La réponse globale serait ainsi unique en fonction de la nature du composé chimique et son affinité avec les différents polymères.

Références bibliographiques

- [1] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, in *Polymer Handbook*, 4ème édition
- [2] M. Zenkiewicz, J. Richert, *Polymer Testing*, 2008, 27, 835-840.
- [3] M.J. Yang, H.M. Sun, G. Casalbore-Miceli, N. Camaioni, C.M. Mari, *Synthetic Metals*, 1996, 81, 65-69.
- [4] P.G. Su, C.S. Wang, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2007, 124, 303-308.
- [5] L. Niu, Y. Luo, Z. Li, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2007, 126, 361-367.
- [6] Zhang, R.W. Fu, M.Q. Zhang, X.M. Dong, P.L. Lan, J.S. Qiu, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2005, 109, 323-328.
- [7] K. Kobashi, T. Villmow, T. Andres, P. Pötschke, *Sensors and Actuators B Chemical*, 2008, 134, 787-795.

Conclusion générale

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet européen **INTELTEX** («Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based CPC-fibres») au sein du laboratoire GEMTEX (GEnie des Matériaux TEXtiles), situé à l'ENSAIT.

L'objectif de ce projet est de mettre au point des textiles intelligents et multifonctionnels pouvant être utilisés dans des vêtements de protection, des applications médicales et le bâtiment. Cette étude est spécifiquement dédiée au développement et à la mise en œuvre de nouveaux filaments polymères contenant des nanotubes de carbone pour la détection de solvants sous forme liquide et gazeuse. Ces CPC (Composites Polymères Conducteurs) permettent de détecter la présence de solvant du polymère par le gonflement de celui-ci à son contact. En effet le gonflement du polymère entraîne une augmentation de la distance inter-tubes et une déconnexion du réseau conducteur de nanotubes provoquant ainsi une chute de la conductivité électrique. Cette chute de conductivité nous permet de signaler la présence d'un solvant du polymère.

L'objectif du laboratoire dans ce projet est la réalisation du fil multifilamentaire conducteur d'électricité et sensible aux différents solvants. Malgré le caractère spécifique lié au filage de ce travail, toute la chaîne textile d'élaboration et de transformation des CPC a été entreprise durant cette étude. Ainsi ce mémoire rend compte des résultats obtenus sur les expérimentations de mélanges par extrusion des nanotubes de carbone avec les différents polymères, le filage de ces nanocomposites, le développement de structures textiles et la détection de ces textiles.

L'étude bibliographique du premier chapitre montre que les capteurs actuellement utilisés dans l'industrie textile sont dans la plupart des cas des capteurs électroniques intégrés dans un vêtement ou autre structure. L'élaboration de capteurs dits « souples » en matière textile permettrait de créer une étoffe « intelligente ». Dans l'élaboration des CPC, la charge la plus communément employée est le noir de carbone. Cependant, cette étude bibliographique montre que l'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme alternative permet de diminuer la quantité de charges pour les mêmes propriétés de conductivité électrique. Cette faible quantité de charges, inférieure à 5 %, permet de réaliser des fibres nanocomposites en diminuant les risques de défauts liés à l'agglomération des charges.

La dispersion des NTC dans une matrice polymère reste cependant une contrainte majeure dans le comportement mécanique et électrique des composites. En effet, une dispersion homogène des charges permet d'améliorer les propriétés mécaniques tandis qu'elle diminue

les propriétés électriques par réduction du nombre de connexion entre les particules. Donc un compromis entre une « bonne » et une « mauvaise » dispersion doit être trouvé.

Autour de la percolation, le gonflement du polymère augmente la distance inter-particules et diminue ainsi la conductivité. La sensibilité des capteurs dépend de l'affinité du polymère pour le solvant. Le choix de la matrice polymère pour la réalisation de capteurs chimiques a donc été motivé par la sensibilité du polymère aux solvants et la filabilité de celui-ci. L'utilisation du polycarbonate (PC), de bonne sensibilité aux solvants, permet de disperser de manière homogène les nanotubes de carbone. Des études ont également montré la possibilité de filer en voie fondue des mélanges PC/NTC. Le polyéthylène téréphtalate (PET) est quant à lui l'un des polymères les plus utilisés dans l'industrie textile. Des études ont également montré sa filabilité en présence de nanotubes. Et enfin l'utilisation d'un polymère issu de ressources renouvelables comme le polylactide (PLA), sensible à différents solvants, permet d'apporter une alternative à l'emploi du PET.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude des monofilaments de polymères chargés en NTC issus de l'extrusion. Dans le cas des monofilaments de PET et PLA, le seuil de percolation des NTC est observé autour de 1,5 % de charges tandis que pour le PC celui-ci est décalé à 2 %. L'état de dispersion des charges influence les propriétés électriques finales des composites, ainsi une meilleure dispersion des NTC dans le PC entraîne une percolation plus tardive. Le phénomène d'étirage permet également de modifier les propriétés électriques des mélanges. Il est observé dans le cas d'un monofilament de PLA contenant 4 % en masse de NTC dont le diamètre varie de 0,07 à 1,5 mm. Une chute de la conductivité électrique est observée pour un diamètre inférieur à 80 μm . Cette quantité de charge (4 %) et ce diamètre minimal (80 μm) sont donc nécessaires au maintien de la conductivité électrique requise pour la détection ($> 10^{-3}$ S/m). Cependant l'introduction d'une teneur très importante en charges diminue la filabilité des mélanges. C'est pourquoi l'ajout d'un plastifiant dans le composite PLA/4 % NTC s'est imposé dans le procédé de filage pour augmenter la fluidité et la capacité d'étirage des mélanges. L'étude des propriétés thermiques des différents composites montrent une augmentation de la cristallinité des polymères avec la teneur en NTC. L'introduction de plastifiant entraîne également une hausse de la cristallinité du PLA.

Le troisième chapitre est dédié à l'optimisation des paramètres de filage pour l'obtention future de multifilaments conducteurs. Ces paramètres sont étudiés lors du filage en

voie fondue des polymères non chargés. En effet la conductivité électrique des filaments n'est conservée que dans le cas de filaments contenant 4 % de NTC et de diamètre minimal de 80 μm . Les paramètres de filage doivent donc être ajustés afin d'obtenir de tels filaments. De nombreux paramètres de filage peuvent influencer les propriétés thermiques et mécaniques des filaments de polymère. Le procédé de filage-étirage permet d'augmenter de manière significative le taux de cristallinité des polymères. La cristallinité des filaments obtenus peut être augmentée de deux manières : soit par un traitement thermique sur le rouleau d'étirage lors du procédé, soit par une vitesse d'étirage plus importante. Les propriétés mécaniques sont quant à elles améliorées par la cristallinité des filaments et l'orientation des macromolécules. A faible étirage, une importante cristallinité des filaments, du fait d'un temps de séjour sur le rouleau d'étirage plus important, permet d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments. A fort étirage, seule l'orientation des chaînes du polymère influe sur les propriétés.

Le quatrième chapitre concerne l'application des paramètres de filage, déterminés dans le chapitre précédent sur les polymères seuls, sur les composites. Selon la composition des mélanges chargés en nanotubes de carbone, il est possible d'obtenir des fils multifilamentaires possédant des propriétés anti-statiques ou conductrices. L'insertion de NTC dans une matrice polymère entraîne une augmentation importante de la viscosité des mélanges et diminue la capacité d'étirage. C'est pourquoi sans additif supplémentaire seul des multifilaments de PC, PET et PLA possédant au maximum 2 % de NTC ont pu être obtenus. L'étape d'étirage diminuant la conductivité électrique des composites, ces fibres possèdent des propriétés anti-statiques contrairement aux monofilaments non étirés de même composition qui possèdent des propriétés conductrices. Dans ces filaments issus du filage en voie fondue, l'introduction des charges n'influence que très peu le taux de cristallinité du polymère. Le procédé de filage-étirage permet d'augmenter significativement le taux de cristallinité, indépendamment du taux de charges. Les propriétés mécaniques des filaments sont quant à elles modifiées par l'introduction de nanotubes de carbone dans le polymère. En effet la présence d'agglomérats de NTC au sein de la matrice polymère, plus remarquée dans le cas du PET, entraîne la création de défauts dans les filaments et diminue ainsi la contrainte à la rupture des fibres chargées. L'introduction de plastifiant dans les composites à base de PLA permet d'augmenter l'indice de fluidité des mélanges. La diminution de la vitesse du rouleau d'étirage permet d'obtenir des filaments de diamètre supérieur à 80 μm possédant ainsi des propriétés conductrices. Contrairement à la présence des charges, la présence du plastifiant

dans les filaments influence les propriétés thermiques et mécaniques des fibres. Une augmentation de la cristallinité du polymère, du module d'Young, de la contrainte et de l'allongement à la rupture des filaments est observée avec l'augmentation de la teneur en plastifiant. Concernant les propriétés électriques des filaments conducteurs, nous avons pu mettre en évidence que l'augmentation de la vitesse étirage diminue la conductivité électrique des fibres.

Le cinquième et dernier chapitre porte sur l'étude de la détection de solvants sous forme gazeuse et liquide des monofilaments du deuxième chapitre et des multifilaments du quatrième chapitre, tous conducteurs d'électricité et proche du seuil de percolation. Deux sensibilités des composites à base de PLA ont pu être mises en évidence. La première relative à une hausse de la conductivité électrique en présence de composés chimiques et la seconde à une diminution de cette conductivité. La première, en présence d'eau et d'éthanol, est le résultat d'une augmentation des chemins conducteurs au sein des filaments. En effet, ces composés ne permettent pas de gonfler le PLA mais s'adsorbent à la surface de celui-ci. Ce sont des non-solvants du PLA permettant une conductivité ionique par leur polarité. Ce phénomène se produit également dans le cas de PET et de PC en présence d'humidité. Le taux d'humidité détecté diffère cependant selon la nature du polymère. A l'inverse, la présence de toluène, solvant du PLA, permet de gonfler le polymère par absorption et diffusion de celui-ci au sein des chaînes macromoléculaires. L'augmentation de la distance inter-tubes, résultant de ce gonflement, engendre une déconnexion du réseau conducteur et donc une chute de la conductivité électrique. Dans tous les cas il est nécessaire de se situer autour de la percolation afin de détecter un signal sans bruitage.

Les filaments conducteurs de PLA peuvent donc être employés pour détecter la présence d'eau, d'éthanol et de toluène. Ils ne sont cependant pas ou peu sensibles aux THF, chloroforme et méthanol. Il est ainsi difficile de prédire, par l'utilisation d'un seul polymère composite, la présence d'un composé chimique spécifique. La sélectivité du composé reste à être améliorée. Pour cela, plusieurs filaments composites de matrices polymères de nature différente devraient être introduits dans le tissu. La réponse globale serait ainsi unique en fonction de la nature du composé chimique et son affinité avec les différents polymères.

Des essais concernant la sélectivité de la détection chimique des fibres restent à entreprendre afin de déterminer la nature des différents filaments de la structure textile. L'étude de la

géométrie et la dimension de la structure tissée peuvent également être améliorées dans le but d'obtenir un signal électrique plus propre.

A ce jour nous avons développé les premiers prototypes pour la détection de solvants avec pour fil conducteur un multifilament de PLA contenant 4 % en masse de NTC et 10-15 % de plastifiant. La production à échelle industrielle de telles fibres demeure un véritable challenge. En effet les vitesses de production sont largement supérieures à celles utilisées dans cette étude. La dispersion des nanotubes de carbone au sein des matrices polymères, la viscosité des mélanges et les paramètres de filage des machines industrielles doivent encore être optimisés dans cette optique.