



N°: 40382

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIQUES DE LILLE
Ecole doctorale des Sciences Pour l'Ingénieur

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Mécanique Energétique Matériaux

par

Aurélie CAYLA

**Elaboration de détecteurs souples de température –
Mise en œuvre et caractérisation de multifilaments à base
de polymères immiscibles chargés en nanotubes de
carbone**

Soutenue le 25 novembre 2010 devant la Commission d'Examen :

Prof. Marie-France LACRAMPE	Président du jury
Prof. Philippe OLIVIER	Rapporteur
Prof. Gisèle BOITEUX	Rapporteur
Luca MEZZO	Examineur
Dr. Laurent GIRODET	Examineur
Dr. Maryline ROCHERY	Examineur
Prof. Eric DEVAUX	Directeur de thèse
Prof. Christine CAMPAGNE	Co-directeur de thèse

Remerciements

Mes premiers remerciements vont à la Commission Européenne pour le financement du projet européen INTELTEX («INTELelligent multi-reactive TEXTiles integrating nano-filler based CPC-fibres»), dont ce travail est issu. Ce projet particulier est le résultat d'une collaboration entre partenaires universitaires et industriels de toute l'Europe par le biais d'un grand projet coordonné par l'entreprise belge Nanocyl. Ce fut une réelle opportunité de travailler sur un projet de si grande envergure à travers le sixième Programme-Cadre de Recherche et de Développement (6^{ième} PCRD).

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 connectique, 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.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Eric Devaux, Professeur des Universités à l'ENSAIT, pour m'avoir fait confiance et m'avoir intégrée dans ce projet rapidement après son démarrage, mais c'est surtout pour avoir trouvé un compromis idéal dans son encadrement, ce qui m'a permis de beaucoup apprendre. En effet, merci de m'avoir laissée une autonomie très formatrice autant dans les expérimentations que dans l'organisation du projet, mais aussi d'avoir toujours été présent pour la moindre question ou le moindre doute.

Je tiens à remercier également les Maîtres de Conférences à l'ENSAIT Christine Campagne et Maryline Rochery pour les nombreux conseils qu'elles m'ont donnés, leur disponibilité et surtout leur sympathie tout au long de la thèse. Enfin, le projet Inteltext n'aurait pas été ce qu'il est sans Carole Aubry, doctorante sur le projet et maintenant docteur. En effet, c'est au quotidien que nous avons partagé les hauts et les bas de la recherche : les essais de filage miraculeux, les explications farfelues, nos déplacements à travers l'Europe pour porter le fruit de nos résultats aux partenaires. Je souligne ici tout particulièrement le

cadre de travail remarquable qu'il m'a été offert de par la bonne humeur de l'équipe Inteltex, les encouragements et l'écoute tout au long de ces trois années.

J'adresse mes remerciements à Philippe Olivier (Professeur à Institut Clément Ader à l'Université de Toulouse 3) et Gisèle Boiteux (Directeur de Recherche CNRS au Laboratoire des Matériaux Polymères et des Biomatériaux à Université Claude Bernard Lyon 1) pour avoir accepté d'être rapporteur de cette étude, à Luca Mezzo et Laurent Girodet pour avoir accepté d'être examinateurs et pour l'honneur qu'ils me font de participer au Jury. Je tiens aussi à remercier Marie-France Lacrampe (Professeur des Universités à l'Ecole des Mines de Douai) pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'ENSAIT et du GEMTEX, en particulier à Sabine Chlebicki, ingénieur d'étude, pour m'avoir formée aux différentes techniques de mise en œuvre et de caractérisation et surtout pour nos discussions qui ont fait des longues et nombreuses séances d'extrusion et de filage des moments inoubliables. Mais aussi tous les techniciens et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX pour leurs aides multiples parmi lesquels André Debaere, Hubert Ostyn, Nicolas Dumont, Thomas Kromoska, Christian Fournier, François Dassonville et Christian Catel. Je souhaite également remercier les Docteurs Maryline Lewandowski, Stéphane Giraud de m'avoir fait confiance dans les enseignements que j'ai pu dispenser et aussi pour leur sympathie.

Je souhaite remercier la fondation Théophile Legrand pour avoir récompensé mes travaux de recherche en me remettant le premier prix international Théophile Legrand de l'innovation textile.

Je tiens également à remercier tous les thésards et surtout les jeunes docteurs qui sont passés sur la mezzanine, ou dans nos nouveaux bureaux, une ambiance nouvelle de travail a été instaurée lors de chaque déménagement. Je remercie donc plus particulièrement Cédric Cochrane, Samuel Solarski, François Rault, Mohamed Dimassi, Julien Payen, Gauthier Bedek, Walid Jerbi, Gwladys Benistant, Audrey Manso, Frédéric Veyet, Marie Lefevbre, Claire Grzelakowski, Jean-Vincent Risicato, Nizar Didane, Vanessa Pasquet, etc., tous ceux que j'aurais pu oublier, mais aussi tous ceux qui ont cru en la création de notre belle association : « En avant doctorant », qui nous permet d'accomplir de multiples activités. Merci à tout le personnel de l'ENSAIT, pour m'avoir soutenu, dans mes diverses

Remerciements

compétitions sportives, que ce soit le Raid Amazones, ou bien le Pandathlon. Mon esprit se tourne tout particulièrement vers Frédéric Leroux qui nous a quitté beaucoup trop tôt, et qui avec ses goûts musicaux et ses blagues plus ou moins drôles avait créé une ambiance sans pareil, sa disparition a laissé un vide pour beaucoup d'entre nous.

Pour finir, je tiens à remercier tous mes proches, parents, amis, qui de près comme de loin m'ont soutenu moralement, ont fait preuve de patience et m'ont aidé tout au long de ces trois années.

Sommaire

Remerciements

Remerciements	3
----------------------------	----------

Sommaire

Sommaire	7
-----------------------	----------

Introduction générale

Introduction générale.....	15
-----------------------------------	-----------

Chapitre A : Étude des CPC biphasiques: État de l'art

I-	Mélanges de polymères immiscibles (systèmes biphasiques)	24
I.1-	Miscibilité des polymères.....	24
I.2-	Morphologie de mélanges de polymères immiscibles	25
I.2.1-	Types de morphologies (Figure A-1)	25
I.2.2-	Facteurs influençant la morphologie d'un mélange de polymères.....	28
I.2.3-	Modèles de prédiction de la morphologie	30
I.3-	Phénomène de compatibilisation.....	33
II-	Mise en œuvre et propriétés des Composites Polymères Conducteurs (CPC) monophasiques	34
II.1-	Charges conductrices électriques	34
II.1.1-	Généralités.....	34
II.1.2-	Nanotubes de carbone	35
II.2-	Mélanges polymères/nanocharges.....	38
II.2.1-	Techniques de mise en œuvre	38
II.2.2-	Filage des nanocomposites polymères/NTC	39
II.2.3-	Propriétés des nanocomposites polymères/NTC.....	42
III-	Propriétés électriques des Composites Polymères Conducteurs (CPC) biphasiques.....	44
III.1-	Théorie de la percolation électrique	44
III.1.1-	Généralités.....	44
III.1.2-	Percolation dans les mélanges biphasiques	47
III.2-	Influence de la température (CTP/CTN).....	53
III.3-	Application à la détection de température.....	56
III.3.1-	Détecteurs élaborés à partir des CPC	56
III.3.2-	Détecteurs de température utilisés dans le domaine du textile.....	56
IV-	Conclusion.....	62

<p>Chapitre B : Etude des Composites Polymères Conducteurs en sortie d'extrudeuse</p>

I-	Méthodes expérimentales	73
I.1-	Matériaux utilisés	73
I.2-	Mise en œuvre des mélanges.....	77
I.3-	Méthodes de caractérisation	82
II-	Propriétés du nanocomposite monophasique PCL + NTC.....	93
II.1-	Propriétés de conductivité électrique des mélanges	93
II.2-	Propriétés morphologiques des mélanges	97
II.3-	Fluidité et viscosité des mélanges	97
II.4-	Propriétés thermiques des mélanges	100
III-	Propriétés des systèmes biphasiques : PP/PCL + NTC et PA12/PCL + NTC	104
III.1-	Propriétés de conductivité électrique des mélanges.....	104
III.2-	Propriétés morphologiques des mélanges	109
III.3-	Tension interfaciale des mélanges.....	117
III.4-	Viscosité des mélanges.....	121
III.5-	Propriétés thermiques des mélanges	122
IV-	Conclusion.....	128

Chapitre C :

Filage des Composites Polymères Conducteurs

I-	Méthodes expérimentales	135
I.1-	Mise en œuvre des mélanges.....	135
I.1.1-	Machine de filage en voie fondue	135
I.1.2-	Rôle de l'ensimage	137
I.2-	Matériaux utilisés	138
I.2.1-	Filabilité des mélanges	138
I.2.2-	Récapitulatif des mélanges filés	145
I.3-	Caractérisation des multifilaments	147
I.3.1-	Mesure de la conductivité électrique.....	147
I.3.2-	Mesure de la co-continuité par extraction sélective de phase	147
I.3.3-	Etude du comportement mécanique des multifilaments	148
I.3.4-	Analyses thermiques	150
II-	Propriétés des multifilaments.....	151
II.1-	Propriétés électriques	151
II.1.1-	Influence des fractions massiques	151
II.1.2-	Influence de l'étirage.....	152
II.2-	Propriétés morphologiques.....	155
II.2.1-	Mesure de co-continuité par extraction sélective de phase	155
II.2.2-	Observation de la co-continuité sur le multifilament par analyses MEB...	157
II.3-	Propriétés mécaniques.....	158
II.3.1-	Titre moyen des multifilaments.....	159
II.3.2-	Contrainte à rupture.....	161
II.3.3-	Module d'Young	164
II.3.4-	Allongement à rupture.....	165
II.4-	Propriétés thermiques	167
II.4.1-	Analyses des transitions thermiques par DSC.....	167
II.4.2-	Analyse de la stabilité thermique par ATG	170
III-	Conclusion.....	172

Chapitre D : Réalisation de détecteurs textiles de température

I- Capteurs étudiés	177
I.1- Systèmes choisis.....	178
I.2- Mise en œuvre des capteurs	178
I.2.1- Elaboration de structures tissées	179
I.2.2- Prototype de connectique	182
I.3- Protocole expérimental.....	182
I.3.1- Enceinte climatique et logiciel	183
I.3.2- Mesure de la résistance électrique.....	183
II- Propriétés de détections de température.....	184
II.1- Influence de la conductivité initiale	187
II.2- Influence du cycle de chauffe.....	189
II.2.1- Température maximale du cycle	190
II.2.2- Vitesse de chauffe du cycle	192
III- Conclusion.....	193

Conclusion générale

Conclusion générale	199
----------------------------------	------------

Références bibliographiques

Références bibliographiques	207
--	------------

Introduction générale

Introduction générale

En 1959, Richard Feynman (prix Nobel américain de physique) prononce un discours [1] dans lequel il établit les bases de ce qui allait devenir vingt ans plus tard la nanotechnologie moléculaire. Il sera alors unanimement considéré comme l'instigateur des nanotechnologies. Mais ce n'est qu'en 1981, avec l'apparition du microscope à effet tunnel que les premières expérimentations à l'échelle nanométrique ont pu être entreprises. En effet, celui-ci permit d'observer les atomes mais également de les déplacer de manière contrôlée.

Les nanotechnologies sont l'ensemble des techniques visant à produire, manipuler et mettre en œuvre des objets et des matériaux à l'échelle du nanomètre (nm). Il est généralement admis qu'une technique relève de cette technologie 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 l'une au moins intègre des éléments possédant une dimension nanométrique. Le plus souvent il est constitué d'une matrice dans laquelle sont dispersés des éléments nanométriques appelés « charges ». Ces matrices peuvent être d'origine céramique ou polymère et les charges d'origine organique ou inorganique. Celles-ci procurent des propriétés améliorées à la matrice dans laquelle elles sont incorporées (mécanique, thermique, électrique, etc.).

A l'heure actuelle, les nanotechnologies se développent à grande vitesse dans de nombreux domaines scientifiques et techniques, mais également dans différents secteurs industriels. Déjà intégrées dans des produits commerciaux très variés, elles sont aujourd'hui l'un des moteurs de l'innovation, notamment dans le secteur textile. Leur utilisation permet d'apporter des fonctionnalités originales pour le consommateur qui voit ainsi les propriétés intrinsèques des textiles s'améliorer mais qui en voit également apparaître de nouvelles. Ceux-ci deviennent antibactériens, autonettoyants, ils protègent de la chaleur, réagissent aux modifications de l'environnement extérieur, communiquent, et sont qualifiés aujourd'hui « d'intelligents » [2].

C'est du lien entre l'utilisation des nanotechnologies et le besoin d'innovation textile qu'est né le projet européen INTELTEX («Intelligent multi-reactive textiles integrating nanofiller based CPC-fibres»). Ce projet a pour objectif d'élaborer des capteurs textiles intégrant des nanotubes de carbone, matériaux innovants et en plein essor. Ces capteurs pourraient être ensuite appliqués industriellement dans divers secteurs : la protection (EPI : Equipements de

Protection Individuelle), le médical, ou le bâtiment. Le capteur textile pourrait en effet offrir les applications visées et ce en combinant divers matériaux nanocomposites à base de nanotubes de carbone, en effet, trois fonctions innovantes :

- Mesure continue de contraintes mécaniques appliquées à une structure textile,
- Détection de températures spécifiques (seuil de douleur, points de fusion, etc.),
- Détection de produits chimiques dans l'atmosphère (solvants toxiques, présence d'humidité, etc.).

Le projet INTELTEX (2006-2010) est soutenu par le sixième Programme Cadre de Recherche et de Développement (6^{ième} PCRD) de la Commission Européenne. D'une durée de quatre ans, il est financé au titre du domaine thématique «Nanosciences, nanotechnologies, matériaux et nouvelles technologies de production» (NMP). Il rassemble 16 petites et moyennes entreprises (PME) et 7 laboratoires universitaires de toute l'Europe dont la composition initiale et répartition géographique est donnée sur la **Figure 1**. Ce projet 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'Union Européenne.



Figure 1 : Localisation géographique des 23 partenaires du projet européen INTELTEX [3]

En étroite collaboration avec les différents partenaires du projet, le travail de cette thèse s'est plus particulièrement axé autour de la détection de températures particulières. L'un des objectifs final de ce travail est d'intégrer dans les équipements de protection individuelle (EPI) des sapeurs pompiers, un nouveau composite textile utilisant ces nanocharges innovantes, ce qui permet à l'utilisateur d'être alerté sur une élévation critique de la température environnante. Cette multi-sensibilité est assurée par l'intégration de Composites Polymères Conducteurs (CPC) de différentes natures se présentant sous forme de fibres textiles. Ces CPC, obtenus par dispersion de nanoparticules conductrices dans une matrice polymère isolante, sont des matériaux dont la conductivité électrique peut varier en fonction de paramètres externes particuliers comme la température. Ils assurent ainsi le rôle de capteurs souples.

Neuf groupes de travail ont été constitués au sein du projet et ont chacun à charge un sous-projet (SP1 à SP9) (**Figure 2**).

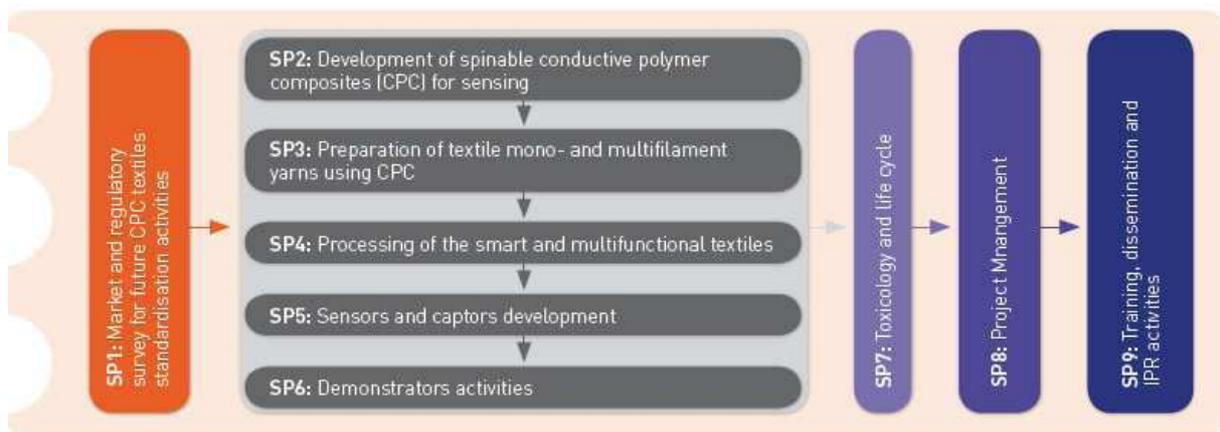


Figure 2 : Organisation du travail par Sous-Projets (SP) [3]

La partie mise en œuvre, caractérisation jusqu'à l'obtention de démonstrateurs est traitée dans les sous-projets 2 à 6. L'ENSAIT et plus particulièrement le laboratoire GEMTEX (GÉNIE et Matériaux TEXtiles) dans lequel ses travaux de thèse ont été réalisés, est spécialisée dans le domaine du filage en voie fondue des polymères afin d'élaborer des bobines de multifilaments continus pour la réalisation d'étoffes. Elle a donc pris le leadership du SP3, même si elle s'est également investie dans les sous-projets SP2, SP4 et SP5 :

- **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**)

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 en plus de la partie filage des nanocomposites propre au SP3, de certains résultats vus dans le SP2 portant sur les expérimentations de mélanges par extrusion des nanotubes de carbone avec les différents polymères, de la mise en forme de structures tissées concernant le SP4, et de la détection des textiles résultants traitée dans le SP5.

La détection de solvants et liquides a fait l'objet d'une première thèse [4], mais dans ce travail, nous nous focaliserons particulièrement sur l'obtention de textiles intelligents capables de détecter un seuil critique de température par une chute de la conductivité électrique à cette température. La conductivité électrique initiale est apportée par l'ajout de nanotubes de carbone (NTC) dans une matrice polymère filable.

Afin de protéger les fibres d'une perte de propriétés mécaniques, lors de la montée en température, nous sommes contraints de passer par des systèmes biphasiques : les NTC sont introduits dans un polymère qui constitue la phase sensible à l'élévation de température. Celle-ci est protégée par la seconde phase constituée d'une matrice polymère dont la température de fusion est nettement plus élevée que celle du polymère sensible. Lorsque la température va augmenter, la phase contenant les nanotubes va fondre, et les nanotubes vont dépercoler, c'est-à-dire que la distance entre eux va augmenter et de ce fait entraîner une chute de la conductivité électrique. La matrice, quant à elle, permet d'assurer la tenue mécanique du fil et d'envisager une réversibilité du système sans qu'il soit destiné à un usage unique. En résumé, le but final est d'obtenir un fil par voie polymère biphasique conducteur en mettant en œuvre la propriété de conduction électrique des nanotubes de carbone.

L'étude bibliographique (**Chapitre A**) démontre que les CPC biphasiques dont l'une des phases est chargée en nanotubes de carbone sont des nanocomposites délicats à manipuler. De l'étude des nanotubes de carbone, au principe de détections de température des CPC en passant par les différentes morphologies des mélanges de polymères immiscibles, deux systèmes de polymères sortiront afin d'être étudiés par la suite : le polypropylène/polycaprolactone (PP/PCL) et le polyamide 12/polycaprolactone (PA12/PCL).

Le deuxième chapitre (**Chapitre B**) concerne la mise en œuvre de différentes formulations de mélanges biphasiques, chargés ou non, sous forme de monofilaments issus d'extrudeuse. Les différentes caractérisations (morphologiques, électriques, thermiques, etc.) permettront de cibler notre étude et de la restreindre à un seul système : le PP/PCL.

La partie la plus innovante de ce travail est développée dans le troisième chapitre (**Chapitre C**) et expose la transformation du CPC sous forme d'un fil multifilamentaire. En effet, la plupart des études concernent la mise en œuvre de ces nanocomposites sous forme de pièces massives. Cependant il apparaît que les taux de charges requis permettent d'envisager la réalisation de fibres. A l'heure actuelle, la réalisation de fibres nanocomposites se limite à l'échelle du laboratoire mais un transfert à l'échelle industrielle est probable dans un proche avenir.

Enfin, le dernier chapitre (**Chapitre D**) est consacré à la mise en forme textile du multifilament obtenu précédemment et surtout à l'étude du comportement électrique en fonction de la température. La détection des CPC sera étudiée en fonction de sa forme, sa composition et de différents cycles de température.

Une conclusion générale terminera ce rapport.

Bibliographie

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. Consulté le 23 juillet 2010.
- [2] P Brown and K Stevens, October 2007, *Nanofibers and nanotechnology in textiles*, Woodhead Textiles Series No. 67.
- [3] <http://www.inteltex.eu/index.php?id=48>, Consulté le 23 juillet 2010.
- [4] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

Chapitre A :

Étude des CPC biphasiques:

État de l'art

I-	Mélanges de polymères immiscibles (systèmes biphasiques)	24
I.1-	Miscibilité des polymères.....	24
I.2-	Morphologie de mélanges de polymères immiscibles	25
I.2.1-	Types de morphologies (Figure A-1).....	25
I.2.2-	Facteurs influençant la morphologie d'un mélange de polymères.....	28
I.2.3-	Modèles de prédiction de la morphologie	30
I.3-	Phénomène de compatibilisation.....	33
II-	Mise en œuvre et propriétés des Composites Polymères Conducteurs (CPC) monophasiques	34
II.1-	Charges conductrices électriques	34
II.1.1-	Généralités.....	34
II.1.2-	Nanotubes de carbone	35
II.2-	Mélanges polymères/nanocharges.....	38
II.2.1-	Techniques de mise en œuvre	38
II.2.2-	Filage des nanocomposites polymères/NTC	39
II.2.3-	Propriétés des nanocomposites polymères/NTC.....	42
III-	Propriétés électriques des Composites Polymères Conducteurs (CPC) biphasiques.....	44
III.1-	Théorie de la percolation électrique	44
III.1.1-	Généralités.....	44
III.1.2-	Percolation dans les mélanges biphasiques	47
III.2-	Influence de la température (CTP/CTN).....	53
III.3-	Application à la détection de température.....	56
III.3.1-	Détecteurs élaborés à partir des CPC	56
III.3.2-	Détecteurs de température utilisés dans le domaine du textile.....	56
IV-	Conclusion.....	62

A- État de l'art

Préambule

Les Composites Polymères Conducteurs (CPC) sont issus d'un mélange d'une matrice isolante (dans notre cas des polymères thermoplastiques) et de charges conductrices électriques. Le choix de la combinaison charge/matrice permet d'obtenir des matériaux possédant des propriétés électriques qui peuvent évoluer en fonction de leur environnement extérieur (pression, présence de liquides et/ou de solvants, température, etc.). De nombreuses applications exploitent ces nouvelles propriétés pour rendre le matériau « intelligent », et ce dans des domaines très diversifiés.

Le développement de nouveaux mélanges de polymères fait depuis quelques années l'objet de recherches poussées. En effet, les mélanges permettent de produire relativement rapidement de nouveaux matériaux aux propriétés très spécifiques, en comparaison des processus classiques de synthèse de nouveaux polymères. Les mélanges biphasiques chargés se trouvent de plus en plus sur le marché et sont utilisés pour l'optimisation de propriétés fonctionnelles ou la création de nouvelles propriétés par rapport aux systèmes monophasiques:

- Réduction du coût du produit grâce à l'utilisation de charges en petite quantité ou/et à faible prix,
- Amélioration des propriétés mécaniques grâce à des charges de renfort,
- Création de nouvelles propriétés du polymère grâce à des charges fonctionnelles. Par exemple, une charge conductrice (noir de carbone, métaux) qui permet le passage d'un polymère de l'état isolant à celui conducteur.

De ce fait, l'analyse des nombreux paramètres influants lors des étapes de formulation et de mise en œuvre des CPC biphasiques est donc nécessaire. En effet, les mélanges de polymères avec une charge fonctionnelle permettent l'obtention de potentiels supplémentaires dans le développement des propriétés des systèmes polymères et ce, en raison de la structure hétérogène de la matrice de polymères, qui modifie la répartition spatiale de la charge. Les facteurs les plus importants concernent la composition (nature et taux de charge, leur dispersion, etc.), mais surtout la morphologie du mélange final qui dépend notamment des

conditions d'élaboration telles que la maîtrise de la viscosité, de la température et des contraintes de cisaillement.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente l'état de l'art en trois grandes parties. Le premier paragraphe traite de l'étude générale des mélanges de polymères immiscibles. Le deuxième présente les nanocomposites thermoplastiques monophasiques et plus particulièrement ceux chargés en nanotubes de carbone. Les propriétés et la mise en œuvre des composites polymères conducteurs monophasiques sont abordées. La dernière partie s'intéresse aux composites polymères conducteurs biphasiques et traite des phénomènes de conduction électrique dans les mélanges de polymères, mais aussi des principes de détection de température.

I- Mélanges de polymères immiscibles (systèmes biphasiques)

L'objectif de ce paragraphe est de réaliser une synthèse générale sur les mélanges de polymères immiscibles. En premier lieu, la notion de miscibilité est abordée d'un point de vue thermodynamique. Puis l'importance de la morphologie et des paramètres régissant son élaboration lors d'un mélange sont étudiés. Enfin, la dernière partie aborde la notion de compatibilisation.

I.1- Miscibilité des polymères

Dans le contexte de l'étude, il semble important de bien définir la notion de miscibilité ou non des polymères. En effet, lorsqu'on réalise un alliage de polymères, deux types de mélange peuvent apparaître [1] :

- *Les mélanges miscibles* : mélanges se comportant comme des systèmes monophasés à l'échelle macromoléculaire. Leur comportement est celui d'un homopolymère et leurs propriétés varient avec la composition suivant une simple loi des mélanges.

- *Les mélanges immiscibles (ou non miscibles)* : mélanges obtenus par interpénétration mécanique de deux polymères non miscibles, dont les propriétés finales dépendent des techniques et des paramètres de mise en œuvre. Les propriétés sont principalement conditionnées par la morphologie du mélange, dont le contrôle est délicat.

La plupart des polymères de natures chimiques différentes sont immiscibles. La notion de miscibilité est reliée au second principe de la thermodynamique [2], via la variation d'énergie libre du mélange, ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Équation A-1}$$

où ΔH_m est la variation d'enthalpie, ΔS_m la variation d'entropie du mélange et T la température absolue.

Pour que le mélange soit miscible, il est nécessaire que ΔG_m soit négative, même si cette condition n'est pas suffisante. La grandeur ΔS_m est souvent proche de zéro dans le cas des polymères. L'Équation A-1 peut donc se simplifier et devient :

$$\Delta G_m \sim \Delta H_m$$

Mais la condition $\Delta G_m < 0$ ne se vérifie que très rarement. En effet dans la plupart des cas, les interactions entre les molécules d'une même espèce sont plus fortes que les interactions entre les macromolécules de deux polymères de natures chimiques différentes. Ceci explique que dans la majorité des cas, les polymères sont immiscibles.

I.2- Morphologie de mélanges de polymères immiscibles

L'aspect le plus important d'un mélange de polymères immiscibles est sa morphologie, générée lors de son élaboration. Cette morphologie peut fortement influencer les propriétés finales du mélange : elle peut par exemple jouer sur ses propriétés mécaniques [3], ou bien sur la température de transition vitreuse d'un des polymères du mélange [4].

I.2.1- Types de morphologies (Figure A-1)

De nombreuses morphologies peuvent résulter du mélange de deux polymères non miscibles. La **Figure A-1** illustre les différents types de morphologie possibles.

Pour les décrire, on utilise la distribution spatiale des constituants, la taille, la forme et le facteur de forme, la composition des phases, la nature des interfaces, etc. La notion de morphologie est très importante car elle permet de déterminer les propriétés finales de la structure à l'échelle macroscopique. La morphologie la plus couramment rencontrée est de type **nodulaire** (ou sphérique). Celle-ci peut par exemple permettre une meilleure tenue à l'impact et résiste bien aux chocs[5]. En effet, dans un mélange polyamide 6/caoutchouc,

l'influence de la morphologie et surtout de la taille des nodules de caoutchouc permet de modifier fortement les propriétés mécaniques. Une morphologie **fibrillaire** peut quant à elle améliorer les propriétés élastiques[6], alors qu'une structure **lamellaire** augmente l'effet barrière[7]. La morphologie **co-continue** (interpénétration de deux polymères immiscibles) permet une combinaison des caractéristiques de chacun des polymères, comme par exemple des propriétés de conduction (une des phases est chargée d'un composant conducteur percolant, l'autre est isolante)[8].

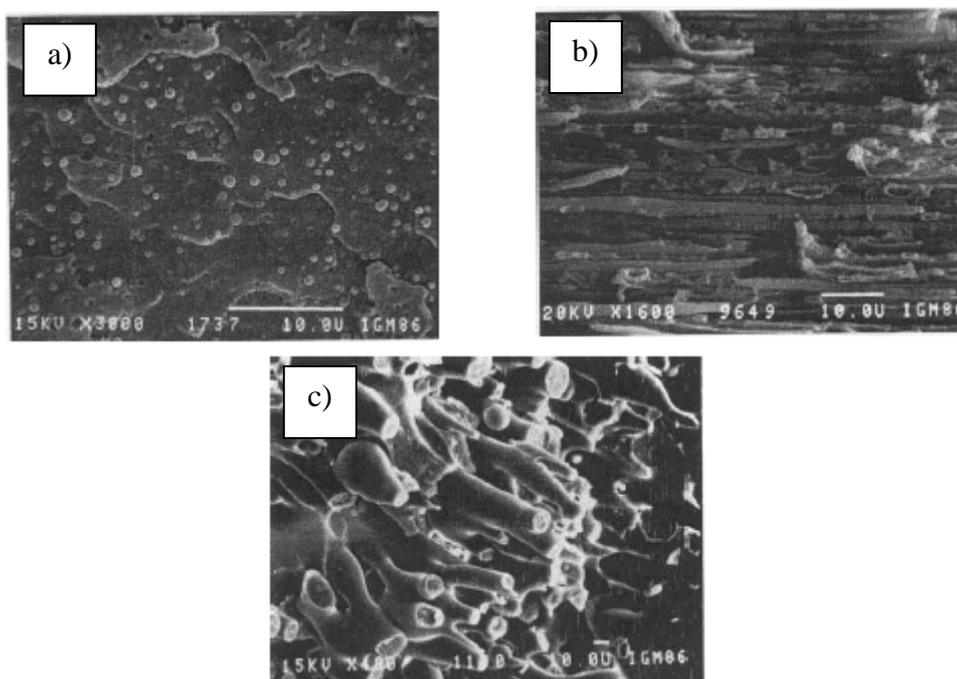


Figure A-1 : Morphologies types de mélanges de polymères immiscibles : a) Nodulaire, b) Lamellaire, et c) Co-continue (type fibrillaire) [9]

Lors de la mise en œuvre, différentes forces entrent en compétition et régissent la morphologie finale. L'équilibre entre les phénomènes antagonistes de rupture de gouttes et de coalescence influe sur la stabilité du mélange et conduit à différents types de morphologies.

a) Etude de la rupture de goutte

Sous l'effet du cisaillement, les forces dispersives ont tendance à déformer, puis à allonger les inclusions de la phase dispersée jusqu'à sa rupture sous forme de gouttelettes. Taylor a établi une relation permettant de calculer le diamètre maximal stable des gouttes lors d'un cisaillement simple [10], et ceci grâce au nombre capillaire Ca (**Équation A-2**).

$$Ca = \frac{\gamma \eta_m D}{2\Gamma} \quad \text{Équation A-2}$$

où η_m = viscosité de la matrice, D = diamètre de la goutte, γ = vitesse de cisaillement, Γ = tension interfaciale.

Bien que cette théorie ne soit pas réellement applicable au mélange de polymères car elle s'applique seulement aux petites déformations et aux fluides newtoniens, des études expérimentales confirment plus ou moins ces résultats [11].

b) Etude de la coalescence

D'autre part, la coalescence intervient lorsque sous l'effet d'une déformation, les gouttelettes se rejoignent et fusionnent si le temps de contact entre ces inclusions est suffisamment grand. Dans ce cas, une phase plus importante que la phase dispersée dans la matrice est alors créée.

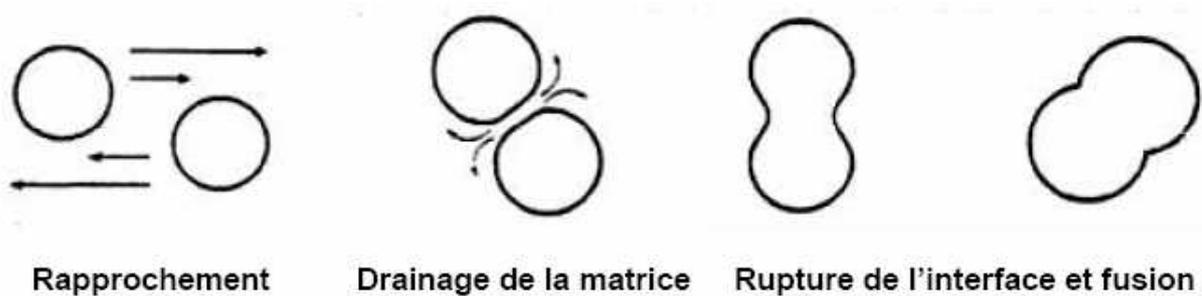


Figure A-2 : Etapes du processus de coalescence [12]

Le processus de coalescence entre deux gouttes peut être divisé en trois étapes (voir **Figure A-2**) :

- Rapprochement des deux inclusions (gouttelettes),
- Déformation des particules par les forces axiales et évacuation (ou drainage) de la matrice emprisonnée entre les gouttes,
- Coalescence des nodules (après rupture de l'interface et fusion des gouttelettes).

Le phénomène de coalescence est très complexe car il dépend de nombreux paramètres : rhéologie, agent interfacial, caractéristiques de l'écoulement et temps de contact entre nodules, etc.

I.2.2- Facteurs influençant la morphologie d'un mélange de polymères

Si la force dispersive (entraînant la rupture de goutte) et la force de coalescence entrent en jeu, de nombreux autres facteurs influencent la morphologie :

- *Les propriétés intrinsèques des polymères* : le rapport des viscosités, la composition du mélange (fraction massique), la tension interfaciale entre les deux polymères, ...

- *Les conditions de mise en œuvre* : le rapport d'élasticité (dépendant du temps de résidence dans l'extrudeuse ou du temps de malaxage dans un mélangeur), et l'intensité du mélange (cisaillement). Pour un même système biphasique en fonction des choix de mise en œuvre, le type de morphologie peut évoluer considérablement et se présenter sous forme nodulaire ou co-continue.

a) Effet de la composition

Les morphologies peuvent être réparties selon un axe en fonction de la fraction volumique des deux polymères (voir **Figure A-3**). Aux deux extrémités, où un composant se trouve en proportion minoritaire, on rencontre des morphologies dites dispersées (souvent nodulaires). Des particules de tailles et de formes variées sont dispersées dans une phase continue, la matrice. Dans le domaine intermédiaire, on parle de morphologie co-continue. Le maximum de co-continuité est atteint au point d'inversion de phase, où la distinction entre la phase dispersée et la matrice disparaît. La concentration de chaque constituant pour atteindre ce point d'inversion de phase dépend de plusieurs facteurs tels que le cisaillement appliqué ou l'histoire thermique.

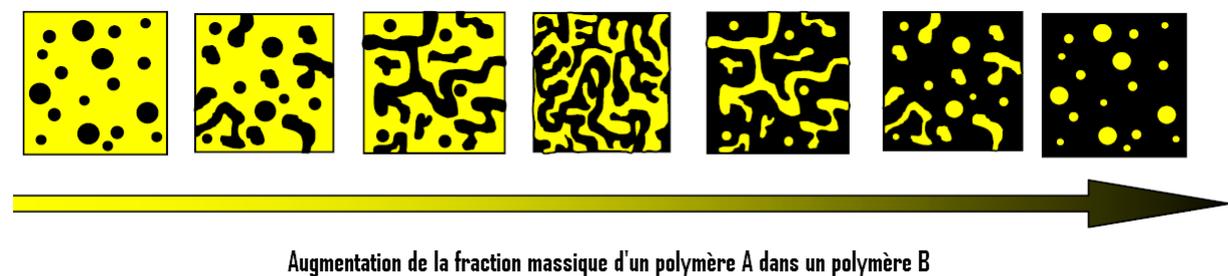


Figure A-3 : Evolution de la morphologie en fonction de la composition [12]

L'inversion de phase est donc le passage d'une morphologie de type gouttelettes dispersées d'un polymère A dans une matrice de polymère B, à l'inverse, c'est-à-dire une matrice de polymère A dans laquelle le polymère B est dispersé.

b) Effet de la viscosité et de l'élasticité

Depuis quelques années, le nombre d'études concernant les relations morphologie/rhéologie des mélanges s'est multiplié. D'après les équations élaborées par Paul et Barlow [13], un rapport de viscosités entre les deux phases égal à 1 permet la coalescence, et donc favorise la co-continuité (modèle développé dans le paragraphe I.2.3.). Mais d'autres travaux montrent que la dispersion sera plus stable si la viscosité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice [14]. En règle générale, il est dit que la phase la plus fluide aurait tendance à encapsuler la seconde phase et donc à former la matrice, si on se base sur le modèle de Miles et Zyrek (**Équation A-4**) qui ne dépend pas uniquement du rapport des viscosités des phases.

L'effet du rapport d'élasticité sur la structure des mélanges est quant à lui moins prévisible. Des études ont montré que si l'élasticité de la phase dispersée est supérieure à celle de la matrice, il est alors difficile d'obtenir une structure nodulaire stable. On obtient plutôt une structure fibrillaire ou lamellaire [15]. Confortant ce résultat, Bourry *et al.* [16] montrent que la phase la plus élastique a tendance à encapsuler la phase la moins élastique pour devenir la phase continue.

c) Effet de la mise en œuvre (cisaillement)

La morphologie finale d'un mélange biphasique est aussi conditionnée par le procédé de mise en œuvre. Les contraintes subies par le polymère dans un malaxeur ou dans une extrudeuse sont totalement différentes. Les recherches tentent de déterminer à quel moment le mélange acquiert sa morphologie finale. Par exemple, Bourry et Favis [17] observent que la morphologie, et surtout la taille des nodules sont définitives dans la zone de fusion des granulés. Inversement, Lee et Han [18] observent que la morphologie co-continue dépend des conditions de cisaillement et du gradient de température et prend sa forme finale dans les dernières zones de l'extrudeuse.

Les contraintes de cisaillement peuvent avoir par ailleurs une influence directe sur la taille de la phase dispersée. En effet, l'augmentation de la vitesse de cisaillement entraîne un contact plus limité entre les nodules ainsi qu'une diminution du phénomène de coalescence, donc des inclusions plus petites.

d) Effet de l'énergie interfaciale

La modification de la tension interfaciale d'un mélange non miscible entraîne une modification de structure. Dans un mélange co-continu, les deux phases forment une structure interpénétrée, et la tension interfaciale joue alors un rôle de stabilisant (effet opposé à la viscosité). Si l'on augmente donc la tension interfaciale d'un mélange, la dimension de la phase dispersée augmente et l'on a plus de chance d'observer un phénomène de coalescence.

Mais comme le montre le modèle de Willemsse (paragraphe I.2.3), la valeur de la tension interfaciale et la valeur de la viscosité de la matrice sont deux paramètres avec des effets antagonistes [19]. Pour obtenir une co-continuité de phases, il faut ainsi :

- Une tension interfaciale élevée avec une viscosité de matrice faible
- ou bien :
- Une tension interfaciale faible avec une viscosité de matrice élevée.

I.2.3- Modèles de prédiction de la morphologie

Il est difficile de généraliser le mode d'obtention d'une morphologie particulière à l'ensemble des mélanges du fait des nombreuses interactions entre les paramètres spécifiques de chacun des polymères. Mais la littérature propose de nombreux modèles de prédiction de morphologie d'un mélange biphasique prenant plus ou moins en compte les paramètres cités dans la section précédente.

a) Modèles incluant le rapport des viscosités

Les premières approches semi-empiriques sont basées sur le rapport des viscosités de chacun des deux polymères. Elles sont issues d'études portant sur l'obtention de mélanges co-continus qui avaient pour but de prédire le point d'inversion de phase. Les premières observations ont été faites par Avgeropoulos [20]. Puis Paul et Barlow [13] ont proposé une relation où le point d'inversion de phase était atteint lorsque le rapport des viscosités était égal au rapport des fractions volumiques (voir **Équation A-3**).

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$$

Équation A-3

où ϕ_1 , ϕ_2 sont respectivement les fractions volumiques du polymère 1 et du polymère 2, et η_1 , η_2 les viscosités à l'inversion de phase.

Afin de tenir compte de l'évolution des viscosités avec le taux de cisaillement, Miles et Zurek [21] généralisent cette expression sous la forme suivante :

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1(\gamma)}{\eta_2(\gamma)} \quad \text{Équation A-4}$$

où ϕ_1 , ϕ_2 sont respectivement les fractions volumiques du polymère 1 et du polymère 2, η_1 , η_2 les viscosités à l'inversion de phase et γ le taux de cisaillement.

Utracki [22] décrit l'influence des particules dispersées sur la viscosité du liquide dans lequel les inclusions sont dispersées (théorie des émulsions). Dans ce cas, le point d'inversion de phase est atteint lorsque la viscosité du polymère 1 dispersé dans le polymère 2 est égale à la viscosité du polymère 2 dispersé dans le polymère 1. Utracki utilise la viscosité intrinsèque du liquide comme paramètre ajustable et obtient l'équation ci-dessous :

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[\frac{\phi_m - \phi_2}{\phi_m - \phi_1} \right]^{[\eta]\phi_m} \quad \text{Équation A-5}$$

où ϕ_m est la fraction volumique maximale d'empilement et η la viscosité intrinsèque.

De nombreux autres modèles pourraient encore retenir notre attention, comme le décrit Droval [23]. Celui de Ho *et al.* [24] utilise la méthode des moindres carrés, celui de Metelkin et Bekht [25] se base sur le principe d'instabilité d'un volume de liquide cylindrique entouré d'un second liquide (instabilité capillaire).

Tous ces modèles prévoient un unique point d'inversion de phase, où la plus fluide aura tendance à être la phase continue. Ce rapport des viscosités semble cependant insuffisant pour décrire le point d'inversion de phase car des études expérimentales [26] montrent que d'autres paramètres comme la tension de surface ou l'élasticité sont à prendre en compte.

b) Modèles incluant la tension interfaciale

Après de nombreuses observations, Willemse *et al.* [27-28] ont démontré que les modèles basés sur le rapport des viscosités ne parviennent pas à décrire de façon exhaustive les résultats expérimentaux obtenus sur différents systèmes. Ils ont donc développé un concept reposant sur la forme et la taille des gouttelettes dispersées. Après combinaison de l'équation du nombre capillaire (Équation A-2) et de l'équation de la densité d'empilement maximum

(**Équation A-6**), on obtient l'**Équation A-7** qui met en avant l'influence de la tension interfaciale en fonction des différents paramètres :

$$\frac{1}{\phi_{\max}} = 1.38 + 0.0376 \left(\frac{L}{D} \right)^{1.4} \quad \text{Équation A-6}$$

$$\frac{1}{\phi_{d,cc}} = 1.38 + 0.0213 \left(\frac{\eta_m \gamma}{\Gamma} R_o \right)^{4.2} \quad \text{Équation A-7}$$

où : ϕ_{\max} est la fraction volumique de la phase minoritaire, L la longueur de la phase dispersée, D le diamètre de la phase dispersée, η_m la viscosité de la matrice, γ le taux de cisaillement, R_o le diamètre de la sphère de la phase dispersée, et Γ la tension interfaciale.

L'inconvénient de cette théorie est qu'elle ne peut pas être appliquée en amont d'une expérience pratique. En effet, la fraction volumique à mettre en œuvre ne peut être déterminée que grâce à une mesure pratique du rayon R_o des sphères de la phase dispersée.

c) Modèles tenant compte de l'élasticité

Bourry et Favis [16] considèrent la contribution du module élastique. Leur nouvelle approche inclut non seulement le rapport des viscosités (η), mais aussi celui des modules de conservation (G'). Leur modèle est décrit par les deux équations suivantes :

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{G'_1}{G'_2} \quad \text{Équation A-8}$$

$$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\tan \delta_1}{\tan \delta_2} \quad \text{Équation A-9}$$

où G' est le module de conservation et $\tan \delta$ est la tangente de l'angle de perte.

Tous les modèles présentés ci-dessus sont comparés aux valeurs expérimentales par de nombreux auteurs [26,29,30] afin de déterminer les compositions pour obtenir une continuité de phase. Mais il est difficile de définir un modèle universel qui conviendrait à tous les systèmes polymères. La prédiction du point d'inversion de phase reste délicate, chaque couple de polymères pouvant être plus ou moins identifié à une de ces relations semi-empiriques.

I.3- Phénomène de compatibilisation

La plupart des mélanges de polymères sont non miscibles et se caractérisent par une structure à plusieurs phases. Du fait de l'absence d'interactions favorables entre les chaînes, ces mélanges sont parfois incompatibles. Ceci peut impliquer des difficultés de mise en œuvre, notamment des problèmes d'interface (manque de cohésion) qui peuvent rendre le filage impossible. La compatibilisation vise alors à améliorer les propriétés d'affinité entre les deux phases de ces mélanges, notamment en jouant sur la morphologie des phases [31]. D'autre part, l'adhésion interfaciale joue un rôle très important, car c'est elle qui détermine les propriétés mécaniques finales du mélange. L'ajout d'un troisième élément judicieusement sélectionné, permettrait en théorie de contrôler la stabilité de la morphologie par co-interaction entre les deux phases en présence. De nombreuses études ont été réalisées sur les compatibilisants, mais étant donné le grand nombre de paramètres à prendre en compte (masses molaires, nature chimique, etc.), les conclusions ne peuvent être générales et ne concernent que des systèmes précis.

Néanmoins, trois effets principaux sont attendus grâce à la compatibilisation :

- Diminution de l'énergie interfaciale,
- Stabilisation de la morphologie pour éviter l'évolution lors des étapes de transformation du mélange,
- Augmentation de l'adhésion interfaciale entre les phases à l'état solide (augmentation du transfert de contrainte sous l'effet d'une sollicitation mécanique).

Les méthodes de compatibilisation sont peu nombreuses [1] :

- Formation d'un copolymère par réaction chimique à l'interface entre les deux polymères lors du mélange,
- Ajout d'un copolymère préformé qui puisse interagir avec les deux polymères de départ (même rôle qu'un tensioactif pour une solution liquide 1-liquide 2). La nature chimique, la composition, la masse molaire et l'architecture sont très importantes dans le choix du compatibilisant.

II-Mise en œuvre et propriétés des Composites Polymères Conducteurs (CPC) monophasiques

Les Composites Polymères Conducteurs (CPC) peuvent être issus d'un nanocomposite à matrice thermoplastique et d'une charge conductrice comme des nanotubes de carbone. Avant d'étudier les mélanges de polymères biphasiques chargés, il est indispensable de comprendre les systèmes monophasiques chargés. On s'intéressera ici plus particulièrement aux nanocomposites thermoplastiques qui sont l'assemblage d'une matrice polymère et d'un renfort (sous forme de charge) présentant au moins une dimension de l'ordre du nanomètre. Le type de charges introduites dépend des propriétés finales recherchées du matériau. En effet, la nature chimique, la forme, etc. de la charge, ainsi que la mise en œuvre du mélange influent sur les caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques du matériau obtenu. Les recherches sur ces nouveaux matériaux montrent que l'incorporation de ces charges à un taux relativement faible permet d'obtenir des modifications importantes des propriétés finales du mélange.

II.1- Charges conductrices électriques

II.1.1- Généralités

Les charges conductrices électriques principalement utilisées sont divisées en deux groupes : *les charges métalliques* et les charges carbonées. Les premières sont choisies pour leur excellente conduction thermique et électrique. Leur emploi est toutefois limité par le fait qu'elles s'oxydent facilement à cause de leur énergie de surface très élevée. Malgré cette instabilité chimique, on retrouve ces charges métalliques tels que le cuivre, l'inox, l'argent, ou le nickel sous forme particulières (micro ou nanométriques), en feuillets, ou encore sous forme de fibres micrométriques dans les nanocomposites.

La deuxième catégorie de charges conductrices est celle *des charges carbonées* telles que le graphite, le noir de carbone, les fibres de carbone et les nanotubes de carbone (NTC). Ces charges sont souvent utilisées pour leurs propriétés de renforcement mécanique. Mais c'est surtout leur stabilité et leur faible coût (sauf pour les NTC) qui en font de très bons candidats pour les nanocomposites et les CPC. Elles se présentent sous forme de nanoparticules plus ou moins regroupées en agglomérats, ou bien sous forme de microfibrilles.

Le choix de la charge est souvent lié aussi à la capacité de mise en œuvre. La taille et la quantité de charge nécessaire pour obtenir la propriété souhaitée sont souvent des facteurs

limitants. Par exemple, un taux de charge supérieur à 4 % en masse pour le filage des nanocomposites en voie fondue est rarement adapté. En effet, l'ajout de charge entraîne une augmentation très importante de la viscosité ne permettant plus la transformation sous forme de multifilaments [32]. Le **Tableau A-1** résume les principales caractéristiques des charges carbonées :

	Graphite	Noir de carbone	Nanotubes de carbone	Nanofibres de carbone
Forme	Plaquettaire	Particulaire	Tubulaire	Fibrillaire
Taille des particules	1-1000 μm Épaisseur d'un feuillet : 1-10 nm	10-500 nm	Diamètre~2-20 nm Longueur~1-100 μm	Diamètre~5-100 nm Longueur~5-100 μm
Conductivité électrique ($\Omega\cdot\text{cm}$)	$2,9\cdot 10^{-2}$	$10\cdot 10^{-2}$	$1,2\cdot 10^{-4}$ - $5,1\cdot 10^{-6}$	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 nanocharges carbonées [32-33]

On constate que les charges carbonées se différencient par leur niveau de conductivité électrique et leur facteur de forme (rapport longueur/diamètre). Les nanotubes de carbone, de par leurs excellentes propriétés de conductivité électrique et leur facteur de forme supérieur à 300, sont des candidats idéaux pour la mise en œuvre par filage en voie fondue des nanocomposites.

II.1.2- Nanotubes de carbone

Le carbone est le quatrième composant le plus répandu dans le système solaire. Il existe sous trois différentes formes [34] :

- Le graphite
- Le diamant
- Les fullerènes : ce sont des molécules composées entièrement de carbone, avec une forme ellipsoïdale ou sphérique creuse, ou encore sous forme de tube. Les fullerènes cylindriques sont appelés nanotubes.

Les premiers résultats de recherche sur les nanotubes de carbone, longs et fins cylindres de carbone, ont été publiés en 1991 par Iijima [35]. Ces larges macromolécules sont uniques par leur taille, leur forme, et leurs remarquables propriétés physiques. Ils peuvent être vus comme des feuillets de graphite enroulés en cylindre. Leur nom vient de leur taille : leur diamètre est de quelques nanomètres tandis que leur longueur peut aller jusqu'à une centaine de microns.

Les nanotubes peuvent exister sous deux formes : les simples couches et les multicouches (voir **Figure A-4**). Les premiers ont seulement une couche de graphène enroulée sur elle-même et sont souvent appelés SWNTs (Single-Walled carbon NanoTubes). Le diamètre des SWNTs est d'environ 1 nm et leur longueur est de plusieurs micromètres. Les nanotubes multicouches sont composés de différentes couches concentriques, qui ont la même «chiralité». Ils forment une structure turbo-statique, c'est-à-dire un empilement de couches de carbone ordonnées. Ils sont souvent appelés MWNTs (Multi-Walled carbon NanoTubes). La distance entre deux couches est de 3,4 Å, et leur diamètre est de 2 à 25 nm (ceci dépend du nombre de couches), pour une longueur de 20 à 80 µm.

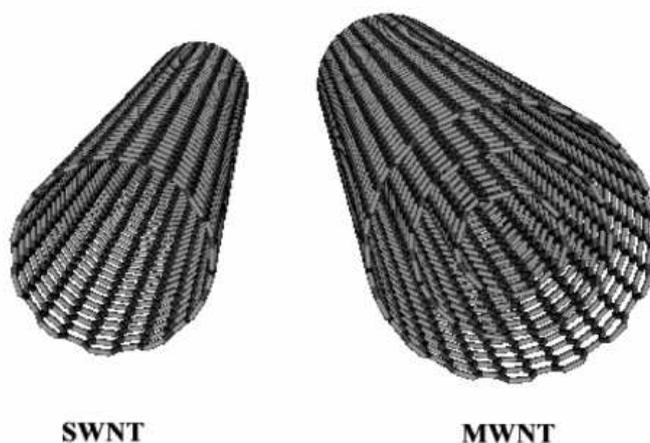


Figure A-4 : Schémas d'un nanotube simple-paroi (SWNT) et d'un multi-parois (MWNT)

Par ailleurs, comme le montre la **Figure A-5**, ils existent sous différentes configurations : armchair, zig-zag et chiral. Elles proviennent toutes de la fermeture du cylindre suivant une ligne, soit parallèle au bord de la couche de graphite (zig-zag), soit perpendiculaire au bord (armchair), ou bien par fermeture de la couche en reliant sur deux bords avec un angle de torsion, afin d'obtenir un nanotube chiral. 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, alors que les nanotubes de type armchair se comporteront comme des semi-conducteurs.

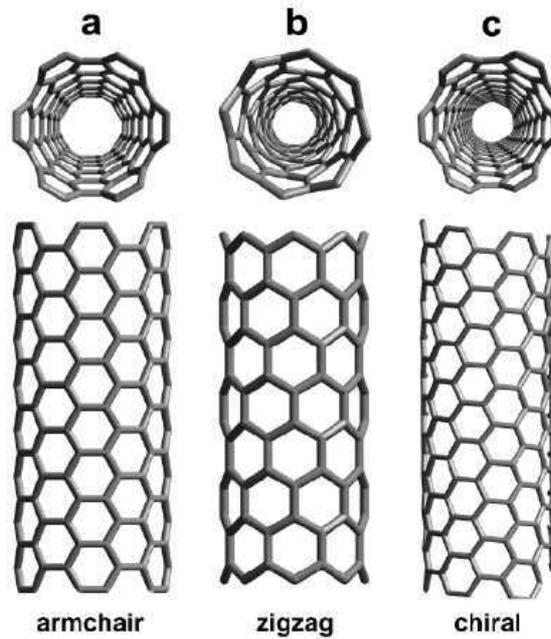


Figure A-5: Différentes configurations des nanotubes [36]

Différentes techniques sont développées afin de produire des nanotubes dans des quantités importantes, mais leurs coûts ne permettent pas encore d'utilisation à grande échelle. Les fullerènes et les nanotubes ne sont pas nécessairement produits dans des laboratoires de haute technologie. Ils peuvent également être formés dans des endroits communs tels que les flammes de bougie.

La première voie de production consiste à synthétiser les nanotubes à *haute température*. Le carbone graphite est évaporé (sublimation à 3200°C), et il est condensé dans une enceinte où règne un fort gradient de température et une pression partielle d'un gaz inerte tel que l'hélium ou l'argon. La vaporisation du graphite peut se faire par différentes méthodes. La première est celle de Krätschmer et Huffman [37], historiquement utilisée par S. Iijima : **un arc électrique** est établi entre deux électrodes de graphite, l'anode se consumant et formant un plasma dont la température peut atteindre 6000°C. Ce procédé très simple et peu coûteux est facilement réalisable et modifiable pour obtenir différents types de nanotubes. Le deuxième procédé de vaporisation est **l'ablation laser**, qui consiste à ablater une cible de graphite avec un rayonnement laser de forte énergie pulsé ou continu. Ce procédé, développé par Guo *et al.* [38], est relativement coûteux contrairement à la technique décrite précédemment. Il utilise un nombre restreint de paramètres de contrôle, ce qui rend possible l'étude de l'influence des conditions de synthèse. De plus, ce procédé d'ablation laser possède un rendement plus important que le premier.

La deuxième voie de production fonctionne à *moyenne température* et est une adaptation des **méthodes catalytiques** ou **pyrolytiques** traditionnellement utilisées pour la synthèse des fibres de carbone. Elle vise à décomposer un flux gazeux contenant un hydrocarbure ou du CO sur de petites particules d'un métal de transition. Cette méthode permet d'obtenir des nanotubes en continu qui peuvent donc être produits à grande échelle. Les NTC obtenus par les méthodes catalytiques sont généralement plus longs que ceux obtenus par la méthode de décharge d'arc électrique, mais du même ordre de grandeur que ceux produits par ablation laser.

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). Mais les NTC synthétisés par méthode catalytique possèdent un degré de pureté supérieur aux autres [39], car seuls les résidus catalytiques, impuretés facilement éliminables sous l'action de la chaleur ou par traitement acide, subsistent. D'autre part, le rendement de cette méthode est important et permet de diminuer le coût de production de ces NTC.

II.2- Mélanges polymères/ nanocharges

Dans ce paragraphe, l'incorporation de ces nanocharges et plus particulièrement des NTC dans un polymère thermoplastique, est décrite. Cette intégration peut se faire par différentes voies, afin d'obtenir des propriétés bien spécifiques.

II.2.1- Techniques de mise en œuvre

Il existe trois principales méthodes de mise en œuvre des nanocomposites [40] : la polymérisation *in situ*, le mélange en voie solvant et le mélange en voie fondue.

La **polymérisation « in-situ »** se produit grâce à un apport de chaleur lors de la mise en présence d'un monomère avec les NTC. Cet apport est réalisé par rayonnement ou par l'ajout d'un amorceur qui peut être préalablement introduit dans le mélange. Cette méthode permet l'ajout de grandes quantités de NTC dans des polymères thermoplastiques, mais aussi une bonne dispersion des NTC.

Le **mélange en solution par voie solvant** est la méthode la plus utilisée pour mettre en œuvre les polymères chargés de NTC. Il consiste à disperser les nanotubes de carbone (souvent par ultrasons) dans un solvant. Ce solvant est aussi choisi pour permettre la mise en

solution du polymère dans lequel les NTC seront incorporés. Les nanotubes peuvent de cette manière s'introduire entre les chaînes macromoléculaires du polymère. Le solvant est ensuite extrait par évaporation. Cette méthode est difficilement applicable à l'échelle industrielle, car elle nécessite l'utilisation d'une importante quantité de solvant. Mais de nombreux nanocomposites sont toutefois issus de couples polymère/solvant comme le polyuréthane (TPU) lorsqu'il est mis en solution dans le tétrahydrofurane (THF) [41], ou bien le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) dissout dans le chloroforme [42].

Enfin, la dernière méthode de formation est le **mélange en voie fondue**. Le polymère et les nanotubes sont incorporés dans la plupart des cas, dans une extrudeuse chauffée ou un malaxeur. Les NTC peuvent ainsi circuler au sein du polymère fondu et le cisaillement apporté par la rotation des vis détermine la qualité de la dispersion des charges. De nombreux thermoplastiques sont chargés en NTC en voie fondue : le polypropylène [43], le polycarbonate [44], etc.

II.2.2- Filage des nanocomposites polymères/NTC

a) Filage des polymères

Le principe du filage est de réaliser des fibres synthétiques à partir d'un polymère qui se trouve à l'état fondu (extrusion), ou visqueux (mise en solution). Ce polymère va alors former des filaments en passant à travers une ou plusieurs filières, qui seront ensuite étirés grâce à des rouleaux afin d'apporter les propriétés physiques, mécaniques et thermiques souhaitées. Deux principales méthodes sont utilisées pour la production de filaments continus :

- **Voie fondue** (cette méthode sera développée dans le **Chapitre C**) : le polymère est amené aux filières à l'état fondu par extrusion. Puis les monofilaments sont refroidis grâce à de l'air puis regroupés en un multifilament sur lequel est déposé un ensimage (mélange d'huile et de tensionactifs) avant d'être enroulé sur des rouleaux d'alimentation qui permettront d'assurer l'étirage. Ce filage peut être produit à haute vitesse, les filaments étant alors collectés sur des rouleaux tournant à une vitesse supérieure à 3000 m/min. Mais il peut aussi être réalisé en deux étapes : les filaments sont produits à des vitesses plus faibles qui sont comprises entre 300 et 3000 m/min, puis subissent dans une seconde étape un étirage et une torsion.

- **Voie solvant** : le polymère est mis en solution dans un solvant et se trouve à l'état visqueux afin de traverser les filières. Deux solutions sont alors possibles :

1- *La voie humide* permet de précipiter les filaments dans un bain afin de les solidifier. Les filières sont alors immergées dans un bain chimique et les filaments sont formés par coagulation.

2- *La voie sèche* n'utilise pas de bain. Les filaments sont refroidis par de l'air à la sortie des filières, permettant l'évaporation du solvant. Dans les deux cas, les filaments sont ensuite étirés et collectés à une vitesse de quelques dizaines de mètres par minute.

L'électrospinning est une méthode plus récente de filage en solution ou fondu de nanofibres. Breveté par Formahls [45] en 1934, cette technique permet d'obtenir des fibres de quelques dizaines de nanomètres de diamètre. Comme présenté sur la **Figure A-6**, un champ magnétique entre un capillaire et un collecteur étire le polymère, qui grâce à une haute tension forme un jet électriquement chargé en direction du collecteur (relié à la masse). Ce collecteur peut être une surface plane ou un rouleau rotatif.

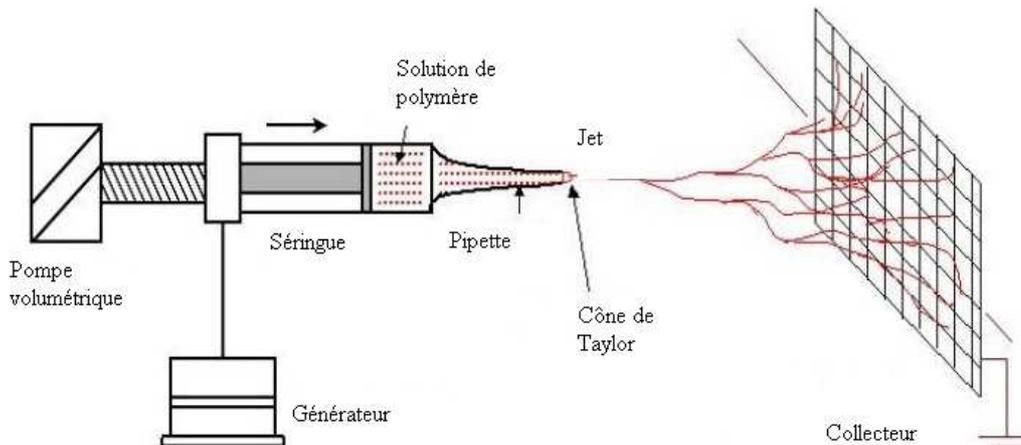


Figure A-6 : Principe de l'électrospinning

b) Filage des nanocomposites

La réalisation de fibres à partir de mélanges polymères/NTC est encore peu développée à cause de la difficulté de sa mise en œuvre. Ce sont principalement les agglomérats des

nanocharges, dus aux fortes interactions de Van der Waals, qui entraînent une mauvaise dispersion des NTC et rendent l'étape de filage délicate pour les nanocomposites.

Les études qui ont été réalisées concernent principalement le développement de fibres pour l'amélioration des propriétés mécaniques. Par exemple, Kearns *et al.* [46] ont produit des fibres de polypropylène ayant des propriétés mécaniques améliorées grâce à l'ajout de NTC mono-parois. Pour cela, ils réalisent un pré-mélange en voie solvant afin d'optimiser la dispersion des NTC dans la matrice, pour ensuite le filer en voie fondue et l'étirer. De cette manière, l'ajout de 1 % en masse de NTC permet une amélioration de 40 % de la force à rupture, et une augmentation de 55 % du module d'élasticité. Cependant, un taux en NTC supérieur (1,5 à 2 % en masse) engendre des problèmes au moment du filage en voie fondue avec l'apparition de zones de concentration de contraintes dues aux agglomérats de NTC.

Baughman *et al.* [47] ont, en 2003, produit en voie solvant une fibre incroyablement résistante en mélangeant des NTC (60 % en masse) à une matrice d'alcool polyvinylique (PVA). Dans un bain de coagulation d'alcool polyvinylique, ils ont produit une centaine de mètres d'une fibre ayant pour diamètre moyen 50 micromètres. Ils ont alors affirmé que cette fibre une fois étirée pouvait avoir une résistance 4 fois supérieure à celle de la soie d'araignée, ou 17 fois celle du kevlar utilisé pour les gilets pare-balles.

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [48] et le polycarbonate (PC) [49] ont quant à eux fait l'objet d'études visant à améliorer les propriétés mécaniques du mélange grâce à l'alignement des NTC dans l'axe de la fibre comme l'illustre la figure suivante :

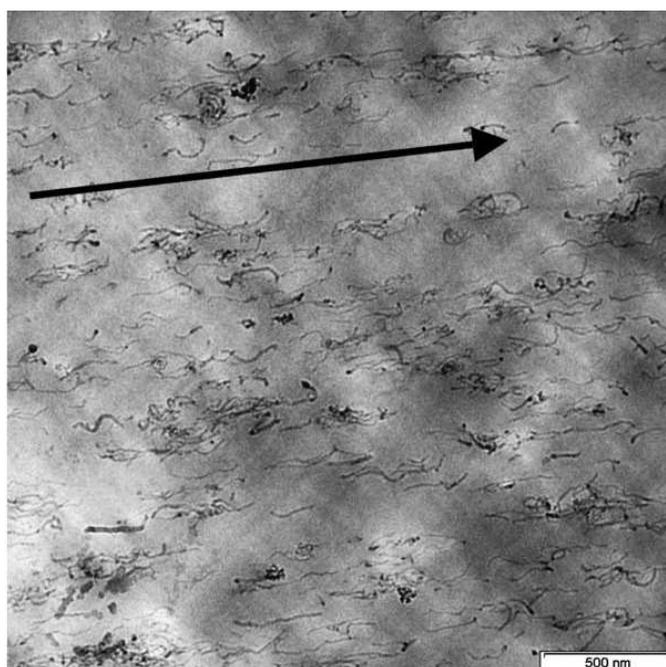


Figure A-7 : Analyse MET d'un filament de PC + 2 % NTC
Sens de l'alignement des NTC selon l'axe de la fibre [49]

Le polyacide lactique (PLA) [50], a aussi été filé en voie fondue avec de faibles taux de NTC. Les auteurs montrent que la filabilité du matériau au dessus de 3 % de charges n'est pas satisfaisante. Dès le dépassement du seuil de percolation, les interactions particules-particules réduisent les propriétés de fluidité du matériau, rendant de ce fait la mise en œuvre difficile.

Concernant les propriétés électriques, Li *et al.* [51] ont réalisé des fibres antistatiques en mélangeant du polyéthylène téréphtalate (PET) et 4 % en masse de NTC. La mise en œuvre est faite par un procédé multicouches en sandwich (ABA) avec une résine PET (couche A) et le mélange PET/NTC (couche B) (celui-ci préalablement obtenu par extrusion). Après l'étape de filage puis d'étirage (500 m/min) et enfin de tissage, le tissu obtenu permet de dissiper les charges grâce à son antistaticité apportée par les NTC.

La majorité des études montrent que le filage des nanocomposites impliquant des quantités de charges conséquentes (> 4 %) est plus facilement réalisable en voie solvant. Le filage en voie fondue ne permet pas de travailler avec de tels taux de NTC, ceux-ci provoquant des ruptures au niveau des agglomérats. Seuls les systèmes contenant de faibles quantités de NTC généralement inférieures à 3 % montrent de bons résultats en terme de filabilité.

II.2.3- Propriétés des nanocomposites polymères/NTC

L'ajout de NTC dans une matrice polymère permet, dans la majorité des cas, d'améliorer les propriétés des polymères vierges qu'ils soient sous forme de plaques, de joncs, de fils, etc.

- Propriétés de conductivité électrique

La propriété majeure apportée par l'addition de NTC à une matrice polymère est l'amélioration de la conductivité électrique du matériau. En effet, un matériau peut posséder des propriétés électrostatiques avec un taux infime de NTC, et devenir conducteur seulement avec quelques pourcents. Pötschke *et al.* ont constaté une percolation aux alentours de 2 % sur plaques dans le polycarbonate, alors qu'elle se situe vers 15 % avec du noir de carbone [44]. Mais l'ajout d'un taux élevé de charge dans un polymère a tendance à fortement diminuer ses propriétés mécaniques et de ce fait à complexifier sa mise en œuvre.

- **Propriétés mécaniques**

Les propriétés mécaniques sont influencées de manières différentes par l'ajout de NTC par rapport aux propriétés électriques. En effet, même si l'addition d'une faible quantité semble être bénéfique [52], l'ajout d'un taux élevé de nanotubes n'entraîne pas forcément une amélioration des propriétés mécaniques. Il crée souvent une modification conséquente du comportement mécanique, avec notamment l'apparition de nombreux défauts (dus aux agglomérats) ainsi qu'une perte de cohésion entre le polymère et les NTC. De ce fait, de plus en plus de recherches visent à fonctionnaliser les NTC afin d'améliorer l'interface charge/polymère. Kuan *et al.* [53] modifient chimiquement les NTC afin de les compatibiliser avec du polyuréthane. Ils arrivent ainsi à améliorer les propriétés mécaniques en augmentant la force de rupture de 370 %. On trouve dans la littérature une grande diversité de résultats concernant les propriétés mécaniques des nanocomposites polymère/NTC en fonction des différentes affinités matrice/charge.

- **Comportement au feu**

Les nanocharges d'origine inorganique (argiles) sont le plus couramment utilisées pour obtenir des effets retardateurs de flamme et remplacer les charges classiquement employées ayant des effets nocifs lors de la combustion (cas des produits halogénés) ou nécessitant de très forts taux de charges (cas des phosphates d'ammonium par exemple). Des études montrent toutefois que l'ajout de NTC (par exemple, 5-6 % de NTC dans du polyamide 6 sur plaque [54]) permet une amélioration du comportement de retard à la flamme.

- **Conductivité thermique**

La conductivité thermique des polymères chargés en NTC est le plus souvent augmentée de l'ordre de 10^4 par rapport au polymère non chargé, ce qui représente une différence beaucoup moins accentuée que dans le cas de la conductivité électrique (de l'ordre de 10^{20}). On peut citer à titre d'exemple, Huong *et al.* [55] qui montrent une bonne amélioration de la conductivité thermique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) en présence de 4 % en masse de NTC.

III- Propriétés électriques des Composites Polymères Conducteurs (CPC) biphasiques

Dans cette partie, nous nous intéressons donc aux propriétés de percolation et de conduction électrique des CPC de type monophasique mais surtout biphasique. Puis, nous étudions l'influence de la température sur cette conductivité électrique en vue de démontrer son applicabilité dans le cadre de la réalisation d'un capteur de température.

III.1- Théorie de la percolation électrique

III.1.1- Généralités

La conductivité électrique des composites polymères conducteurs (CPC) est obtenue par une dispersion de particules conductrices dans un polymère thermoplastique. Mais la relation entre la résistivité électrique et le taux de charge conductrice n'est pas linéaire comme on peut le voir sur la **Figure A-8**. On peut introduire alors la notion de percolation électrique que l'on peut représenter ici par la courbe de résistivité de la matrice ρ_m en fonction du taux de charge introduit dans la matrice ϕ .

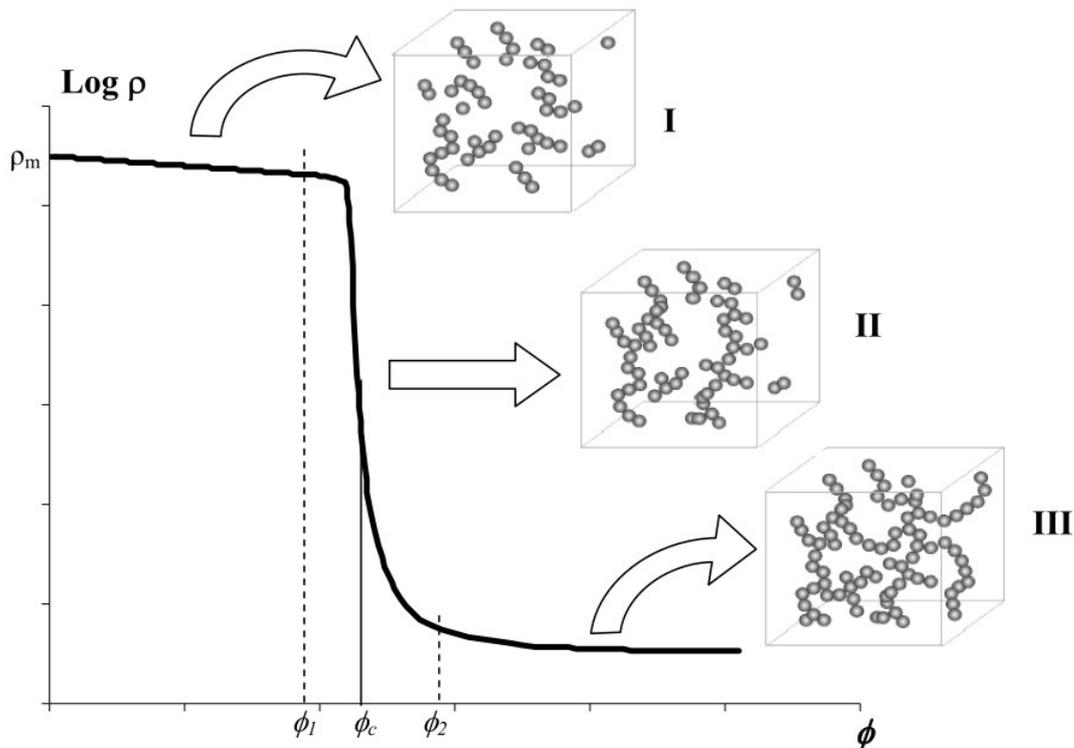


Figure A-8 : Schéma de la transition isolant/conducteur dans les CPC

Lors de l'introduction de charges conductrices, un passage de l'état isolant à l'état conducteur se fait brutalement à une concentration critique ϕ_c en NTC. A cette concentration est associé un point d'inflexion sur la courbe de résistivité ρ appelé *seuil de percolation* [56], utilisé pour décrire la discontinuité du phénomène de conduction électrique des CPC. Cette courbe de la **Figure A-8** permet alors d'adapter la formulation du CPC en fonction des applications. Ce changement de résistivité électrique s'explique par la création de chemins conducteurs à travers le matériau.

De nombreux modèles ont été développés pour tenter de prédire cette courbe de percolation. Lux [57] a réalisé une synthèse des modèles les plus pertinents, intégrant chacun une combinaison de différents paramètres comme l'énergie de surface, la viscosité, etc. Mais le modèle principalement utilisé pour la prédiction est basé sur la percolation statique (probabilité de contact entre les charges). Il a été développé par Kirkpatrick [58] et Zallen [59] et permet d'expliquer l'évolution en trois zones de la courbe de la **Figure A-8** :

- **Zone I** :

Lorsque le taux de charge est faible ($\phi < \phi_1$), les particules conductrices sont isolées dans la matrice polymère, et le nombre de contacts entre elles ne permet pas le passage du courant électrique de façon continue. La conductivité électrique du mélange, σ_{eff} , est alors fonction de la conductivité de la matrice, σ_m , selon l'équation suivante :

$$\sigma_{eff} = \sigma_m (\phi_c - \phi)^{-s} \quad \text{Équation A-10}$$

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

- **Zone II** :

L'augmentation de la fraction volumique de charges conductrices accroît la probabilité de contacts entre elles, mais aussi la conduction par effet tunnel. De nombreux chemins de conduction apparaissent qui permettent une diminution de la résistivité du mélange grâce à la meilleure circulation du courant. La conductivité électrique des charges σ_c rentre alors en jeu suivant l'équation :

$$\sigma_{eff} = \sigma_c \left(\frac{\sigma_m}{\sigma_c} \right)^u \quad \text{Équation A-11}$$

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

Cette zone ($\phi_1 < \phi < \phi_2$) est appelée seuil de percolation mais la valeur retenue pour caractériser la concentration critique varie selon les études. Elle peut correspondre à ϕ_1 ou ϕ_2 , mais par commodité la majorité des auteurs font correspondre cette valeur à ϕ_c .

- **Zone III** :

Après la zone du seuil de percolation ($\phi_2 < \phi$), le taux de charge important permet de multiplier le nombre de contacts et d'augmenter la conductivité électrique. Celle-ci atteint alors un plafond, où la conductivité ne dépend plus que de la conductivité électrique des charges :

$$\sigma_{eff} = \sigma_c (\phi - \phi_c)^t \quad \text{Équation A-12}$$

où t dépend de la dimension du réseau, égal à 2 (resp. 1,3) pour un réseau 3D (resp. 2D).

Une synthèse des études de percolation dans un polymère chargé en NTC [60] a été réalisée et permet de montrer que le seuil de percolation dépend de nombreux autres paramètres et pas seulement de la quantité de charges introduites. Les facteurs principaux jouant sur cette valeur sont :

- La nature des charges (taille, rapport de forme, surface spécifique, mode de production [61]),
- Les interactions charge/matrice, les affinités charge/charge, qui jouent sur la dispersion [62,63],
- Les conditions de préparation du mélange (température, vitesse de cisaillement, viscosité) [64].

III.1.2- Percolation dans les mélanges biphasiques

Dans un mélange de polymères immiscibles, si l'une des phases est chargée en NTC au-dessus du seuil de percolation, un phénomène de « double percolation » peut parfois être mis en évidence en fonction de la morphologie du mélange. Nous allons tout d'abord expliciter ce phénomène lié à l'influence de la morphologie et nous verrons ensuite l'influence de la distribution spatiale des charges sur la conductivité électrique dans un mélange biphasique.

a) Influence de la morphologie du mélange de polymères immiscibles

Les CPC biphasiques sont obtenus en dispersant une charge conductrice dans une matrice constituée d'un mélange de deux polymères immiscibles. Les charges conductrices sont en général initialement dispersées dans l'un des polymères qui constitue alors la phase conductrice. Pour que le mélange soit conducteur, il faut que cette phase soit continue et que le mélange ait au moins une structure co-continue. On parle alors de phénomène de *double percolation* introduit par Sumita [65]. En effet, la conductivité électrique du mélange de polymères se trouve être déterminée par deux facteurs. L'un est la concentration de charges dans la phase conductrice (seuil de percolation défini au paragraphe précédent ou réseau de charges). L'autre est la morphologie du mélange et le passage d'une structure non continue (nodulaire) à une structure continue permettant la circulation du courant comme décrit sur la **Figure A-9**. Sur cette figure, la région 1 correspond à un composite non conducteur car la phase conductrice est dispersée sous forme d'inclusions dans le polymère isolant. Puis, la région 2 correspond à la zone de percolation : la phase conductrice devient continue et permet le passage du courant (structure co-continue). La dernière zone, la région 3, est conductrice car le polymère conducteur joue le rôle de matrice possédant des nodules de polymère isolant. La conductivité atteint alors un seuil qu'elle ne pourra pas dépasser. Si l'un des deux réseaux (réseau de charge ou réseau de phase) n'est pas réalisé, alors le mélange est non conducteur. Mais comme vu dans le **Chapitre A**, la morphologie des mélanges est très difficile à prédire et l'ajout d'un troisième composant, les NTC, peut encore modifier les prévisions.

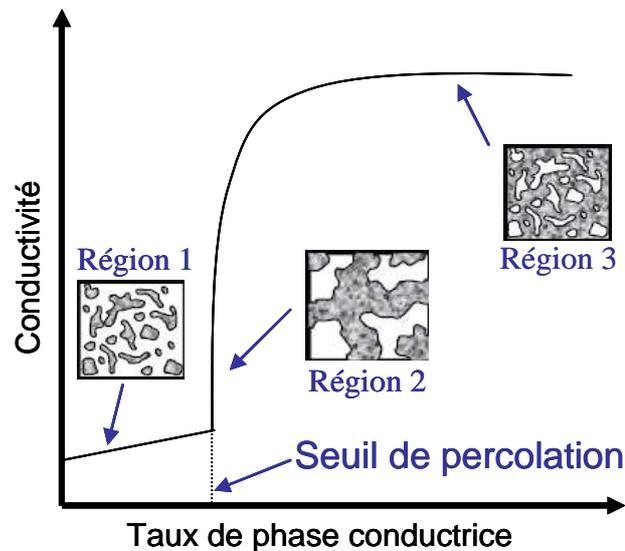


Figure A-9 : Phénomène de percolation morphologique

Par exemple, Zhang *et al.* [66] ont montré que l'ajout d'un taux important de nanofibres de carbone dans l'une des phases d'un mélange biphasique entraînait un passage plus rapide à une structure co-continue. En effet, la viscosité du mélange est augmentée par l'ajout de charges, donnant lieu à une modification de la cinétique de coalescence lors de la mise en œuvre. De même, Cui *et al.* [67] montrent que l'augmentation du taux de noir de carbone dans un mélange biphasique PP/résine époxy (70/30) modifie la morphologie des phases. Celle dispersée et chargée (résine époxy) passe de nodules dans le PP à une structure plus allongée et enfin forme une morphologie co-continue avec le PP, qui permet la double percolation (percolation de phase) et l'abaissement du seuil de percolation. Ce passage de morphologie nodulaire à co-continue est très bien illustré par Zou *et al.* [68] : à fraction massique constante de PPS/PA66, la **Figure A-10** illustre l'évolution de la morphologie en fonction du taux de NTC. L'ajout d'une faible quantité de nanotubes ($< 0,5\%$) dans le mélange fait passer la structure nodulaire (a) à une structure co-continue (b-f). Mais l'ajout d'un taux plus important (0.5-1 %) de NTC entraîne le retour à la structure nodulaire initiale (g-h).

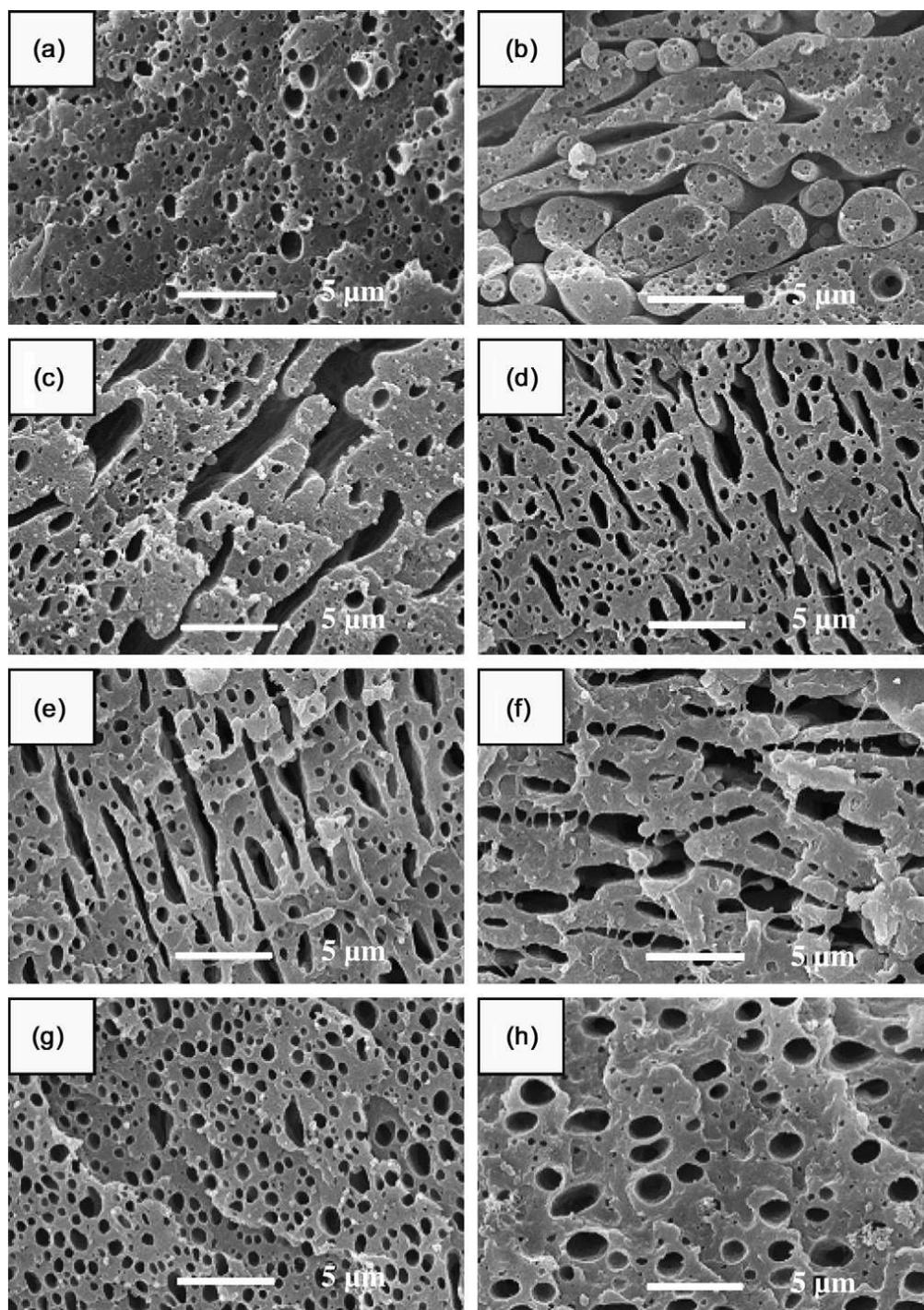


Figure A-10 : Analyses MEB mettant en évidence l'évolution du taux de NTC dans le mélange PPS/PA66 60/40 [68]

(a) Sans NTC ; (b) avec 0,001 % NTC ; (c) avec 0,01 % NTC ; (d) avec 0,05 % NTC ; (e) avec 0,1 % NTC ; (f) avec 0,3 % NTC ; (g) avec 0,5 % NTC ; (h) avec 1 % NTC

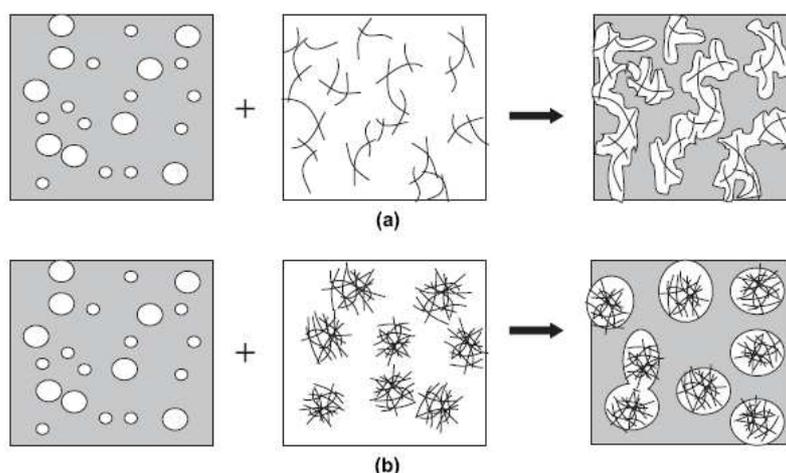


Figure A-11 : Schéma de représentation de modification de morphologies (a) : faible taux de nanotubes ($< 0,5\%$), (b) fort taux de nanotubes ($> 0,5\%$) ajoutés dans une des phases (en blanc) d'un mélange biphasique

Le mécanisme de passage de retour à la structure nodulaire dès l'ajout de plus de 1 % de NTC peut être schématisé selon la **Figure A-11**. Lorsque le contenu en NTC est faible (moins de 0,5 %), les NTC forment une structure dendritique qui va constituer la phase continue. A plus fort taux, les NTC se rassemblent pour former des agrégats, et la phase PA66 vient former des nodules autour de ces agglomérats, constituant ainsi la morphologie nodulaire.

L'ajout de NTC dans un système biphasique peut donc influencer la morphologie finale et de ce fait ses propriétés de conduction électrique. Par ailleurs, la distribution spatiale des NTC n'est pas toujours « idéale » : il se peut que les charges migrent dans les deux phases en fonction de la nature chimique des polymères employés faisant ainsi varier la résistivité.

b) Influence de la localisation des charges

La localisation des charges dans un mélange immiscible entraîne des modifications importantes de la conductivité électrique. Généralement, il existe quatre cas de la distribution spatiale des charges, comme le représente la figure ci-dessous :

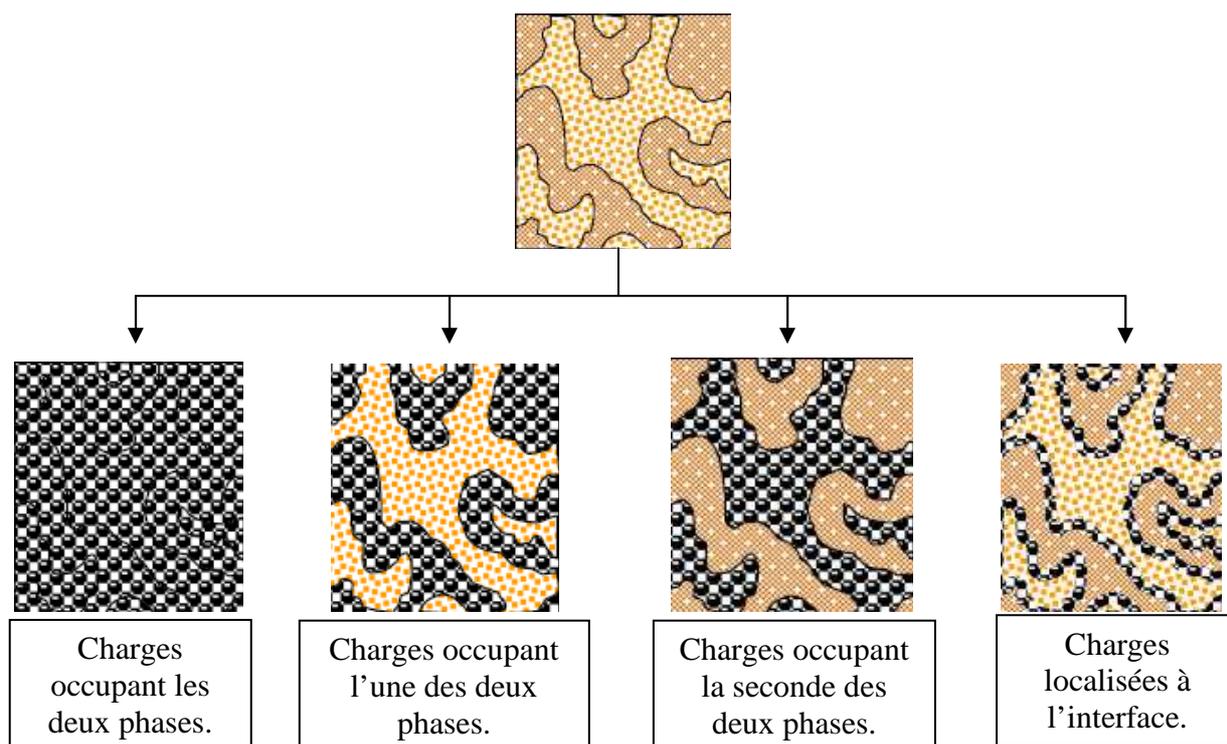


Figure A-12 : Localisation des charges conductrices dans un mélange co-continu

Ces localisations possèdent chacune leurs avantages selon les applications visées. Par exemple, la dispersion des charges à l'interface permet de diminuer le seuil de percolation et donc de réduire le coût du produit pour une conductivité électrique équivalente [69]. Gubbels *et al.* [70] ont montré que la localisation sélective à l'interface du noir de carbone entre du PE et du PS formant une structure co-continue permettait de réduire significativement le taux de charge pour atteindre la percolation électrique. En 1987, Geuskens *et al.* [71] ont étudié la conductivité électrique des mélanges de polymères contenant du noir de carbone. Ils ont montré que la conductivité électrique du mélange caoutchouc/polyéthylène chargé avec du noir de carbone était beaucoup plus élevée que celle des composés individuels chargés en noir de carbone à taux de charge identique. Un tel résultat a lui aussi été expliqué par la localisation sélective des particules de noir de carbone à l'interface dans le système de polymères biphasiques. Trois facteurs principaux influençant la localisation des charges ont été mis en évidence : les facteurs thermodynamiques, cinétiques et les paramètres de mise en œuvre.

D'un point de vue **thermodynamique**, Sumita *et al.* [72] utilisent l'indice de mouillabilité ω_{A-B} afin de prédire vers quelle phase les charges auront le plus d'affinité.

$$\omega_{A-B} = \frac{\gamma_{NC-B} - \gamma_{NC-A}}{\gamma_{A-B}}$$

Équation A-13

Avec : γ_{NC-B} , γ_{NC-A} : la tension interfaciale entre la charge et le polymère A ou respectivement le polymère B et γ_{A-B} : la tension interfaciale entre le polymère A et le polymère B.

Si $\omega_{A-B} < -1$: Les charges se disperseront dans la phase B.

$-1 < \omega_{A-B} < 1$: Les charges se concentreront à l'interface.

$1 < \omega_{A-B}$: Les charges se disperseront dans la phase A.

Ces tensions interfaciales entre le polymère 1 et le polymère 2 peuvent être calculées grâce à la moyenne harmonique des énergies de surface de chaque polymère par l'équation proposée par Wu [73] :

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Équation A-14}$$

où les exposants « d » et « p » correspondent respectivement à la composante dispersive et à la composante polaire des valeurs des tensions de surface des polymères 1 et 2.

D'autre part, l'influence de la **viscosité** (rapport des viscosités) et la méthode de **mise en œuvre** (facteurs cinétiques) influent sur la localisation des charges. Mamunya [74] montre que l'ajout de la charge dans le polymère ayant la plus grande tension de surface puis l'introduction de la matrice (non chargée) peut conduire à une morphologie différente d'un mélange simultanément des trois matériaux. Au cours de la mise en œuvre en voie fondue, sous des contraintes de cisaillement, la charge est dispersée dans le polymère ayant la plus faible viscosité [75].

De récentes études [76,77,78] analysent les différentes répartitions spatiales des NTC dans un mélange de polymères, d'un point de vue expérimental, ou bien théorique (modèles de prédiction). Certaines études vont jusqu'à montrer que des NTC à l'interface d'un mélange peuvent avoir un effet de renfort mécanique de la même manière qu'un agent compatibilisant [79].

III.2- Influence de la température (CTP/CTN)

Le passage d'un matériau isolant à conducteur lors de l'ajout de charges conductrices dans un polymère (seuil de percolation), n'est pas la seule transition que l'on peut observer dans les CPC. Ces derniers, lorsqu'ils sont chargés au-delà du seuil de percolation, peuvent être sensibles aux sollicitations mécaniques, chimiques, et thermiques. Tout phénomène pouvant modifier la distance inter-particulaire des charges entraîne une modification de la conductivité électrique. Introduit par Frydman en 1945 [80], l'effet CTP (Coefficient de Température Positif), le plus souvent observé sur les mélanges monophasiques, est défini comme l'augmentation non linéaire de la résistance électrique en fonction de la température comme illustré sur la **Figure A-13**.

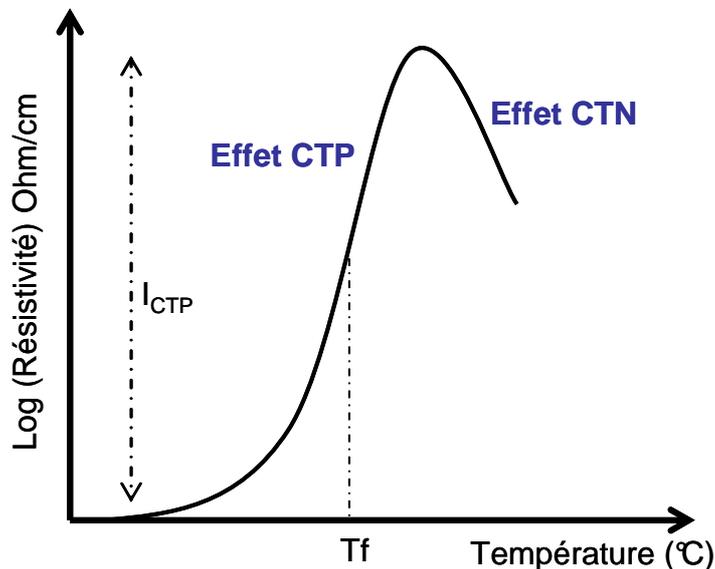


Figure A-13 : Effet CTP et CTN dans les CPC

Cet effet peut s'expliquer par la combinaison de différents phénomènes :

- Le coefficient de température des charges (négligeable),
- Le réarrangement des charges,
- L'expansion volumique de la matrice (différence de dilatation entre la matrice et les charges).

Ce dernier point entraîne une réduction de la conduction ohmique mais également de la conduction par effet tunnel en augmentant la distance inter-particules, et ce jusqu'à l'arrêt du passage du courant (switching) [81]. Les températures de transition de phase (température de fusion T_f , température de transition vitreuse T_g) du polymère chargé sont les zones thermiques principales où l'on observe ces effets. La cristallinité du polymère joue un rôle très important

car elle est aussi l'un des facteurs responsable de l'effet CTP. En effet, lors de l'augmentation de température, les régions cristallines fondent et se désorganisent, provoquant alors une dilution des particules (qui se situent dans la phase amorphe si leur taille ne permet pas de s'intercaler dans la phase cristalline). Ceci revient alors à augmenter la distance entre les charges et à augmenter la résistivité [82].

L'effet CTP reste difficile à modéliser. De nombreux facteurs peuvent influencer ce passage conducteur/isolant, notamment le fait de se situer au voisinage du seuil de percolation. Le CTP est donc dépendant de tous les paramètres qui influencent la percolation de charges (voir paragraphe III-1-1.). Comme le montrent Feller *et al.* [83], lorsqu'on introduit des fibres de carbone (Short Carbon Fibers : SCF) que ce soit dans une matrice polyester ou poly (époxy) (voir **Figure A-14**), l'intensité (I_{CTP}) a une plus grande amplitude lorsqu'on se situe avant le seuil de percolation (1,88 % de SCF). Par contre, au-delà d'une quantité trop importante de charges (taux supérieur à 1,88 %), ces dernières ont tendance à s'agglomérer et à former des nœuds qui diminuent le nombre de chemins de contact.

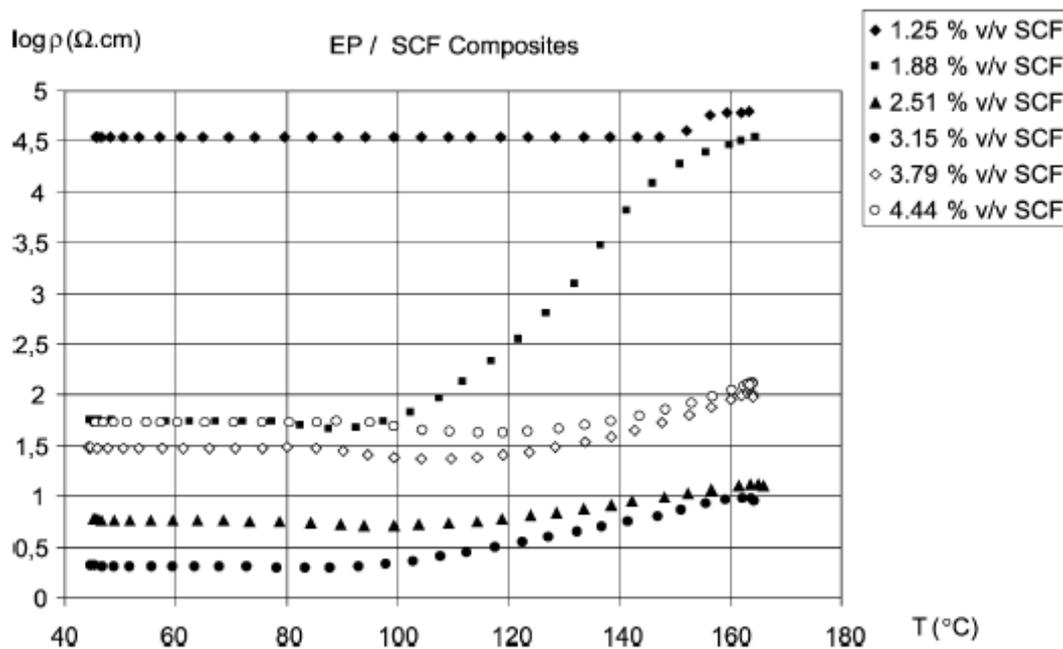


Figure A-14 : Influence du taux de charge sur l'intensité du CTP [83]

La liste des facteurs est donc difficile à établir, d'autant plus que les différents résultats expérimentaux sur des systèmes différents ne vont pas tous toujours dans le même sens. Zhang *et al.* [84] ont étudié l'influence de la masse molaire du polymère chargé, Park *et al.* [85], l'effet du travail d'adhésion entre le noir de carbone et différentes matrices polymères,

Zhao *et al.* [82], la migration des particules de noir de carbone de la phase amorphe à cristalline, Meyer [86] et Tang [87], l'influence du nombre de cycles thermiques.

Parmi les nombreuses études, beaucoup se concentrent sur l'effet CTP pour des polymères chargés en noir de carbone, fibres de carbone, ou charges métalliques. Concernant les NTC comme charges conductrices, les travaux sont moins nombreux [88,90,89]. On peut citer Lisunova *et al.* [90] qui ont étudié le système UHMWPE/CNT, avec lequel l'effet CTP est bien présent mais avec une amplitude I_{CTP} plus faible qu'avec du noir de carbone. Ceci est expliqué par la présence de nombreux contacts entre les nanotubes qui sont relativement stables lors de l'expansion thermique de la matrice.

Sur la **Figure A-13**, au-delà de la température de fusion du polymère chargé, l'effet CTN (Coefficient de Température Négatif) apparaît. Cette diminution de résistivité est due à la réaggrégation des charges à l'état fondu, grâce à la mobilité moléculaire qui favorise les interactions inter-particulaires. Malheureusement, cet effet entraîne la destruction de l'échantillon soumis à une température supérieure à la température de fusion de la matrice. L'utilisation d'une seconde phase (mélange biphasique) formée d'un polymère fondant à plus haute température assure la tenue mécanique du système alors que la phase conductrice est liquide. Bin *et al.* [91] utilisent un mélange de deux polyéthylènes (haute densité et basse densité) avec du noir de carbone afin de supprimer l'effet CTN. Ceci leur permet d'obtenir la réversibilité du phénomène et la reproductibilité de l'effet CTP. D'autre part, ils montrent aussi l'importance d'un prétraitement de recuit qui confère au système une meilleure stabilité et donc une certaine reproductibilité dans les mesures expérimentales au cours des différents cycles de chauffe.

III.3- Application à la détection de température

Ce paragraphe présente l'étude bibliographique des capteurs qui est divisée en deux parties : la première s'intéresse aux capteurs élaborés à partir de CPC, tandis que la deuxième, plus générale, concerne les différents détecteurs de température existant dans le secteur textile.

III.3.1- Détecteurs élaborés à partir des CPC

La sensibilité des polymères aux contraintes extérieures fait des CPC de bons candidats en tant que capteurs spécifiques. En effet, les phénomènes tels que la dilatation du polymère sous l'effet de la chaleur [92], le gonflement du polymère en présence de solvants [93,94] ou de liquides [50,95], l'écartement des chaînes lors d'un allongement mécanique [96], se traduisant généralement par un éloignement des charges conductrices, permettent une modification de la conductivité électrique, et de ce fait la détection de la contrainte extérieure. Sinha *et al.* [97] ont réalisé une synthèse récapitulant les différentes utilisations possibles des NTC en tant que capteurs, ainsi que leurs domaines d'applications potentiels : biomédical, automobile, industrie alimentaire, agriculture, sécurité, etc.

Concernant l'effet de la chaleur sur les CPCs, seules des observations de la modification de conductivité en fonction de la température sont étudiées (CTP, CTN vus dans le paragraphe III.2). Aucun développement de cette technique n'est encore appliqué à la détection de température, même si certaines études sont clairement orientées dans ce sens. Comme l'écrivent Boiteux *et al.* [98], les perspectives d'application de leur système (mélange polypropylène/co-polyamide chargé en particules de fer) se trouveraient dans les matériaux intelligents : détecteurs de température, « disjoncteurs thermiques », mais aussi comme thermistors, ou bien comme éléments chauffants autorégulants.

Dans le domaine du textile, des techniques permettant de déterminer une température précise sont développées ; ceci fait l'objet du paragraphe suivant.

III.3.2- Détecteurs de température utilisés dans le domaine du textile

Le vaste domaine du textile est très innovant dans le développement des matériaux intelligents. Différents principes physiques y sont employés afin de capter ou simplement de détecter des températures :

- Les **thermocouples** : ce sont les capteurs les plus largement utilisés. Le principe de fonctionnement d'un thermocouple repose sur la différence de potentiel qui est générée lorsque deux métaux distincts entrent en contact. Ceci produit une faible tension au point de contact, qui varie en fonction de la température. Cette tension thermo-électrique est connue sous le nom de tension de Seebeck, d'après Thomas Seebeck qui l'a découverte en 1821. Les thermocouples sont des capteurs actifs, ils permettent des mesures de températures ponctuelles sans échauffement. Ils ont un domaine très large d'utilisation : de -270°C (cuivre/or-cobalt) jusqu'à 2700°C (Tungstène-Rhénium). En revanche, la mesure exige une température de référence, ce qui induit une certaine incertitude sur la valeur.

Le projet européen PROeTEX [99] utilise entre autres des thermocouples pour réaliser une tenue de pompier intégrant de multiples capteurs de paramètres physiologiques, de position, ainsi qu'environnementaux (température, 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. Le thermocouple permettant de mesurer la température intérieure, est quant à lui situé dans une poche du vêtement intérieur.

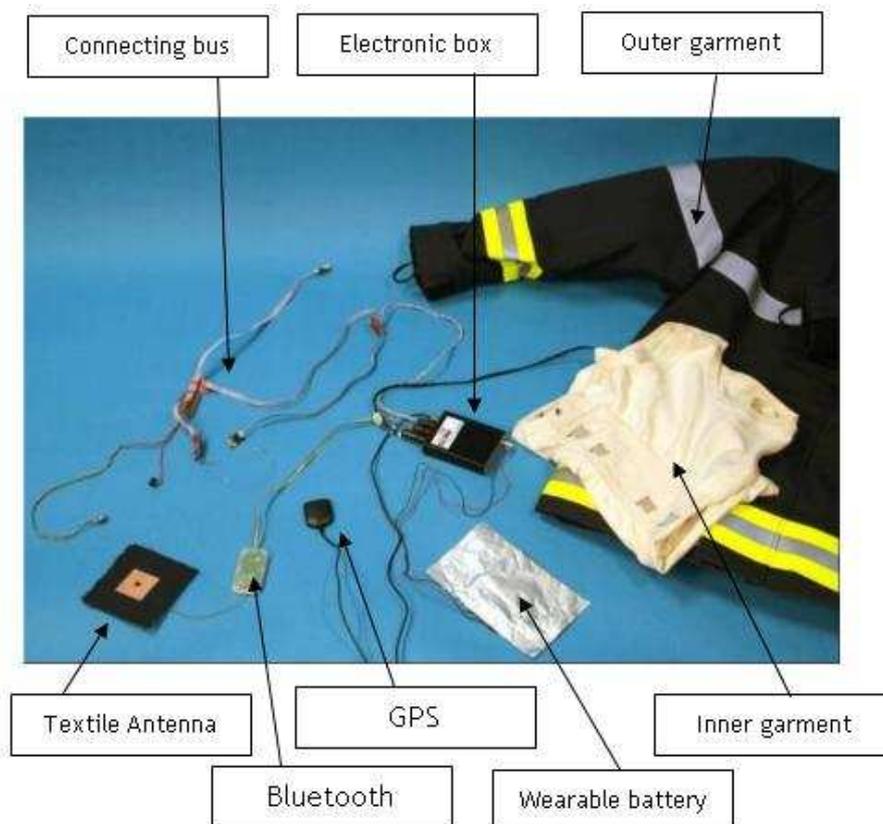


Figure A-15 : Principaux éléments constitutifs du vêtement de pompier issu du projet européen PROeTEX [99]

- La **thermométrie par résistance** : ce sont les capteurs de température les plus utilisés en électronique. Ils sont basés sur la loi de variation d'une résistance en fonction de la température (résistance non linéaire). On trouve les *thermo-résistances* qui utilisent la variation de la résistivité de certains métaux (argent, cuivre, nickel, or, platine, tungstène, titane) en fonction de la température, ou bien la variation de la résistivité de polymères conducteurs. A titre d'exemple, Mattes [100] a développé une fibre (PANION) créée à partir du polymère conducteur PANI, et qui permet d'évaluer la grandeur d'influence qu'est la température en fonction de la résistance de la fibre. De même, Sensatex a mis au point un tee-shirt (SmartShirt [101]) permettant de surveiller les signes vitaux du porteur du tee-shirt tels que la température du corps, ceci grâce à une fibre conductrice brevetée.

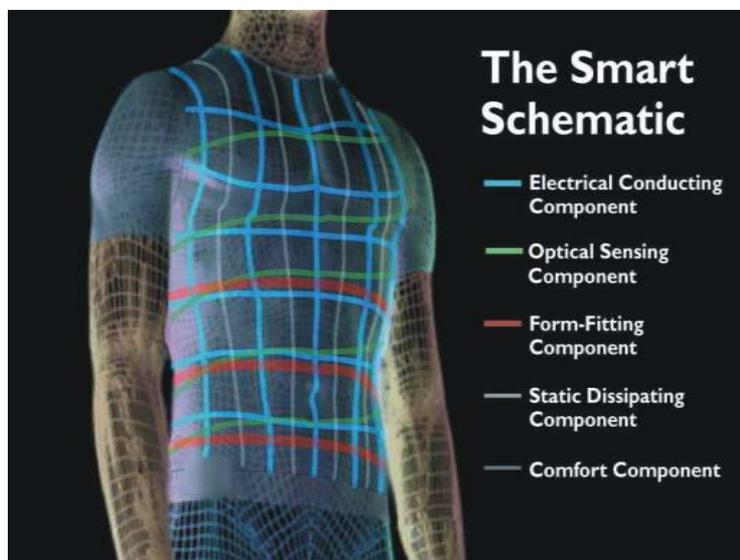


Figure A-16 : Smartshirt de Sensatex intégrant une fibre conductrice/capteur [101]

On peut également utiliser la variation de la résistance d'oxydes métalliques en fonction de la température. On distingue deux types de thermistances : les CTN et les CTP (Coefficient de Température Négatif, Coefficient de Température Positif), à ne pas confondre avec les effets définis en section III-2. Les CTN sont fabriqués à base d'oxydes semi-conducteurs de métaux de transition (manganèse, cobalt, cuivre et nickel). Ils peuvent être utilisés dans une large plage de températures, de -200°C à $+1000^{\circ}\text{C}$, et sont disponibles en différentes versions : perles de verre, disques, barreaux, pastilles, rondelles, puces, etc. Ils sont employés pour les mesures et le contrôle de la température. Les CTP sont des thermistances dont la résistance augmente fortement avec la température dans une plage de température

limitée (typiquement entre 0°C et 100°C), mais diminue en dehors de cette zone. Les CTP sont des composants (**Figure A-17**) fabriqués à base de titanate de baryum qui peuvent être utilisés comme détecteurs de température, par exemple pour protéger des composants (moteurs, transformateurs) contre une élévation excessive de la température.

Ces capteurs actifs sont très précis, et très faciles d'utilisation, mais leurs applications sont restreintes de par leur auto-échauffement.

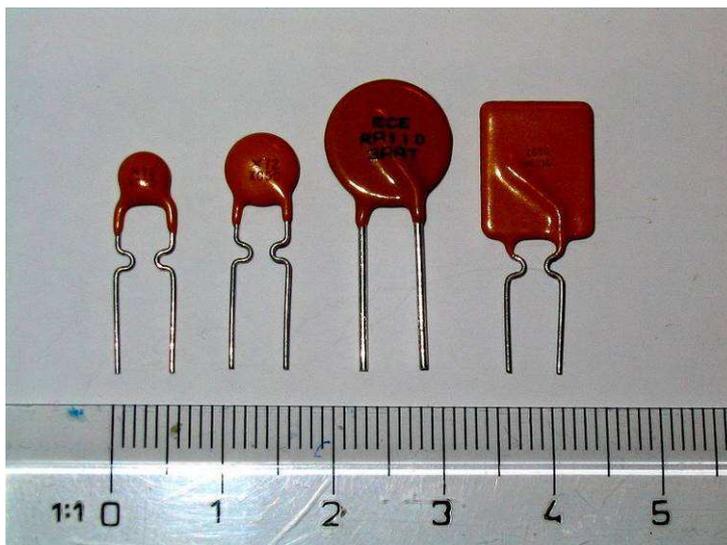


Figure A-17 : Thermistance : fusible CTP

- Les **thermochromes** : ce sont des matériaux dont la couleur change sous l'action de la chaleur. Deux technologies peuvent être utilisées : les *cristaux liquides* (thermomètre frontal) ou bien les *leucodyes* (très employés en textile). Les cristaux liquides permettent d'obtenir des changements de couleur dans une gamme de températures allant de - 10°C à + 12°C. Leur principe de fonctionnement repose essentiellement sur leurs propriétés optiques. En effet, les cristaux liquides thermochromiques ont la spécificité de réfléchir sélectivement les longueurs d'onde de la lumière blanche en fonction de différents paramètres que sont la température, l'angle d'observation et l'angle d'éclairement. Les leucodyes sont un mélange d'une encre (sensible au pH), d'un acide, d'un sel et d'un solvant. Lorsque la température augmente, le solvant passe de l'état solide à liquide, dissolvant ainsi l'acide et le sel ce qui entraîne une modification et une coloration réversibles du milieu. Ce mélange est la plupart du temps encapsulé et déposé à la surface d'un textile par greffage, enduction, etc. On ne peut pas les ajouter en

masse dans un multifilament car la taille des particules est trop élevée. Généralement, cette technique est utilisable pour des températures comprises entre - 5°C et 60°C, mais l'entreprise française GEM'INNOV [102] qui est leader dans ce domaine a étendu cette gamme de -15°C à 80°C. Ces produits sont malheureusement onéreux et supportent mal les UV, les hautes températures et la répétition des lavages.



Figure A-18 : Exemple de textile réagissant à la chaleur grâce aux thermochromes [103]

En 2003, la compagnie américaine Wickedglow Industries [104] a lancé une gamme de t-shirts qui changeaient de couleur avec la chaleur émise par le corps, ou lors d'un contact (une main par exemple), sous la marque Body Faders. Cependant, de nombreux conseils d'utilisation sont à prendre en compte pour l'entretien, comme ne pas utiliser d'eau de javel, ne pas faire sécher le t-shirt au soleil, et éviter de l'exposer trop longtemps aux UV. La marque ne propose plus uniquement des t-shirts, mais toute une gamme de vêtements.



Figure A-19 : T-Shirt Body-Faders utilisant des leucodyes [104]

D'autres solutions basées sur d'autres systèmes de détection sont développées. Par exemple, Zephyr [105] a mis sur le marché une technologie permettant de récolter de multiples données de l'organisme au moyen de divers capteurs, dont un capteur de température par pyrométrie. Ces capteurs intégrés dans une ceinture (voir **Figure A-20**), sont vendus comme confortables, permettant d'évoluer en terrain difficile et résistants même à des efforts extrêmes.



Figure A-20 : Ceinture Zephyr permettant de collecter de multiples informations sur l'organisme [105]

IV- Conclusion

Cette étude bibliographique nous a permis de rappeler les notions importantes concernant les Composites Polymères Conducteurs et plus particulièrement ceux réalisés à partir de mélanges de polymères immiscibles (CPCs biphasiques). Nous avons aussi passé en revue les familles de capteurs ou de détecteurs de température dans les applications textiles. La plupart d'entre eux sont généralement sous forme de composants électroniques (rigides, encombrants, inconfortables) ou bien possèdent une durée d'utilisation réduite (thermochromes). L'élaboration de capteurs dits « souples » en structure textile permettrait de créer une étoffe intelligente : flexible, confortable, durable, etc.

L'effet du Coefficient de Température Positif observé dans les Composites Polymères Conducteurs semble être un bon candidat pour jouer le rôle de détecteur de température critique. En vue de l'application finale (Equipement de Protection Individuelle de sapeur-pompier), nous nous focaliserons particulièrement sur l'obtention de textiles intelligents capables de détecter un seuil critique de température par une chute de la conductivité électrique à cette température. La conductivité électrique initiale est apportée par l'ajout d'une charge conductrice dans une matrice polymère filable. Afin de protéger les fibres d'une perte de propriétés mécaniques lors de la montée en température, nous sommes contraints de passer par des systèmes de CPC biphasiques : les charges sont introduites dans un polymère qui constitue la phase sensible à l'élévation de température. Celle-ci est protégée par la seconde phase constituée d'une matrice polymère dont la température de fusion est nettement plus élevée que celle du polymère sensible. Lorsque la température augmente, la phase contenant les charges va fondre, et ces dernières vont dépercoler, c'est-à-dire que la distance entre elles va augmenter et de ce fait entraîner une chute de la conductivité électrique.

Différentes charges conductrices ont été étudiées pour concevoir un CPC, et la plus communément employée est le noir de carbone. Mais les nanotubes de carbone, de par leurs propriétés exceptionnelles ont motivé une intense recherche dans le monde des nanotechnologies. En effet, leurs propriétés mécaniques, électriques, thermiques et chimiques hors du commun permettent d'envisager de nombreuses applications : renforcement de matériaux composites, dispositifs à émission de champs, polymères conducteurs, etc. Les NTCs ont un fort potentiel de conduction électrique et permettent de diminuer les taux de charge par rapport au noir de carbone pour obtenir une conductivité électrique équivalente. Cette faible quantité de charges a rendu possible la réalisation de fibres nanocomposites en

réduisant les difficultés de mise en œuvre, et ce grâce à la diminution d'agglomérats favorables aux amorces de ruptures.

Le choix du polymère chargé pour réaliser le détecteur de température s'est porté sur le polycaprolactone (PCL) du fait de son bas point de fusion (58°C) assez proche de la température à détecter. Concernant la matrice, deux candidats susceptibles de convenir au filage de systèmes biphasiques ont été retenus : le polypropylène (PP) et le polyamide 12 (PA12). En effet, l'extrusion et le filage en voie fondue des polymères cités ci-dessus sont des techniques largement utilisées en milieu industriel, ce qui peut favoriser par la suite l'industrialisation du procédé par les partenaires du projet.

La plus grande difficulté de ce travail sera d'obtenir une morphologie du mélange de polymères chargé qui soit adaptée à notre application. D'après les études déjà menées, une morphologie co-continue des deux phases (la phase chargée et la matrice) est nécessaire pour obtenir la double percolation (de charges et de phases). Mais le maintien de la co-continuité après l'étape de filage-étirage semble délicat à assurer, tout comme l'adéquation du taux de NTC dans la phase chargée qui doit se situer proche du seuil de percolation afin de conserver l'effet CTP désiré[32].

L'objectif final sera d'obtenir un fil polymère biphasique conducteur exploitant la propriété de conduction électrique des nanotubes de carbone. L'étude expérimentale portera sur deux systèmes de CPC biphasiques : le PP/PCL et le PA12/PCL chargés en NTC afin de tester leur sensibilité à une montée en température. La difficulté majeure de ce travail est de transformer ces mélanges sous forme de multifilaments et de palier à l'étape limitante pour les CPC biphasiques qu'est le filage en voie fondue.

Bibliographie :

- [1] Polymer blends Handbook, Volumes 1-2, L.A., Utracki, 2002.
- [2] Polymer Alloys and Blend, Thermodynamics and Rheology: Part 1, Utracki, 1989.
- [3] Y. Wang, Y. Xiao, Q.Zhang, X. Gao, Q. Fu. *The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends*. Polymer, 2003, Vol.44, Issue 5, p.1469-1480.
- [4] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker. *Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers*. Polymer, 2006, Vol.47, p.5392–5401.
- [5] S. Wu. *Phase structure and adhesion in polymer blend: a criterion for rubber toughening*. Polymer, 1985, Vol 26, p.1855-1863.
- [6] A. G. C. Machiels., K.F.J. Denys, J. Van Dam, A. P. De Boer. Effect of processing history on the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blend. Polymer engineering and science, 1997, Vol.37, N°1, p.59-72.
- [7] H. Verhoogt, C. R. J. Willems, J. Van Dam, A. P. De Boer. *Blends of thermotropics LCL and a thermoplastic elastomer. II: Formation et stability of LCP fibers*. Polymer engineering and science, 1994, Vol. 34, N°5, p.453-460.
- [8] O. Meincke, D. Kaempfer, H.Weickmann, C.Friedrich, M. Vathauer, H. Warth. *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with ABS*. Polymer, 2003, Vol.45, p.739-748.
- [9] B. Favis. *Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing*, Polymer Blends Vol.1 : Formulation. Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New-York: Wiley-Interscience, 2000, p.501-534.
- [10] G. I. Taylor. *The formation of emulsions in definables fields of flow*. Proceeding of the royal society of London, serie A, 1934, vol.1, p.501-508.
- [11] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower. *Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends*. Polymer, 2000, Vol. 41, Issue 16, p.6263-6270.
- [12] T.K. Kallel . *Etude de mélanges PE/PS, contribution au recyclage*. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [13] D. R. Paul, J. Barlow., Polymer blends, Journal Macromol. Sci. Rev. Marcomol. Chem. C18, 109-168 (1980).
- [14] J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer, *Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion*, 1953, <http://alexandria.tue.nl/repository/freearticles/586294.pdf> . Accès le 02.02.10.
- [15] H. Vanoene. *Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972, Vol.40, Issue 3, p.448-467.

- [16] D. Bourry, B. D. Favis. *Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998, Vol.36, Issue 11, p.1889 – 1899.
- [17] D. Bourry, B. D. Favis. *Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion*. Polymer, 1998, Vol. 39, No. 10, p. 1851-1856.
- [18] J. K. Lee, C. D. Han. *Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder*. Polymer, 2000, Vol.41, p.1799–1815.
- [19] R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A. D. Gotsis. *Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension*. Polymer, 1999, Vol.40, p.827–834.
- [20] G. N. Avgeropoulos et al., *Heterogeneous blend of polymers Rheology and Morphology*, Rubber Chem. Technol., 1976, Vol. 49, p.93-104.
- [21] I. S. Miles, A. Zurek. *Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends*. Polymer Engineering Science, 1988, Vol.28, p.796-805.
- [22] L.A. Utracki. *On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends*. Journal of Rheology, 1991, Vol.35, p. 1615-1637.
- [23] G. Droval. *Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique*. Thèse de doctorat à l'université de Bretagne sud, juin 2006.
- [24] R. M. Ho, C. H. Wu, A. C. Su. *Morphology of plastic/rubber blends*. Polymer Engineering and Science , 2004, Vol.30, Issue 9, p.511-518.
- [25] V. Metelkin, V. Blekht. *Formation of a continuous phase in heterogeneous polymer mixtures*. Colloid Journal, 1984, Vol.46, p.425–429.
- [26] C. Z. Chuai, K. Almdal, Ib Johannsen, J. Lyngaae-Jorgensen. *Morphology evolution of polycarbonate-polystyrene blend during compounding*. Polymer, 2001, Vol.42, p. 8217-8223.
- [27] R.C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A.D. Gotsis. *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model*. Polymer , 1998, Vol.39, p.5879-5887.
- [28] R.C. Willemse, E.J.J. Ramaker, J. Vam Dam, A. Posthuma de Boer. *Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions*. Polymer, 1999, Vol.40, p. 6651-6659.
- [29] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka. *Morphologie co-continue dans un mélange de polymères incompatibles: POE/PVdF-HFP*. Rhéologie, 2003, Vol.4, p.32-39.
- [30] S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich. *Co-continuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion*. Polymer, 2001, Vol.42, Issue 15, p. 6619-6629.
- [31] P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers. *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6, 2001, p.457-463.

- [32] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.
- [33] H.O. Pierson. *Properties, processings and applications in Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. 1993, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publication.
- [34] P.R. Marcoux, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone en monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*. Thèse de doctorat à l'Institut des matériaux de Nantes. Chimie du solide inorganique et moléculaire, 2002.
- [35] S. Iijima. *Helical microtubes of graphitic carbon*. Nature, 1991, Vol.354, p.56-58.
- [36] J. Giraudet. *Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone*. Thèse de doctorat à l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand, 2002.
- [37] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Solid C60: a new form of carbon*. Nature (London), 1990, p.347-354.
- [38] P.Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chemical Physics Letters, 1995, Vol.243, Issues 1-2, p.49-54.
- [39] D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M.F. Yu, R. S. Ruoff, *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied Mechanics Reviews, 2002, vol.55, p.495 -533.
- [40] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Prog polymer Science, 2009, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [41] W.Chen, X. Tao. *Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes*. Applied Surface Science, 2006, Vol. 252p.3547-3552.
- [42] V. Skákalová, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. *Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA*. Synthetic Metals, 2005, Vol.152, p.349-352.
- [43] S.P. Bao, S.C. Tjong. *Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: the effects of loading rate and temperature*. Materials Science and Engineering A, 2008, 485, p.508-516.
- [44] P. Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul. *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*. Polymer, 2002, Vol.43, p.3247-3255.
- [45] A. Formahls, Brevet US 1,975,504, 1934.
- [46] J. C. Kearns, R. L. Shambaugh. *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science, 2002, Vol. 86, p. 2079 – 2084.
- [47] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman. *Super-tough carbon-nanotube fibres*. Nature, 2003, Vol. 423.

- [48] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey. *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by meltprocessing methods*. Chemical Physics Letters, 2000, Vol.330, p.219-225.
- [49] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen. *Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning*. Polymer, 2005, Vol.46, p.10355–10363.
- [50] P. Pötschke, T. Andres, T. Villmow, S. Pegel, H. Brünig, K. Kobashi, D. Fischer, L. Häussler. *Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2010, Vol.70, p.343–349.
- [51] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang. *Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties*. Composites Science and Technology, 2006, Vol.66, p.1022–1029.
- [52] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, F. T. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castaño. *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization*. Chem Mater 15, 2003, Vol. 23, p.4470–4475.
- [53] H.C. Kuan, C.C.M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H.H. Wu, T.M. Lee. *Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite*. Composites Science and Technology 65, 2005, p.1703–1710.
- [54] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. *Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube Nanocomposites*. European Polymer Journal 41, 2005, p.1061–1070.
- [55] W.Tai Hong, N.H. Tai. Investigations on the *thermal conductivity* of composites reinforced with carbon nanotubes. Diamond and Related Materials, 2008, Vol. 17, Issues 7-10, p.1577-1581.
- [56] D. Stauffer. Introduction to percolation theory. 1985, Taylor, and Francis, London.
- [57] F. Lux. *Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials*, Journal of Materials Science 28, 1993, p.285-301.
- [58] S. Kirkpatrick. *Percolation and Conduction*. Reviews of Modern Physics, 1973, Vol. 45, p.574-588.
- [59] R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids, 1983, Wiley, New York, p.135.
- [60] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs. *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Composites Science and Technology, 2009, Vol.69, Issue 10, p.1486-1498.
- [61] B. Krause, M. Ritschel, Ch. Täschner, S. Oswald, W. Gruner, A. Leonhardt, P. Pötschke. *Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6 composites*. Composites Science and Technology, 2010, Vol. 70, Issue 1, p.151-160.

- [62] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, J. R. Youn. *Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips*. European Polymer Journal, 2008, Vol. 44, p.1620–1630.
- [63] Y. Pan, L. Li, S. H. Chan, J. Zhao. *Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending*. Composites: Part A 41, 2010, p.419–426.
- [64] T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Haussler, B. Kretzschmar. *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix*. Polymer, 2008, Vol. 49, Issue 16, p.3500-3509.
- [65] M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa, S. Asai, K. Miyasaka, M. Tanemura. *Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends*. Colloid Polym Sci 270, 1992, p.134-139.
- [66] C. Zhang, X.S. Yi, H. Yui, S. Asai, M. Sumita. *Selective location and double percolation of short carbon fiber filled polymer blends: high-density polyethyleneterephthalic polypropylene*. Materials Letters 36, 1998, p.186–190.
- [67] L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, W. Zhou. *Electrical properties and conductive mechanisms of immiscible polypropylene/Novolac blends filled with carbon black*. European Polymer Journal 43, 2007, p.5097–5106.
- [68] H. Zou, K. Wang, Q. Zhang, Q. Fu. *A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes*. Polymer, 2006, Vol. 47, p.7821-7826.
- [69] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends*. Composites: Part A 39, 2008, p.284–293.
- [70] F. Gubbels, R. Jérôme, P. Teyssié, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parenté, J.L. Brédas. *Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites*. Macromolecules, 1994, Vol.27, p.1972–1974.
- [71] G. Geuskens, J.L. Gielen, D. Geshef, R. Deltour. *The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon-black*. European polymer journal, 1987, vol.23, n°12, p. 993-995.
- [72] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa. *Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black*. Polymer Bulletin, 1991, Vol. 25, p.265-271.
- [73] S. Wu, Polymer interface and adhesion, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [74] Ye.P. Mamunya. *Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black*. Journal of macromolecular science, 1999, B38(5&6), p.615-622.
- [75] Ye.P. Mamunya, Yu.V. Muzychenko, P.Pissis, E.V. Lebedev, M.I. Shut. *Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron*. Polym. Eng. Sci., 2002, Vol.42, p.90-100.
- [76] F. Fenouillot, P. Cassagnau, J.-C. Majeste. *Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends*. Polymer, 2009, Vol.50, p.1333–1350.

- [77] Baudouin A-C, et al., *Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers*. Polym Degrad Stab, 2009, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.007
- [78] P. Pötchke, A.R. Bhattacharyya, A.Janke. *Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate*. Polymer, 2003, Vol.44, p.8061–8069.
- [79] D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, W. Yu. *Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blend*. Biomacromolecules, 2009, Vol.10 (2), p.417–424.
- [80] Frydman E. Improvements in or relating to resistance elements having positive temperature/ resistance characteristics. UK patent 604695, 1945.
- [81] J-F. Feller, Des composites polymères conducteurs aux éco-composites polymères. Habilitation à diriger des recherches à l'Université Bretagne sud. 2003.
- [82] Z. Zhao, W. Yu, X. He, X. Chen. *The conduction mechanism of carbon black-filled poly(vinylidene fluoride) composite*. Materials Letters, 2003, Vol. 57, Number 20, p.3082-3088.
- [83] J.F. Feller , I. Linossier, Y. Grohens. *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Materials Letters, 2002, Vol. 57, p.64–71.
- [84] C. Zhang, C-A. Ma, P. Wang, M. Sumita. *Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction*. Carbon, 2005, Vol.43, p.2544–2553.
- [85] S-J. Park, H-C. Kim, H-Y. Kim. *Roles of Work of Adhesion between Carbon Blacks and Thermoplastic Polymers on Electrical Properties of Composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, Vol.255, p.145–149.
- [86] J. Meyer. *Stability of polymer composites as positive temperature coefficient resistors*. Polymer engineering & science, 1974, Vol.14, p.706-716.
- [87] H. Tang, J. Piao, X. Chen, Y. Luo, S. Li. *The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites*. Journal of applied polymer science, 1993, vol. 48, p.1795-1800.
- [88] X. J. He, J. H. Du, Z. Ying, H. M. Cheng. *Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites*. APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 062112, 2005.
- [89] Ni Q, Wu S-H, Fu Y, Natsyki T, Kurashiki K. *Properties of CNT/NiTi/UPR three-phase composites*. In: 7th international conference on the science and application of nanotubes, Nagano, Japan, 2006. p.322.
- [90] M.O. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. *Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*. European Polymer Journal, 2007, Vol.43, p.949–958.

- [91] Y. Bin, C. Xu, D. Zhu, M. Matsuo. *Electrical properties of polyethylene and carbon black particle blends prepared by gelation / crystallization from solution*. Carbon, 2002, Vol.40, p.195–199.
- [92] H. Tang, X. Chen, Y. Luo. Studies on the PTC/NTC effect of black filled low density polyethylene composites. *European Polymer Journal*, 1997, Vol.33, No.8, p.1383-1386.
- [93] M. Castro, J. Lu, S. Bruzard, B. Kumar, J-F. Feller. *Carbon nanotubes/poly(ϵ -caprolactone) composite vapour sensors*. Carbon, 2009, Vol.47, p.1930–1942.
- [94] J. Lu, B. Kumar, M. Castro, J-F. Feller. *Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer*. Sensors and Actuators B, 2009, Vol.140, p.451–460.
- [95] M. Narkis, S. Srivastava, R. Tchoudakov, O. Breuer. *Sensors for liquids based on conductive immiscible polymer blends*. Synthetic Metals, 2000, Vol.113, p.29–34.
- [96] C. Cochrane, V. Koncar., M. Lewandowski, C. Dufour. *Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile. Structures Based on a Conductive Polymer Composite*. Sensors, 2007, Vol. 7, p.473-492.
- [97] N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, *Carbon Nanotube-Based Sensors*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006, Vol.6, p.573–590.
- [98] G. Boiteux, Ye.P. Mamunya, E.V. Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau, G. Seytre. *From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials*. Synthetic Metals, 2007, Vol.157, p.1071–1073.
- [99] <http://www.proetex.org/>, consulté le 02-03-10.
- [100] Dr. Benjamin R. Mattes, *Monitoring Chemical Vapors with Protective Clothing Based on Conducting Polymer Fiber*. NATO Advanced Research Workshop Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety. Zadar, Croatia September 7-10, 2005.
- [101] <http://www.sensatex.com/smartshirt.html>, consulté le 02-03-10.
- [102] <http://www.geminnov.com/>, consulté le 02-03-10.
- [103] S. Robertson, MA Design collection, 2006.
- [104] <http://www.bodyfaders.com/>, consulté le 02-03-10.
- [105] <http://www.zephyr-technology.com/>, consulté le 02-03-10.

Chapitre B :

Etude des Composites Polymères Conducteurs en sortie d'extrudeuse

I-	Méthodes expérimentales	73
I.1-	Matériaux utilisés	73
I.2-	Mise en œuvre des mélanges.....	77
I.3-	Méthodes de caractérisation	82
II-	Propriétés du nanocomposite monophasique PCL + NTC.....	93
II.1-	Propriétés de conductivité électrique des mélanges	93
II.2-	Propriétés morphologiques des mélanges	97
II.3-	Fluidité et viscosité des mélanges	97
II.4-	Propriétés thermiques des mélanges	100
III-	Propriétés des systèmes biphasiques : PP/PCL + NTC et PA12/PCL + NTC	104
III.1-	Propriétés de conductivité électrique des mélanges.....	104
III.2-	Propriétés morphologiques des mélanges	109
III.3-	Tension interfaciale des mélanges.....	117
III.4-	Viscosité des mélanges.....	121
III.5-	Propriétés thermiques des mélanges	122
IV-	Conclusion.....	128

B- Etude des Composites Polymères Conducteurs en sortie d'extrudeuse

Préambule

Comme nous l'avons vu dans le chapitre A, les CPC biphasiques sont des mélanges complexes, notamment au niveau de leur morphologie. Ce chapitre est consacré à l'étude des CPC collectés en sortie d'extrudeuse, sous forme de joncs d'environ 1,5 mm de diamètre que l'on appellera « monofilaments ». Quant au passage à l'étape de filage, il fera l'objet du **Chapitre C**.

Après la description des méthodes expérimentales, l'étude et la caractérisation de ces monofilaments se divisera en deux parties, l'une concernant le nanocomposite monophasique, qui est la phase sensible chargée en NTC à la température, et la deuxième détaillant le nanocomposite biphasique, composé du polymère chargé et de la matrice.

I- Méthodes expérimentales

Cette première partie expose le protocole expérimental mis en place pour l'extrusion de monofilaments. Elle consiste à présenter successivement les matières premières utilisées avec ce procédé, les différents appareillages et conditions expérimentales que nous allons exploiter, ainsi que les techniques de caractérisation nécessaires à l'étude de nos mélanges intermédiaires ou finaux.

I.1- Matériaux utilisés

L'objectif de cette section est de présenter les matériaux employés lors de l'étude. Dans un premier temps, nous décrivons la charge employée, puis nous détaillons le polymère dit « sensible » (celui qui sera chargé) et la matrice assurant le maintien mécanique lors de la montée en température.

I.1.1- Les nanotubes de carbone

Pour l'ensemble des expériences, les nanotubes de carbone utilisés, de référence Nanocyl™ NC7000, proviennent de la société Nanocyl (Belgique), coordinateur du projet Inteltext. Ils sont produits en utilisant une méthode catalytique, le procédé CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition), vu au chapitre II.1.2. Cette méthode permet la production de NTC multi-parois (MWNT) en grande quantité, et donc avec un coût de production et un prix de vente réduits. Le coût des NTC simples parois (SWNT) étant supérieur, notre choix s'est naturellement porté sur les MWNT dans l'objectif d'une valorisation industrielle de nos travaux. Bien que le système catalytique CCVD entraîne un taux d'impureté important (pureté de 90 %), les NTC sont ici utilisés tels quels sans étape de purification ou de fonctionnalisation afin là aussi de diminuer le coût de notre nanocomposite. Leurs principales caractéristiques, notamment leurs dimensions, sont regroupées dans le tableau **Figure B-1**.

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

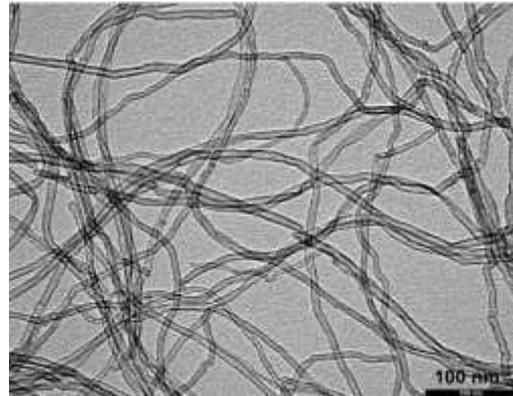


Figure B-1 : Principales caractéristiques et image MET des NTC Nanocyl™ NC7000 [1]

I.1.2- Le polymère chargé

En vue de notre application, le polymère chargé doit posséder une température de fusion proche de la température du seuil de douleur. De ce fait, le polycaprolactone (PCL), qui possède une température de fusion assez basse (environ 58-60°C), semble être un bon candidat. Connue du grand public sous forme de plastique à modeler, ce polymère permet généralement d'effectuer par moulage des adaptateurs rigides qui restent amovibles.

Appartenant à la famille des polyesters, ce polymère thermoplastique semi-cristallin est composé de chaînes aliphatiques (voir **Figure B-2**), et possède de bonnes propriétés de résistance à l'eau, à l'huile, aux solvants et au chlore.

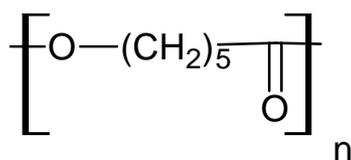


Figure B-2 : Formule semi-développée du polycaprolactone

Il est souvent employé pour ses propriétés de biodégradabilité : sacs de compostage, bouteilles, fibres, etc. et suscite en outre une grande attention dans le domaine médical car il est considéré comme biocompatible. Il peut ainsi être utilisé pour délivrer un médicament de manière contrôlée, faire des fils de suture (PETCRYL MONO [2]), ou encore comme barrière favorisant la réparation tissulaire. Le PCL est aussi souvent utilisé comme additif dans les résines pour améliorer les caractéristiques de mise en œuvre et les propriétés finales des polymères. Il rentre principalement dans la composition des polyuréthanes thermoplastiques utilisés en tant que pâtes d'enduction, adhésifs, cuirs et tissus synthétiques.

En vue de notre application, une adaptation du rapport des viscosités (de la phase chargée et de la matrice) sera étudiée grâce à l'utilisation de deux types de PCL. Ils sont fournis par PERSTORP avec deux grades sensiblement différents :

- CAPA 6800[®], ayant une masse molaire moyenne de 80 000 g/mol,
- CAPA 6400[®], ayant une masse molaire moyenne de 37 000 g/mol.

Les deux possèdent une température de fusion aux alentours de 58°C, et une température de transition vitreuse de - 60°C.

I.1.3- La matrice

La matrice doit posséder une température de fusion plus élevée afin de protéger la phase chargée lors de l'élévation en température. Par ailleurs, le choix d'un polymère possédant une bonne filabilité est nécessaire pour faciliter la mise en œuvre. Notre travail s'est concentré sur deux polymères : le polypropylène (PP) et le polyamide 12 (PA12) dont les caractéristiques sont détaillées ci-après.

a) Le polypropylène

Le polypropylène est une polyoléfine qui résulte de la polymérisation des monomères de propylène (CH₂=CH-CH₃). Sa formule chimique est la suivante :

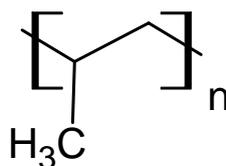


Figure B-3: Formule semi-développée du polypropylène

Il est l'un des polymères les plus polyvalents, faisant l'objet de nombreuses applications allant du revêtement de sol à l'emballage alimentaire en passant par les géotextiles. Pour les expériences réalisées, le polypropylène isotactique utilisé est fourni par la société Dow Chemical sous la référence DOWH777-25R. Selon la fiche technique, ce polypropylène a été spécialement développé pour le moulage par injection, mais il peut tout à fait être employé pour le filage en voie fondue car il présente un indice de fluidité ou MFI de 25 g/10 min (230°C ; 2,16 kg) adapté à ce type de transformation (cf. chapitre suivant).

b) Le polyamide 12

Le polyamide, résultant de la polycondensation de fonctions acides carboxyliques et amines, est couramment utilisé dans le domaine du textile. Durant nos travaux, nous utiliserons du polyamide 12 fourni par ARKEMA : RILSAN PA12 AMNO TLD. Ce polymère présente une bonne filabilité et a pour formule chimique :

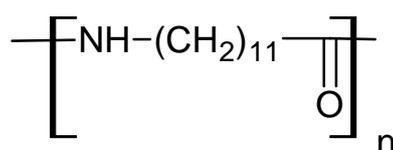


Figure B-4 : Formule semi-développée du PA12

Le PP et le PA12 possèdent tous deux de bonnes propriétés pour le filage en voie fondue, mais présentent de grandes différences de polarité (le PP présentant une très faible polarité par rapport à celle du PA12), de viscosité (le PA12 présentant une fluidité nettement plus élevée que celle du PP), celles-ci jouant sur la structure (morphologie, localisation des charges) du mélange biphasique chargé. Nous nous attacherons donc à les comparer. Le tableau ci-dessous regroupe, pour les polymères utilisés, les caractéristiques principales nécessaires pour la mise en œuvre en voie fondue :

Propriétés	PCL CAPA 6800	PCL CAPA 6400	PP	PA12
Indice de Fluidité (MFI)	3 g/10 min (160°C, 2,16 kg)	40 g/10 min (160°C, 2,16 kg)	25 g/10 min (230°C, 2,16 kg)	56 g/10 min (235°C, 2,16 kg)
Température de fusion	58-60°C	58-60°C	165°C	177-179°C

Tableau B-1 : Caractéristiques principales préalables à la mise en œuvre des différents polymères utilisés (Données fournisseurs)

I.2- Mise en œuvre des mélanges

Dans cette partie, nous allons décrire la technique de mise en œuvre des mélanges, ainsi qu'une des techniques de transformation (réalisation de plaques) servant à la caractérisation des nanocomposites.

I.2.1- Préparation des nanocomposites : mélange par extrusion

Comme nous l'avons vu, la mise en œuvre en voie fondue des nanocomposites consiste à élever la température du polymère au-delà de son point de fusion. Ceci peut être réalisé dans un malaxeur ou une extrudeuse, cette dernière technique étant plus adaptée pour une production significative, d'autant qu'elle se rapproche plus du procédé industriel. L'appareil utilisé est une extrudeuse bi-vis co-rotative *Thermo Prism PTW-16* de Thermo Haake (**Figure B-5**).



Figure B-5 : Extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake

Cette extrudeuse comporte quatre zones d'alimentation : une principale et trois secondaires. Seule la zone d'alimentation principale a été utilisée pour introduire les polymères sous forme de granulés et la charge sous forme de poudre, ceux-ci étant préalablement mélangés à l'état solide dans les proportions souhaitées. L'une des

caractéristiques les plus importantes d'une extrudeuse bi-vis est le type de vis qui la compose. Elle se caractérise ici par une longueur de 400 mm et un diamètre de 16 mm, ce qui lui confère un rapport L/D (longueur/diamètre) de 25. Les vis possèdent un profil bien spécifique alternant des zones de cisaillement et de compression. L'extrudeuse est équipée de cinq zones de température (**Figure B-6**) fixées de manière indépendante. Elles sont réglées en fonction de la nature du polymère et de sa viscosité. Après avoir fixé les températures des différentes zones et la vitesse de rotation des vis (maximum de 400 tr/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 certaines caractérisations (par exemple mesures de conductivité électrique) ou bien coupé en granulés à l'aide d'un granulateur pour l'élaboration future de plaques et de multifilaments.

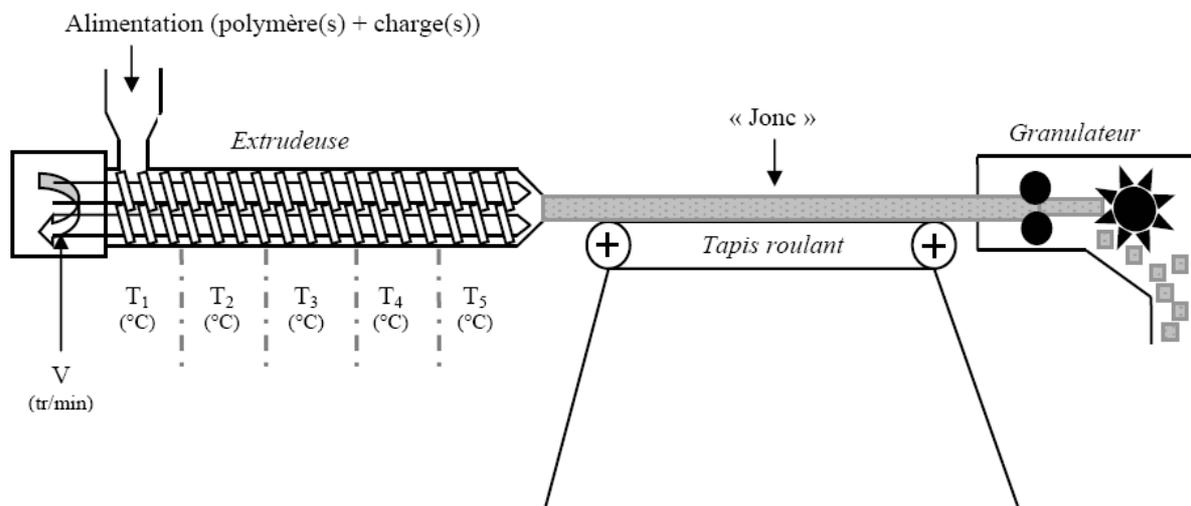


Figure B-6 : Installation complète de l'extrudeuse bi-vis pour la réalisation des mélanges sous forme de granulés

Pour réaliser notre CPC biphasique monofilamentaire, deux étapes d'extrusion sont nécessaires :

- Une première extrusion vise à incorporer les nanotubes de carbone dans le PCL. Nos mélanges sont réalisés avec différents taux de nanotubes, notamment afin de déterminer le seuil de percolation. On obtient alors du PCL + NTC.
- Une deuxième extrusion permettant d'incorporer notre PCL chargé à la matrice (PP ou PA12) dans différentes fractions massiques, ce qui donne le mélange PP/PCL + NTC ou bien PA12/PCL + NTC.

Cette deuxième extrusion permet seulement d'étudier les mélanges biphasiques sous forme de monofilaments et concernera toutes les caractérisations faites dans ce chapitre. Pour l'étape de filage (**Chapitre C**), le mélange biphasique sera directement réalisé dans la machine de filage. Les granulés issus de la première extrusion seront alors mélangés avec la matrice non extrudée dans les proportions souhaitées. Le mélange est directement fait dans la machine de filage afin de diminuer le nombre d'extrusions successives et pour les propriétés morphologiques du fil (ceci sera détaillé dans le chapitre suivant).

Concernant les différents réglages des paramètres de l'extrudeuse, la vitesse de rotation des vis sera fixée tout au long de l'étude à 100 tr/min, et le tableau (**Tableau B-2**) ci-dessous regroupe les différents profils de températures en fonction des polymères mis en œuvre.

		T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T ₃ (°C)	T ₄ (°C)	T ₅ (°C)
PCL chargé en NTC (1 ^{ère} extrusion)	PCL CAPA 6800	55	80	110	130	140
	PCL CAPA 6400	55	60	65	70	75
Nanocomposite final (2 ^{ème} extrusion)	PP/PCL+NTC	110	170	180	190	200
	PA12/PCL+NTC	110	180	190	195	200

Tableau B-2 : Profils de température de l'extrudeuse pour les différents mélanges

Durant l'étape de deuxième extrusion, et quel que soit le PCL utilisé, les températures de mise en œuvre sont identiques ; elles ne varient qu'en fonction de la matrice choisie. Les températures beaucoup plus élevées pour le CAPA 6800 que pour le CAPA 6400. En effet, le premier possède une masse molaire deux fois supérieure au deuxième, donc une viscosité très importante ce qui oblige à augmenter les températures de mise en œuvre. Le **Tableau B-3** regroupe l'ensemble des mélanges biphasiques réalisés en extrusion. Le système monophasique (PCL+NTC) a été étudié avec différents taux de charges afin de déterminer le seuil de percolation dans la phase sensible. D'autre part, les systèmes biphasiques (PP/PCL+NTC et PA12/PCL+NTC) ont été étudiés en proportion 60/40 avec différents taux de NTC, afin d'étudier l'influence du taux de charge lorsque la co-continuité de phases des systèmes est atteinte.

Fraction massique de la matrice (PP ou PA12)	Taux de NTC dans le PCL CAPA 6800 (%)		Taux de NTC dans le PCL CAPA 6400 (%)
	Matrice PP	Matrice PA12	
100	-	-	-
90	0	6	4
	4		
80	0	6	4
	4		
70	0	6	4
	4		
60	0	1	4
	1	2	
	2	3	
	3	4	
	4	5	
	-	6	
50	0	6	4
	4		
40	0	6	4
	4		
30	0	6	4
	4		
20	4	6	4
10	4	6	4
0	0,5	0,5	0,5
	1	1	1
	1,5	1,5	1,5
	2	2	2
	3	3	3
	4	4	4
	6	6	

Tableau B-3 : Récapitulatif des mélanges extrudés

L'augmentation de la vitesse du tapis roulant en sortie d'extrusion permet de récupérer un monofilament de plus faible diamètre allant de 1,5 mm à 0,4 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 pouvoir ainsi étudier l'influence du diamètre du monofilament sur la conductivité électrique.

I.2.2- Réalisation de plaques

Dans notre étude, la réalisation de plaques est nécessaire pour deux types de caractérisation. La première concerne la mesure de la conductivité électrique. Les plaques permettent d'effectuer un comparatif des mélanges sous différentes formes : monofilaments, monofilaments étirés et plaques compressées. La deuxième concerne la mesure de tension de surface pour calculer les énergies interfaciales dans les systèmes biphasiques. Pour cette utilisation, il est nécessaire que la surface des plaques ne soit pas polluée. Une grande attention sera portée à l'état de surface des plaques d'acier recouvertes d'adhésif téflon.

La presse à plateaux chauffants de la marque Dolouets dont dispose le GEMTEX (**Figure B-7**), permet de mettre en œuvre des plaques par moulage en compression. La quantité de granulés à introduire dans le moule de dimension (100 x 100 x 2 mm³) (**Figure B-8**) est calculée en fonction de leur densité. Une fois disposés dans le moule, ils sont chauffés entre les plaques durant cinq minutes pour amener le polymère à l'état liquide. La température est adaptée en fonction du polymère comme indiqué sur le **Tableau B-4** :

Polymère	Températures (°C)
PCL CAPA 6800	80
PCL CAPA 6400	70
PP	170
PA12	180

Tableau B-4 : Températures des plateaux chauffants de la presse

Le moule est ensuite pressé pendant 3 minutes à 60 bars à cette même température. Le refroidissement sous pression jusqu'à 30°C s'effectue par circulation d'eau à travers les plateaux de la presse.



Figure B-7 : Presse à plateaux chauffants

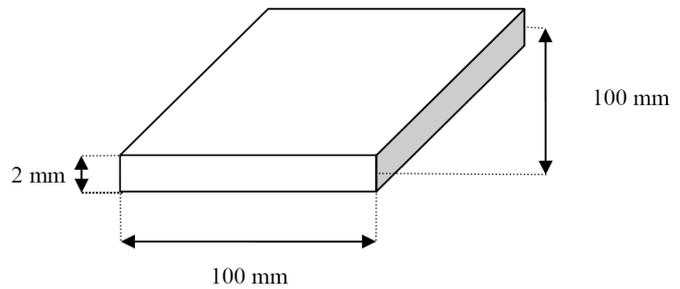


Figure B-8 : Dimension des plaques

I.3- Méthodes de caractérisation

I.3.1- Caractérisation électrique

Afin de mesurer la conductivité électrique, nous utiliserons l'électromètre Keithley 617 qui nous permettra de tracer la caractéristique I-V (Intensité-Tension). En effet, cet appareil permet de délivrer une tension avec un pas de mesure fixé à 0,5 V sur la plage de - 1,5 à 15 V et de mesurer l'intensité du courant. Le logiciel de pilotage trace ensuite la courbe de la tension en fonction de l'intensité. La pente de cette courbe correspond alors à la résistance du matériau à partir de laquelle la conductivité C peut être calculée en S/m grâce à la formule suivante :

$$C = \frac{L}{R \times S} \quad \text{Équation B-1}$$

Avec : R : résistance en Ω , S : section en m^2 , L : longueur de l'échantillon entre les deux pinces en m.

En fonction de la forme de l'échantillon (jonc ou plaque), un protocole différent est appliqué. La **Figure B-9** montre le dispositif général pour mesurer la conductivité électrique d'un monofilament. Mais le type de pinces, les dimensions de l'échantillon, et le nombre de répétitions de la mesure sont différents en fonction de la structure testée.

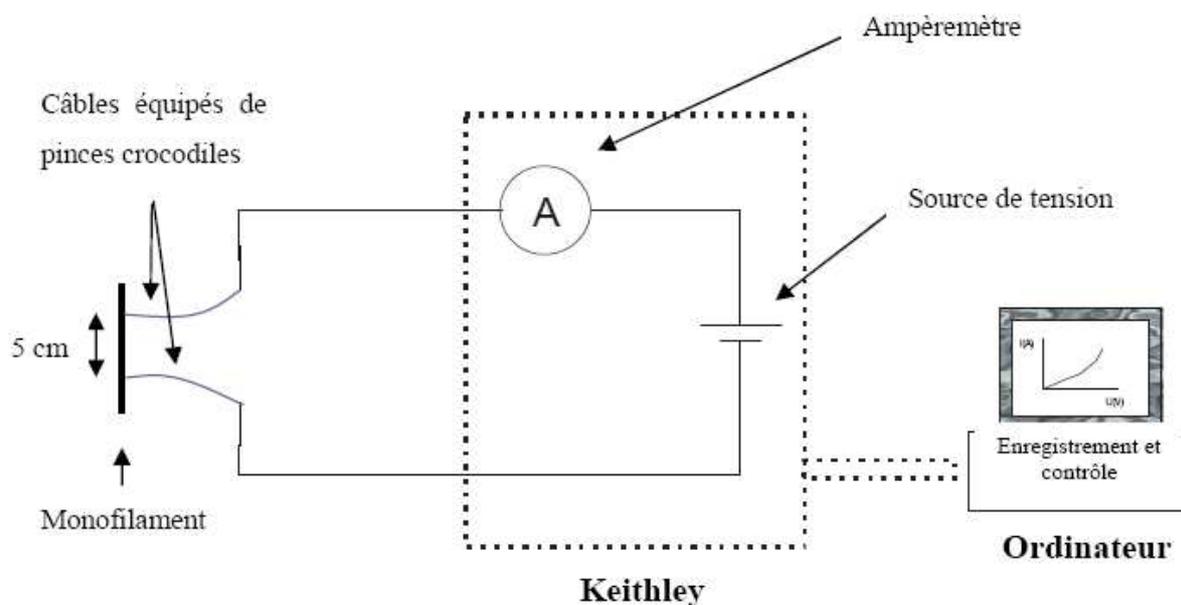


Figure B-9 : Dispositif de mesure de conductivité électrique des monofilaments

Pour les monofilaments, les électrodes utilisées sont des pinces de type « crocodile » spécialement adaptées au piquage de filaments. La distance entre les pinces est fixée à 5 cm. Les valeurs présentées sont le résultat d'une moyenne de dix mesures en déplaçant les pinces le long du jonc. Pour les plaques, des éprouvettes de 50 mm x 20 mm sont découpées à partir des plaques d'épaisseur connue (2mm). 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 cinq éprouvettes.

I.3.2- Caractérisation thermique

a) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure de la variation de l'énergie thermique fournie ou emmagasinée par l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin. En effet, un polymère soumis à des variations thermiques va subir des changements d'état qui sont soit exothermiques, soit endothermiques. La mesure de ces variations d'énergie permet de déterminer les transitions thermiques des polymères : température de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse.

La machine utilisée au laboratoire est le 2920 Modulated DSC (TA Instruments). L'appareil comprend un système de refroidissement mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler la descente en température de l'atmosphère du four. 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. La manipulation réalisée sous azote (avec un débit de 50 ml/min) est composée de deux cycles identiques, le premier servant à éliminer l'historique thermique du polymère. Les analyses seront donc réalisées sur le deuxième cycle. Chaque cycle se présente sous la forme suivante :

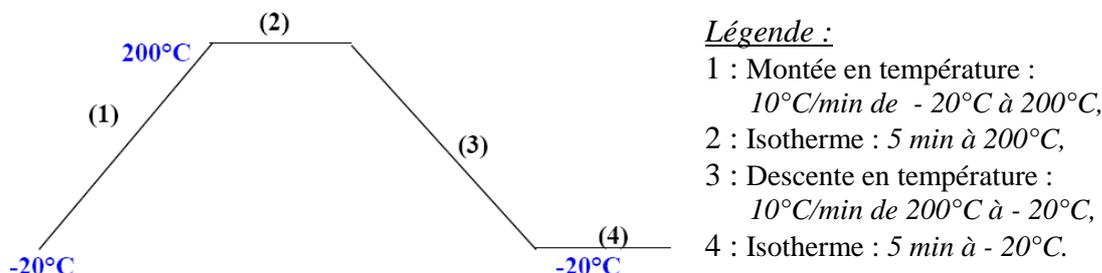


Figure B-10 : Schéma représentant un cycle de DSC

Les valeurs des températures de fusion et de cristallisation sont prises à la valeur obtenue au maximum du pic. Le taux de cristallinité d'un polymère P, noté X_P , est calculé de la manière suivante :

$$X_P(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad \text{Équation B-2}$$

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

Ceci peut nous permettre de voir l'influence des nanotubes sur les propriétés thermiques du polymère seul (PCL), ainsi que sur le comportement du mélange biphasique en présence ou non de NTC.

b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique expérimentale utilisée pour évaluer les températures de dégradation et mesurer la cinétique des décompositions thermiques des matériaux. La stabilité thermique des différents échantillons a été étudiée en mode dynamique, en utilisant un appareil TA 2050 Instruments. Dans notre cas, cette étude permet entre autre de visualiser l'influence de la présence des NTC sur la dégradation des polymères. L'ATG permet de mesurer les variations de masse d'un matériau soumis à des variations de température sous une atmosphère contrôlée (air synthétique ou azote dans notre étude). Une montée en température à vitesse contrôlée ($10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 850°C) est appliquée au polymère, dont une masse de $10 \pm 0,5$ mg est placée dans une nacelle en platine.

La non dégradation des nanotubes de carbone sous azote permet de mesurer le taux effectif de charges dans les nanocomposites après dégradation totale du polymère.

I.3.3- Caractérisation rhéologique

a) Propriétés rhéologiques

La rhéologie peut être définie au sens large comme la science des écoulements des matériaux tant à l'état solide que liquide. De multiples informations sur le comportement des CPC peuvent être obtenues grâce à des expériences de rhéologie :

- Influence d'additifs (charges) sur la viscosité, permettant d'optimiser la mise en œuvre,
- Renseignements sur les interactions des macromolécules et des charges qui permettent de caractériser les morphologies dans le nanocomposite en fonction de la température et de la fréquence.



Figure B-11 : Photo du dispositif de mesure rhéologique

Nos mesures ont été réalisées grâce à un rhéomètre rotatif en cisaillement AR2000 de chez TA Instruments (voir **Figure B-11**). Les expériences ont été effectuées avec des plans parallèles de 25 mm de diamètre. Les valeurs d'entrefer classiquement utilisées varient de 0,5 à 2,5 mm. Nous avons travaillé avec une valeur de 1,5 mm qui semble adaptée à notre

mélange et à la taille de notre charge. Les mesures sont principalement réalisées sous air à 200°C, ce qui correspond à la température de mise œuvre en sortie d'extrusion des mélanges biphasiques. Après avoir déterminé la zone linéaire de déformation, les essais sont réalisés pour une valeur de déformation constante, avec un balayage de fréquence de 10^{-3} à 100 Hz. Ils permettent d'obtenir l'évolution du module complexe, de la viscosité complexe et du déphasage en fonction de la fréquence. Il est alors facile de tracer les composantes élastique G' et visqueuse G'' du module complexe, qui fournissent les informations sur la structure morphologique des mélanges.

b) Indice de fluidité

Le Melt Flow Index (MFI) est utilisé afin d'obtenir un ordre de grandeur sur la fluidité du mélange. Le temps pour qu'une quantité de mélange connue s'écoule à travers une filière est mesuré en fonction d'une température et d'un poids appliqué. Pour nos essais réalisés avec le Melt Flow Tester (Thermo-Haake), la température pourra différer en fonction des matériaux étudiés, et le poids appliqué sera de 2,16 kg (Norme ISO 1133). Le MFI 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. L'indice de fluidité nous donne une indication sur le rapport des viscosités intrinsèques des polymères, qui influence directement la morphologie du mélange. Il est particulièrement utilisé dans l'étude de la filabilité des matériaux pour caractériser la fluidité du polymère à la température de filage.

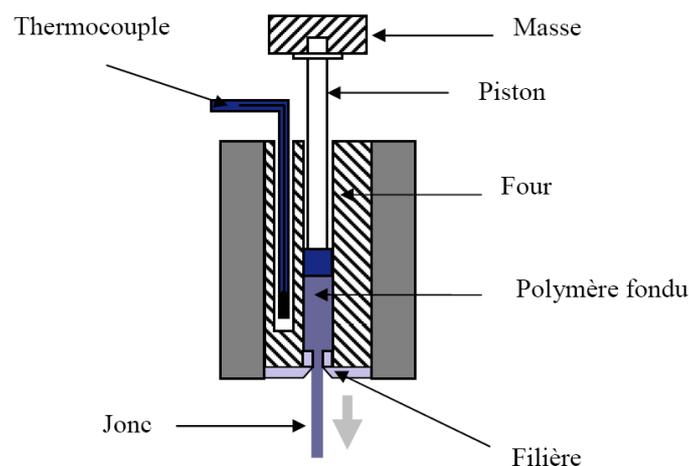


Figure B-12 : Mesure de l'indice de fluidité

La figure ci-dessus représente le dispositif de mesure qui se déroule suivant les étapes 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,
- Découpe toutes les 15 secondes du jonc sous filière à l'aide d'un couteau automatisé,
- Relevé des masses des différents échantillons par pesée.

Les masses mesurées sont ensuite analysées à l'aide du logiciel de mesure pour obtenir une valeur moyenne de l'indice de fluidité en g/10 min. Une valeur optimale de MFI pour la filabilité du polymère se situe typiquement entre 25 et 30 g/10 min.

I.3.4- Mesure de co-continuité de phase par extraction sélective de phase

L'extraction sélective de phase permet d'obtenir une bonne approximation de la co-continuité d'un mélange biphasique. Pour les systèmes étudiés, le PCL est extrait par dissolution dans l'acide acétique, celui-ci n'ayant aucun effet sur les matrices des mélanges. Si le mélange a une structure nodulaire, les inclusions de PCL ne seront pas atteintes par le solvant, et donc non dissoutes. Le pourcentage de continuité est directement relié à la fraction de PCL extraite par rapport à celle d'origine.

Afin de dissoudre la phase PCL, les granulés sont immergés dans de l'acide acétique pendant 4 h à température ambiante. Ils sont ensuite rincés à l'acide acétique et séchés à 50°C afin d'évaporer l'acide restant, puis sont pesés. Après plusieurs itérations de ce processus, le poids des échantillons converge vers une valeur constante. Pour chaque échantillon, le temps d'extraction total correspond au nombre d'itérations pour atteindre cette constante. Le taux de phase continue est calculé en utilisant le rapport de la quantité de PCL dissout et la quantité dans le mélange initial, sachant que la quantité de PCL dissout correspond à la différence de poids de l'échantillon avant et après l'extraction (cf. équation suivante) :

$$\% \text{ Continuité du PCL} = \frac{Poids_{Ech.initial} - Poids_{Ech.final}}{Poids_{Ech.initial}} \times 100\% \quad \text{Équation B-3}$$

I.3.5- Caractérisation morphologique

a) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses MEB ont été effectuées au laboratoire des Procédés d'Élaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) de l'ENSCL (École Nationale Supérieure de Chimie de Lille) avec le microscope Hitachi S4700, qui est un microscope électronique à balayage avec un canon à émission de champ (FEG). Les différentes morphologies ont pu être ainsi étudiées en fonction de la composition des mélanges.

b) Microscopie électronique en transmission (MET)

La morphologie des différentes formulations a aussi été étudiée en réalisant des analyses de microscopie électronique en transmission (MET) sur des coupes longitudinales ou transversales de « joncs ». Ces analyses ont été confiées au laboratoire Materia Nova (Mons, Belgique). Les images de MET ont été obtenues avec un appareil Philips CM100 à 120 kV. Les échantillons d'une épaisseur de l'ordre de 50 nm ont préalablement été préparés à l'aide d'un ultramicrotome de type Reichert Jung Ultracut 3E, FC4E, à une température de - 100°C. Ces analyses permettent de localiser plus facilement les NTC par rapport à l'analyse MEB, et d'étudier leur dispersion.

I.3.6- Mesure de tension interfaciale

Afin d'étudier l'influence de la tension interfaciale dans un mélange de polymères sur la morphologie, nous avons déterminé la tension de surface de chacun d'eux grâce à la méthode de la goutte posée (mesure de l'angle de contact entre un liquide et un solide homogène qui pour nous est une plaque de polymère). Lorsqu'une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide, elle adopte une forme permettant de minimiser son énergie. Cette forme est régie par les énergies de surface du liquide mais aussi du solide. A l'état d'équilibre stable, le liquide prend la forme d'une goutte plus ou moins étalée suivant l'affinité énergétique solide/liquide comme le montre la figure ci-dessous :

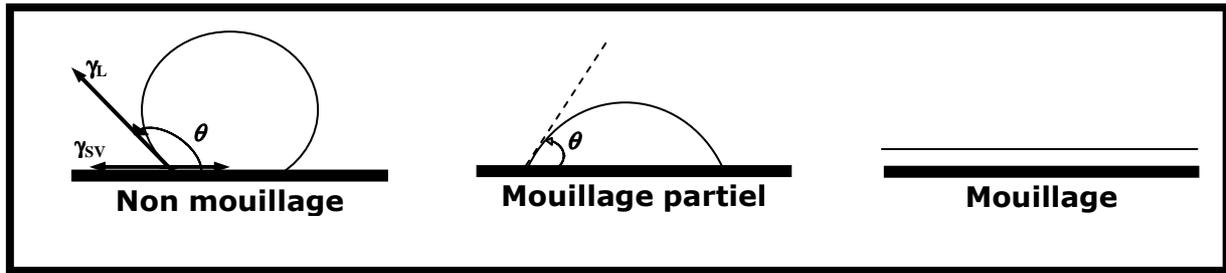


Figure B-13 : Régimes de mouillage d'une goutte posée sur un solide

Lorsqu'on obtient la formation d'une calotte sphérique d'angle de contact θ (non mouillage ou mouillage partiel), l'équation de Young permet de mettre en relation la valeur de l'angle de contact θ et les différentes valeurs de tensions interfaciales :

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Équation B-4}$$

où γ représentent les tensions de surface du solide (S), du liquide (L) et de l'interface solide/liquide (SL).

La méthode est basée sur l'observation par goniométrie d'une goutte déposée à la surface d'un solide. La mesure est donc réalisée à partir des dimensions de la goutte lorsqu'elle est en contact avec le solide.

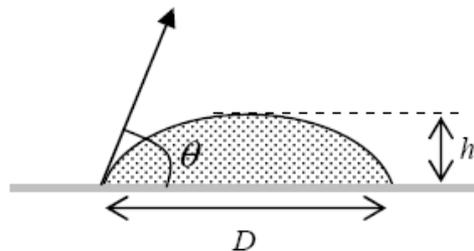


Figure B-14 : Angle de contact entre un liquide et un solide à l'équilibre

La mesure de l'angle de contact est réalisée en prenant en compte la hauteur (h) et le diamètre (D) de la goutte en équilibre à la surface du solide. En assimilant sa forme à une calotte sphérique, l'angle de contact θ peut être calculé de la manière suivante [3] :

$$\theta = 2 \arctg\left(\frac{2h}{D}\right) \quad \text{Équation B-5}$$

Les mesures ont été réalisées à l'aide du « Digidrop » de chez GBX (**Figure B-15**). Une goutte de liquide est déposée à la surface d'un solide au moyen d'une seringue. L'appareil est équipé d'une caméra permettant d'obtenir une image numérique de la goutte obtenue. En

pointant les deux points correspondants aux extrémités et au sommet de la calotte sphérique, le logiciel calcule automatiquement l'angle de contact (**Équation B-5**).

La goutte est de petite taille afin que la pesanteur soit négligeable par rapport aux forces de surface. Les gouttes déposées ont un volume de 1 ml. Cette méthode sera utilisée par la suite pour des mesures sur des films polymères.



Figure B-15 : Appareil de mesure Digidrop (GBX)

L'énergie de surface peut être exprimée par une somme de plusieurs composantes [4] :

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d + \gamma_s^i + \gamma_s^c \dots \quad \text{Équation B-6}$$

Chaque exposant fait référence à un type d'interactions qui sont respectivement polaire, dispersive, ionique, covalente, métallique, etc. Cependant, dans le cas général d'interactions polymère/liquide, seules les deux composantes principales polaire et dispersive sont prises en compte, les autres termes étant supposés négligeables. Ainsi, on obtient :

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad \text{Équation B-7}$$

La méthode de Fowkes permet la détermination des composantes polaire et apolaire de l'énergie de surface d'un solide à partir des angles de contact obtenus sur ce solide avec divers liquides [5-6]. Pour cela, une équation à deux inconnues doit être résolue :

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^d}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_s^d} + 2 \frac{\sqrt{\gamma_s^p \gamma_L^p}}{\gamma_L} - 1 \quad \text{Équation B-8}$$

Dans un premier temps, il est nécessaire de déterminer les angles de contact obtenus avec des liquides apolaires. Avec ce type de liquide, $\gamma_L^p = 0$ mN/m, l'Équation B-8 devient alors :

$$\cos \theta = 2 \frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L} \sqrt{\gamma_S^D} - 1 \quad \text{Équation B-9}$$

A partir de cette équation, nous pouvons tracer la droite $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$ ayant pour origine la valeur - 1 et pour pente $2\sqrt{\gamma_S^D}$ (Figure B-16). Il est donc aisé à partir de la valeur de cette pente, de déterminer la composante dispersive de la tension de surface du solide.

La composante polaire de la tension de surface du solide est quant à elle déterminée en mesurant l'angle de contact entre des liquides polaires et le solide. Comme précédemment, la droite $\cos \theta = f\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^D}}{\gamma_L}\right)$ sera tracée mais elle aura pour pente la même valeur que précédemment, soit $2\sqrt{\gamma_S^D}$ (Figure B-16). La différence d'ordonnées entre les deux droites correspondra alors à Δy , soit :

$$\Delta y = 2 \frac{\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}}{\gamma_L} \quad \text{Équation B-10}$$

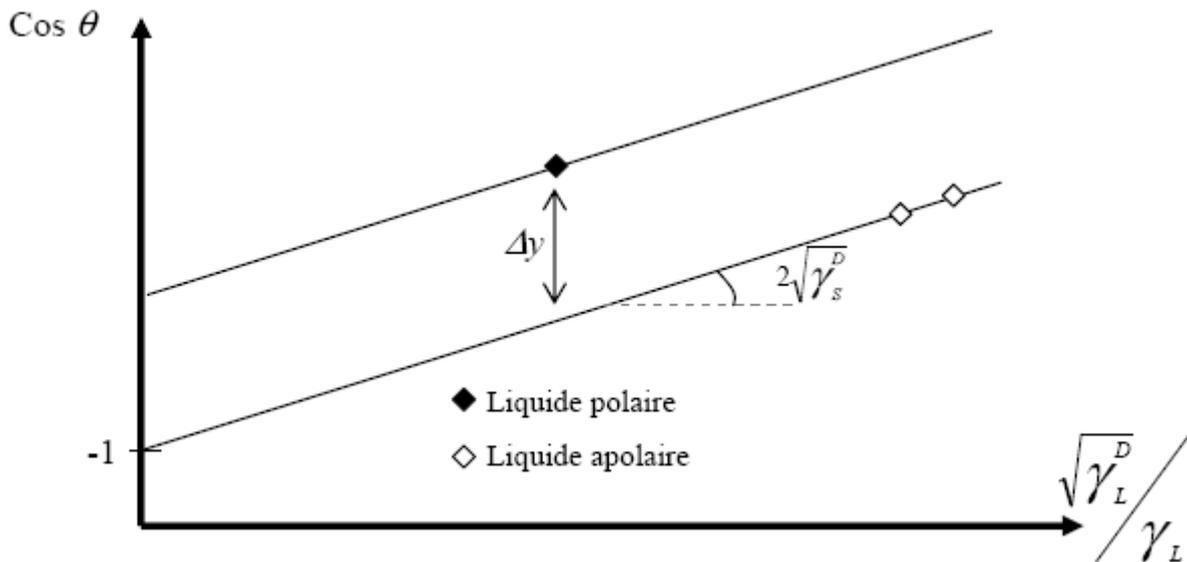


Figure B-16 : Représentation des courbes obtenues en appliquant la méthode de Fowkes

La détermination de l'énergie de surface d'un solide sera donc réalisée en mesurant les angles de contact entre deux ou trois liquides de tensions de surface connues. Lors de notre étude, deux liquides apolaires (le diiodométhane et le α -bromonaphtalène) et un liquide polaire (l'eau déminéralisée) ont été utilisés. Les tensions de surface de ces trois liquides sont regroupées dans le tableau suivant :

<i>Liquides</i>	γ_L (mN/m)	γ_L^D (mN/m)	γ_L^P (mN/m)
Eau	72,6	21,6	51
Diiodométhane	50,8	48,5	2,3
α -bromonaphtalène	44,6	44,6	0

Figure B-17 : Valeurs des énergies de surface de divers liquides

Une fois toutes les composantes déterminées pour les différents films polymères, on pourra alors utiliser l'**Équation B-11** pour déterminer l'énergie interfaciale γ_{12} entre deux polymères 1 et 2:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Équation B-11}$$

avec γ_1 la tension de surface du polymère 1, γ_1^d la composante dispersive de la tension de surface du polymère 1 et γ_1^p la composante polaire de la tension de surface du polymère 1.

II-Propriétés du nanocomposite monophasique PCL + NTC

Cette section présente les résultats de caractérisation des composites monophasiques préparés en extrusion. Ces nanocomposites monophasiques correspondent à la phase conductrice électrique dans le mélange biphasique de la partie suivante. Nous exposerons d'abord les propriétés électriques puis les propriétés physico-chimiques des deux grades de PCL étudiés.

II.1- Propriétés de conductivité électrique des mélanges

II.1.1- Percolation des NTC dans les monofilaments

Afin de déterminer le seuil de percolation des charges tel que défini au **Chapitre A**, différents mélanges ont été élaborés, chargés de nanotubes de carbone respectivement à 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 4 % en masse. Les CPC ont été produits par extrusion et la conductivité électrique des monofilaments d'environ 1,5 mm de diamètre a été mesurée. Les courbes de percolation électrique (conductivité électrique σ) en fonction du taux de charges massique ϕ sont représentées sur la **Figure B-18** et la **Figure B-19** respectivement pour le PCL CAPA 6800 et 6400. Le taux de charge à la percolation sera quant à lui noté ϕ_c .

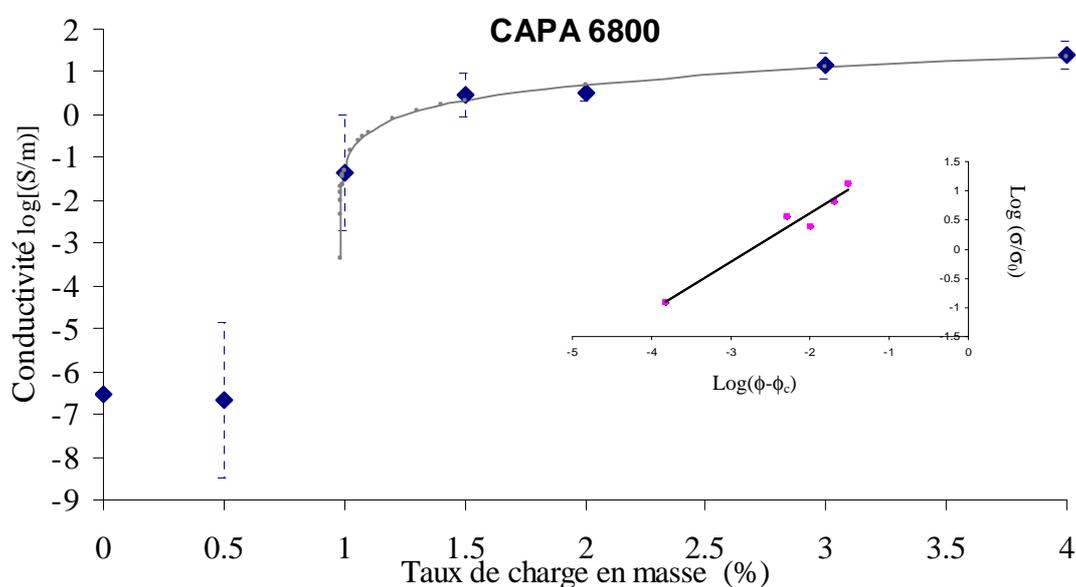


Figure B-18 : Courbe de percolation électrique du PCL CAPA 6800 chargé en NTC

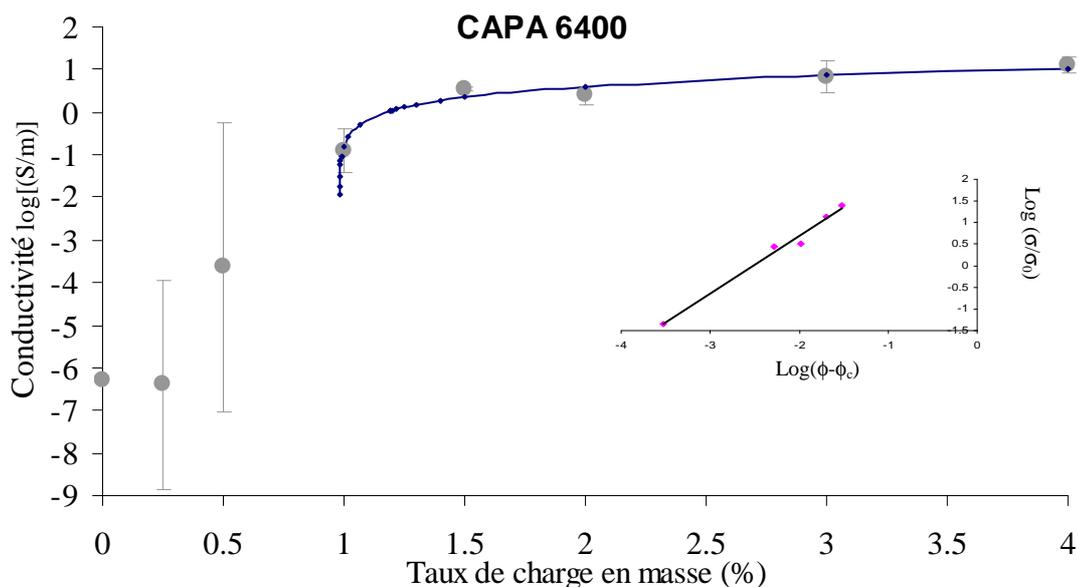


Figure B-19 : Courbe de percolation électrique du PCL CAPA 6400 chargé en NTC

A partir de ces mesures, les paramètres de loi de percolation des NTC (seuil et exposant critique) sont calculés à partir du modèle de Kirkpatrick et Zallen vu dans le chapitre précédent selon l'Equation A-12 que l'on rappelle ci-après. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type des séries de mesures expérimentales.

$$\sigma_{eff} = \sigma_c (\phi - \phi_c)^t \quad \text{Equation A-12}$$

Le seuil de percolation du CAPA 6800 est situé à 0,97 % en masse de NTC d'après la courbe issue du modèle, et est conforme à ce que l'on peut trouver dans la littérature [7]. Le CAPA 6400 a une valeur de seuil similaire, les deux courbes pouvant être considérées quasi-identiques, étant données les fortes valeurs des écart-types au voisinage du seuil de percolation. Ceci indique l'importante augmentation de la conductivité à la formation du réseau conducteur par connexion des charges.

Les exposants critiques « t » sont calculés grâce à la régression linéaire des données reportées sur les graphiques $\log(\sigma_{eff}/\sigma_c)$ fonction de $\log(\phi - \phi_c)$. On trouve respectivement des valeurs de t de 1,63 et 1,97 pour le CAPA 6800 et CAPA 6400. Celles-ci sont, là aussi, proches de ce que l'on trouve dans la littérature [8] pour une conduction en trois dimensions avec des particules, tels que les NTC, ayant un rapport de forme élevé.

Les données issues des modélisations et calculées avec la loi de percolation sont récapitulées dans le **Tableau B-5**.

	ϕ_c (masse %)	t
PCL CAPA 6800	0,97	1,63
PCL CAPA 6400	0,98	1,97

Tableau B-5 : Coefficients de la loi de percolation

Les **Figure B-18** et **Figure B-19** montrent qu'un faible taux en NTC dans le monofilament permet d'obtenir une conductivité électrique acceptable (10^{-3} S/m) pour la détection par des appareils usuels. La forme tubulaire et le facteur de forme important des NTC (longueur/diamètre = 1000) peuvent expliquer cette percolation rapide des nanotubes de carbone qui est un avantage pour la réalisation future de multifilaments. En effet, la faible quantité de charges permet de diminuer les défauts qui pourraient altérer les propriétés mécaniques des filaments. D'autre part, comme on le constate sur le **Tableau B-5**, la masse molaire du PCL n'a que très peu d'effet sur la conductivité électrique du mélange. Les deux grades pourront donc être mis en œuvre de manière équivalente dans le système biphasique sous forme de monofilament.

II.1.2- Percolation des NTC : comparaison plaque/monofilament

Comme on vient de le voir, le taux de NTC détermine la valeur du seuil de percolation, mais la structure sur laquelle la conductivité électrique est mesurée peut elle aussi influencer cette valeur. A partir des granulés issus de l'extrusion du paragraphe ci-dessus, nous avons réalisé des plaques avec les mélanges de CAPA 6800 afin de comparer les courbes de percolation sous forme de plaques et de monofilaments comme l'illustre la **Figure B-20**.

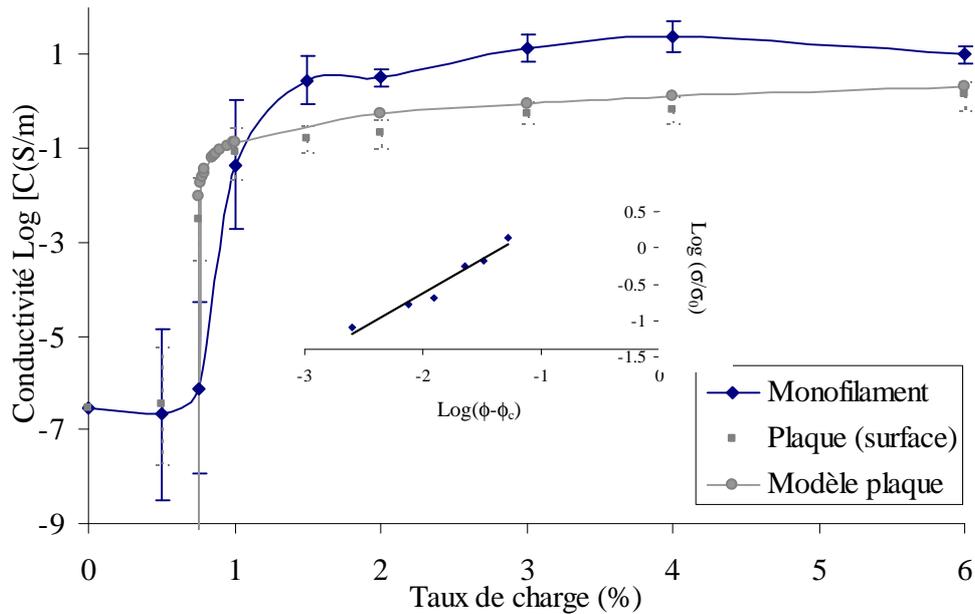


Figure B-20 : Courbes de percolation des composites PCL CAPA 6800/NTC sous forme de plaques et de monofilaments

Deux phénomènes sont remarquables sur la **Figure B-20**. Le premier concerne la valeur du seuil de percolation ; la valeur de ϕ_c donnée par le modèle se situe aux alentours de 0,75 % en masse de NTC, comparé à une valeur proche de 1 % pour le monofilament. Cette percolation légèrement plus précoce peut être expliquée par la compression des granulés lors de la formation des plaques. Ce phénomène a tendance à rapprocher les NTC et à augmenter le nombre de connexions.

Le deuxième comportement à observer est la différence de conductivité électrique à plus fort taux de NTC (> 2 %). En effet, on constate que le monofilament a une plus haute conductivité électrique que la plaque. Cette différence s'explique par le processus de fabrication qui modifie l'orientation des NTC lors de la sortie de l'extrudeuse. L'alignement des NTC dans l'axe du jonc est favorisé en sortie de filière par l'accélération subie par le jonc imposée par la vitesse du tapis roulant. Les monofilaments ont alors une conductivité supérieure dans leur axe [9], en comparaison avec les plaques où les NTC sont dispersés aléatoirement.

II.2- Propriétés morphologiques des mélanges

Le comportement électrique observé en fonction du taux de NTC incorporé dans le PCL sous forme monofilament peut être relié à la morphologie du mélange. Les clichés MET (Figure B-21) réalisés à Matériau Nova permettent d'observer des coupes de monofilaments du PCL CAPA 6400 chargé à deux taux différents de NTC : 0,25 et 4 % en masse. Chacun des taux correspond respectivement à la zone avant percolation, et la zone après percolation.

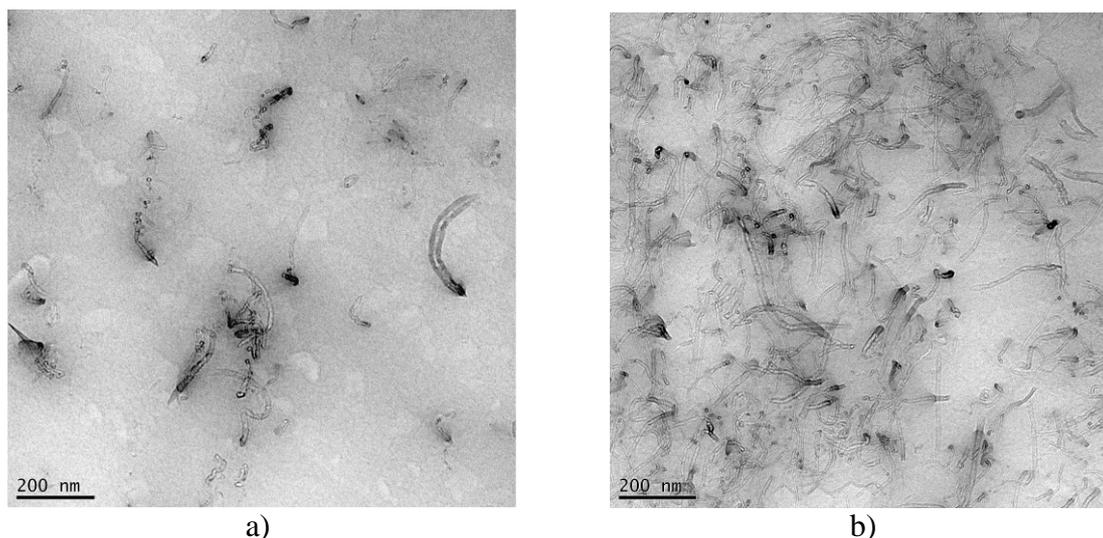


Figure B-21 : Images MET du PCL CAPA 6400 chargé à 0,25% de NTC (a) et chargé à 4% de NTC (b) en coupe transversale

Sur la **Figure B-21 (a)**, on peut observer l'état de dispersion des NTC dans le PCL avant le seuil de percolation. On constate la présence de NTC isolés, mais aussi d'agglomérats de NTC. Cette dispersion ne permet pas alors le passage du courant électrique entraînant une résistance électrique très importante. Sur la **Figure B-21 (b)**, on n'observe plus de NTC isolé, mais un réseau de petits agglomérats de NTC. Ce dernier permet alors le passage du courant et donc diminue la résistance du PCL vierge.

II.3- Fluidité et viscosité des mélanges

II.3.1- Propriétés rhéologiques des nanocomposites

Les paramètres rhéologiques sont très importants pour les mélanges biphasiques car ils influencent beaucoup la morphologie finale du nanocomposite. Il est donc indispensable d'étudier l'influence des NTC sur la phase conductrice constituée par le PCL. Les essais ont été réalisés à une température constante de 200°C (température de mise en œuvre d'extrusion

des mélanges biphasiques définie au début du chapitre dans le **Tableau B-2**), en balayage de fréquence, et ceci afin d'évaluer les modules élastiques et visqueux en fonction du taux de NTC. Les **Figure B-22** et **Figure B-23** illustrent l'influence du taux de NTC respectivement dans le CAPA 6800 et dans le CAPA 6400 grâce aux résultats des expériences de balayage de fréquences pour ces nanocomposites.

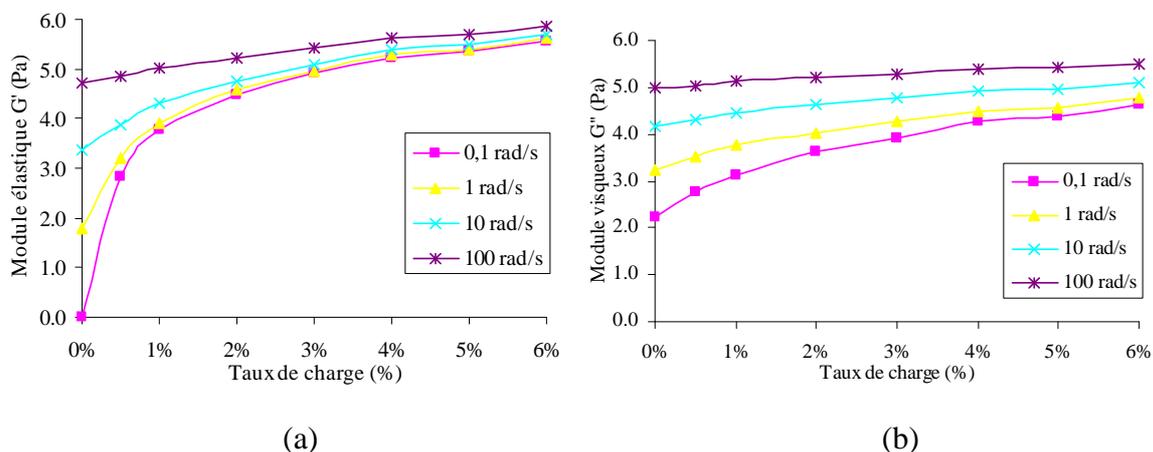


Figure B-22 : Module élastique (a) et visqueux (b) en fonction du taux de NTC du PCL CAPA 6800

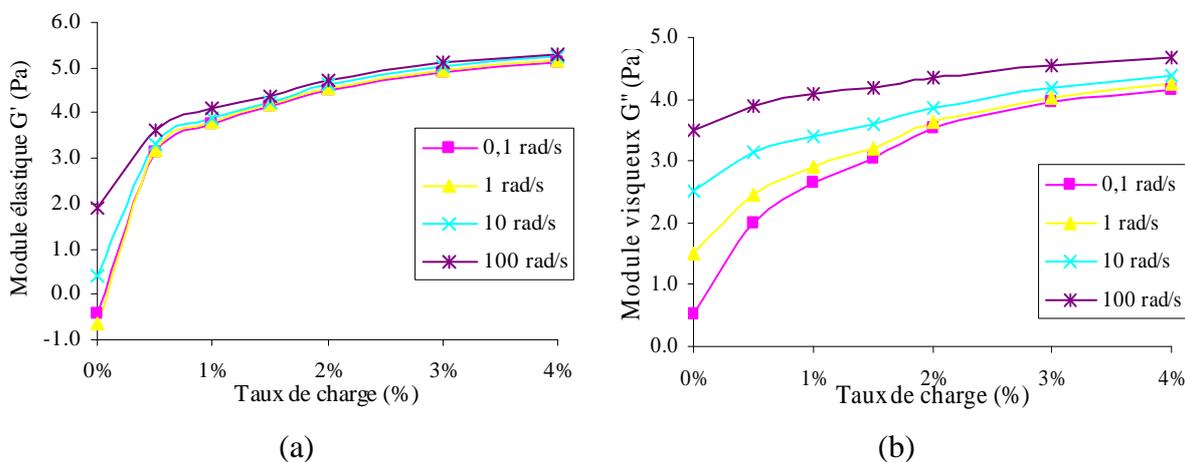


Figure B-23 : Module élastique (a) et visqueux (b) en fonction du taux de NTC du PCL CAPA 6400

A basse fréquence, quand le taux de CNT augmente, les propriétés viscoélastiques des nanocomposites s'écartent progressivement du comportement du PCL vierge. Comme suggéré par Pötschke *et al.* [10] ou bien Valentino *et al.* [11], on peut supposer que l'adjonction de nanotubes dans la matrice polymère génère des structures interconnectées NTC-polymère, qui influencent la réponse rhéologique de l'échantillon. Quand le taux de nanotubes augmente, de telles interactions ont tendance à dominer pour finalement conduire à la percolation (formation du réseau de NTC), ce qui correspond à une transition semblable à celle du type

liquide-solide. Lorsque le taux de NTC est plus ou moins égal à 1 % en masse, des altérations du comportement viscoélastique sont observées, en particulier aux basses fréquences. Les **Figure B-22** et **Figure B-23** indiquent que la présence du seuil de percolation rhéologique se situe pour les deux PCL aux alentours de 1 % en masse de NTC à 200°C.

II.3.2- Indice de fluidité des nanocomposites

L'indice de fluidité est une grandeur importante pour les notions de filabilité des mélanges, et qui nous servira dans le chapitre suivant. Tout d'abord, la **Figure B-24** présente l'indice de fluidité des deux PCL en fonction du taux de NTC à 230°C (température de filage des mélanges biphasiques). Mais les mesures pour le PCL CAPA 6400, qui possède une plus faible masse molaire, ne peuvent être réalisées à cette température pour tous les taux de charges. En effet, étant trop fluide à 230°C, les échantillons ne peuvent être récupérés pour la pesée. Pour cela, une deuxième série de mesures est réalisée à une température plus faible de 130°C, afin d'obtenir la courbe de tendance générale pour ce PCL.

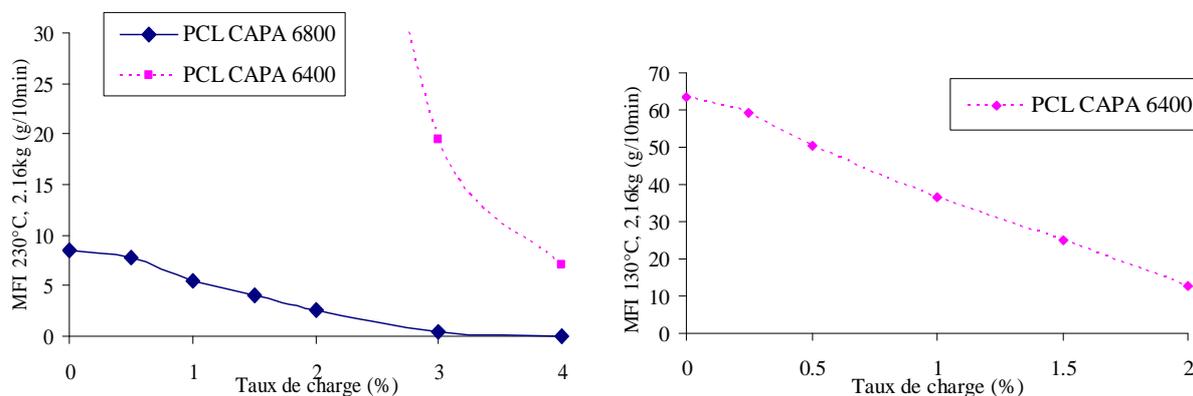


Figure B-24 : Influence du taux de NTC sur l'indice de fluidité.

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 [12]. Cette augmentation de la viscosité est identique à celle observée grâce aux courbes obtenues par le rhéomètre. Elle est due à la formation du réseau de NTC qui diminue la mobilité des chaînes.

II.4- Propriétés thermiques des mélanges

II.4.1- Influence du taux de NTC sur les transitions thermiques

Grâce à des mesures réalisées par DSC à 10°C/min sous azote, nous pouvons étudier l'influence du taux de NTC sur les propriétés thermiques des deux grades de PCL. La **Figure B-25** montre les transitions (fusion et cristallisation) du deuxième cycle (afin de s'affranchir d'éventuelles variations d'historiques thermiques entre les échantillons) pour le PCL CAPA 6400 extrudé sans NTC et avec 4 % de NTC.

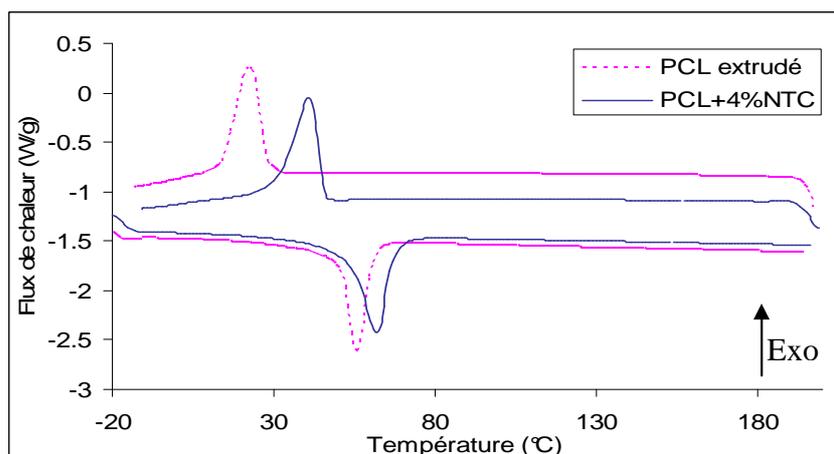


Figure B-25 : Courbes DSC du PCL CAPA 6400 extrudé sans NTC et avec 4 % NTC

Le comportement de cristallisation du PCL est sensiblement modifié par l'addition de NTC. Avec l'ajout de NTC, une augmentation notable est observable sur la température de cristallisation (T_c) d'environ 25°C et sur la température de fusion (T_f) de l'ordre de 10°C. La **Figure B-26** montre l'influence du taux de NTC sur les températures de fusion et de cristallisation pour chacun des PCL.

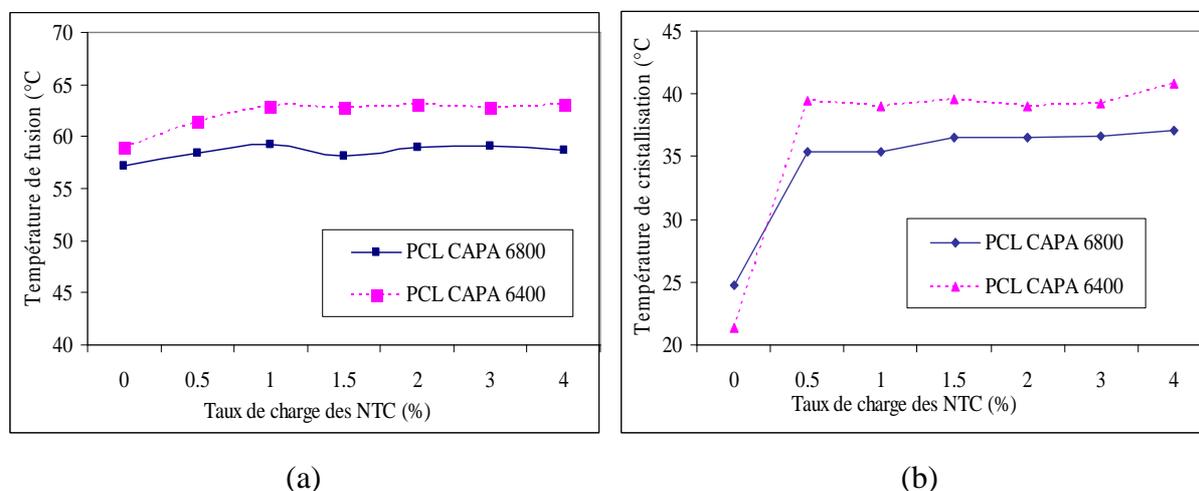


Figure B-26 : Influence du taux de NTC sur les températures de fusion (a) et de cristallisation (b) des PCL

On observe sur la **Figure B-26** pour les deux PCL un faible changement de la valeur du pic de fusion. L'introduction de NTC n'a que peu d'effet sur la température de fusion. Le comportement de cristallisation des PCL est quant à lui sensiblement modifié par l'addition d'une faible quantité de NTC (dès 0,5 %). La température de cristallisation augmente et la cristallisation arrive plus rapidement avec l'ajout de NTC. Ce comportement a déjà été observé avec d'autres polymères [13] : les NTC jouent ainsi le rôle d'agent de nucléation. Nous remarquons également que cet effet de nucléation augmente progressivement avec le taux de nanotubes. Ils jouent donc un rôle réel dans la matrice polymère et interagissent avec les chaînes polymères, ce qui affecte les propriétés physiques du polymère.

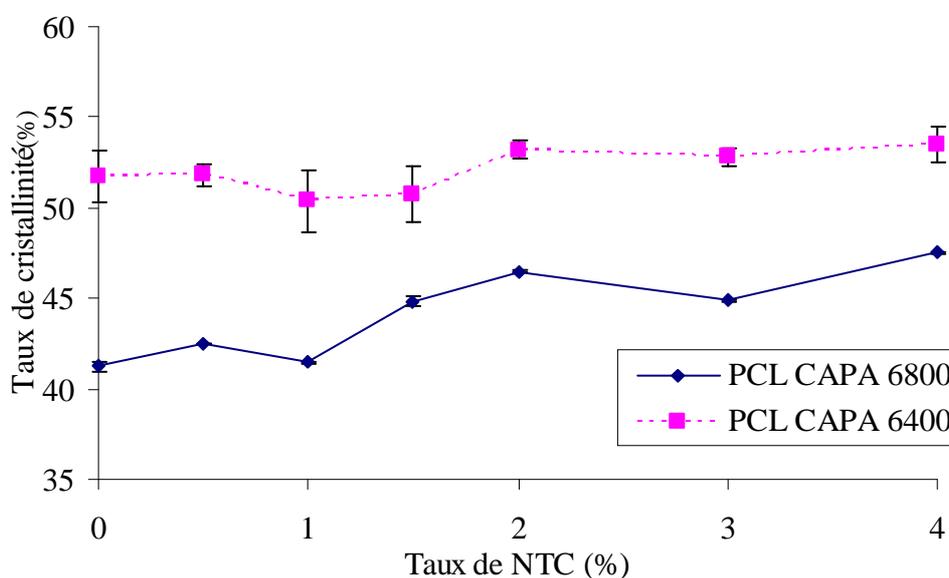


Figure B-27 : Influence du taux de charge sur la cristallinité des PCL

La **Figure B-27** présente l'évolution du taux de cristallinité des deux PCL en fonction du taux de NTC. Nous avons vu sur la **Figure B-26** que les températures de fusion sont peu modifiées par la présence des NTC. L'enthalpie de fusion (intégration du pic de fusion) semble augmenter légèrement avec l'ajout de la charge. L'effet est plus sensible avec le PCL 6800 (5% de cristallinité en plus pour le PCL chargé à 4% comparativement au PCL vierge, alors que l'augmentation n'est que de 2% avec le PCL 6400). Cela confirme le rôle d'agents nucléants des nanotubes de carbone qui favorisent la cristallisation des chaînes macromoléculaires.

Le PCL non chargé avec la masse molaire la plus faible (CAPA 6400) possède un taux de cristallinité plus important que le CAPA 6800 (52% contre 41,5%). L'influence du taux de

NTC dans ce premier est donc moins visible car la cristallinité est déjà importante dans le polymère vierge. Concernant le CAPA 6800, son taux de cristallinité (plus faible au début) augmente progressivement avec le taux de NTC.

La température de transition vitreuse se situant aux alentours de -60°C pour le PCL, il ne nous est pas possible d'étudier l'influence des NTC sur cette transition avec l'équipement disponible au laboratoire.

II.4.2- Influence du taux de NTC sur la stabilité thermique

Les analyses ATG ont été réalisées sur les PCL vierges et avec les différents taux de NTC. La courbe thermogravimétrique de la **Figure B-28** permet de comparer sur l'un des PCL (CAPA 6400), l'influence de l'ajout de NTC. Ces derniers sont connus pour leur très bonne stabilité thermique. Ils ne commencent à se dégrader sous flux d'air qu'aux alentours de 490°C (température de dégradation du carbone). Les PCL vierges et chargés se dégradent plus tôt. Même si les deux systèmes ont la même température de début de dégradation, il est notable que la perte de masse est ralentie dans le cas du PCL chargé. Concernant la courbe de dégradation des NTC, la masse résiduelle observée en fin d'expérience (700°C) 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.

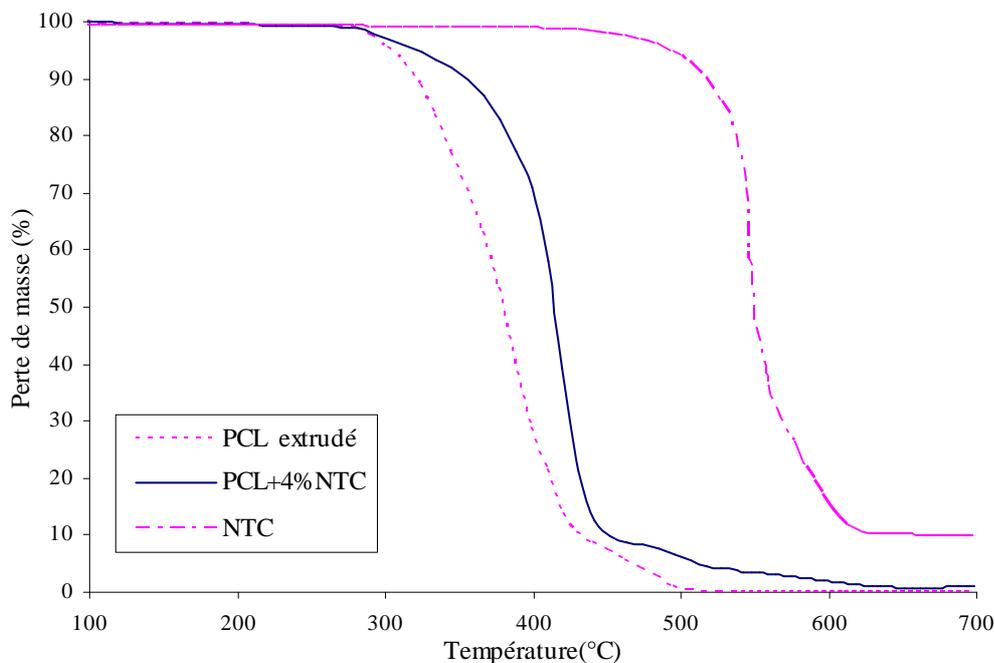


Figure B-28 : Courbes ATG sous air du PCL CAPA 6400 vierge, chargé à 4 % NTC et des NTC seuls

La figure suivante montre quant à elle l'influence du taux de NTC sur la dégradation thermique. 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 deux PCL 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.

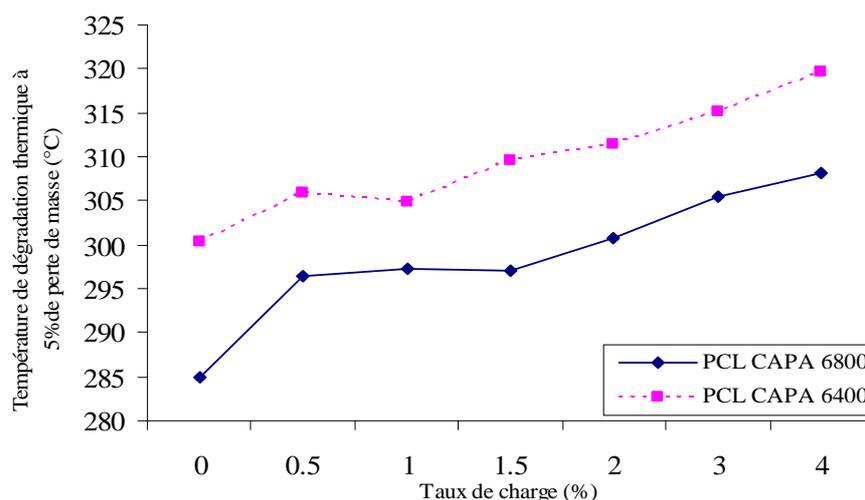


Figure B-29 : Influence du taux de NTC sur la stabilité thermique des PCL (sous air)

Nous observons tout d'abord pour chaque PCL que l'introduction de NTC en faible quantité (0,5 %) améliore leur stabilité thermique en augmentant leur température de début de dégradation. Ceci est dû à l'importante stabilité thermique des NTC, et l'augmentation de la teneur en charges entraîne une augmentation progressive de la stabilité thermique du mélange. 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. Chrissafis *et al.* [14] ont étudié l'influence de nanoparticules sur les mécanismes de dégradation du PCL. Ces nanocharges ne modifient pas les deux mécanismes de dégradation successifs du PCL : le premier correspondant à la dégradation des composés de faibles masses molaires et le second à la décomposition principale des chaînes. Si certaines nanoparticules ont tendance à accélérer la dégradation, les NTC et la montmorillonite ont tendance à la ralentir grâce à leur effet barrière, ce que l'on peut observer sur nos courbes expérimentales.

Certes les deux PCL ont le même comportement par rapport à l'influence du taux de NTC, mais le CAPA 6400 possède une meilleure stabilité thermique que le CAPA 6800. Cette différence peut être justifiée par un taux de cristallinité plus important du CAPA 6400, qui de ce fait a une dégradation plus tardive.

III- Propriétés des systèmes biphasiques : PP/PCL + NTC et PA12/PCL + NTC

Après avoir étudié la phase conductrice chargée, cette section est consacrée à l'étude des propriétés des joncs des CPC biphasiques. Tout d'abord, nous constaterons l'influence de différents paramètres (fractions massiques, taux de NTC, choix de la matrice, etc.) sur les propriétés électriques des CPC. Ensuite, afin de comprendre leurs comportements électriques, nous traiterons des caractéristiques morphologiques, rhéologiques et thermiques de ces matériaux.

III.1- Propriétés de conductivité électrique des mélanges

III.1.1- Percolation morphologique sous forme de monofilament

a) Influence de la matrice

Deux types de mélanges ont été étudiés (PA12-PCL et PP-PCL) afin de comprendre l'influence de la matrice isolante dans le mélange. Le PCL utilisé est le CAPA 6800. Pour ne pas faire varier simultanément trop de paramètres, nous avons en premier lieu fixé le taux de NTC dans le PCL et fait varier les fractions massiques des deux polymères. La **Figure B-30** présente les conductivités électriques des mélanges PP/PCL et PA12/PCL chargés avec 4 % et 6 % en masse de NTC dans le PCL, respectivement. Le taux plus important avec le PA12 sera justifié lors de l'exploitation des résultats. L'emploi de taux de NTC relativement importants (bien au dessus du seuil de percolation ≈ 1 %) est volontaire car il s'appuie sur des études déjà réalisées au laboratoire [15], concernant le passage du jonc au multifilament que nous verrons au chapitre suivant. En effet, la diminution de diamètre sur les monofilaments constituant le multifilament décale le seuil de percolation vers des valeurs plus élevées.

Lorsqu'on étudie la conductivité électrique des mélanges biphasiques, on peut analyser deux types de percolation : la percolation des particules de NTC dans la phase conductrice monophasique, qui a déjà été traitée dans le paragraphe précédent, et la percolation des phases matrice-phase chargée. Cette dernière est celle illustrée ci-dessous, et elle permet de détecter la limite inférieure de co-continuité de phases.

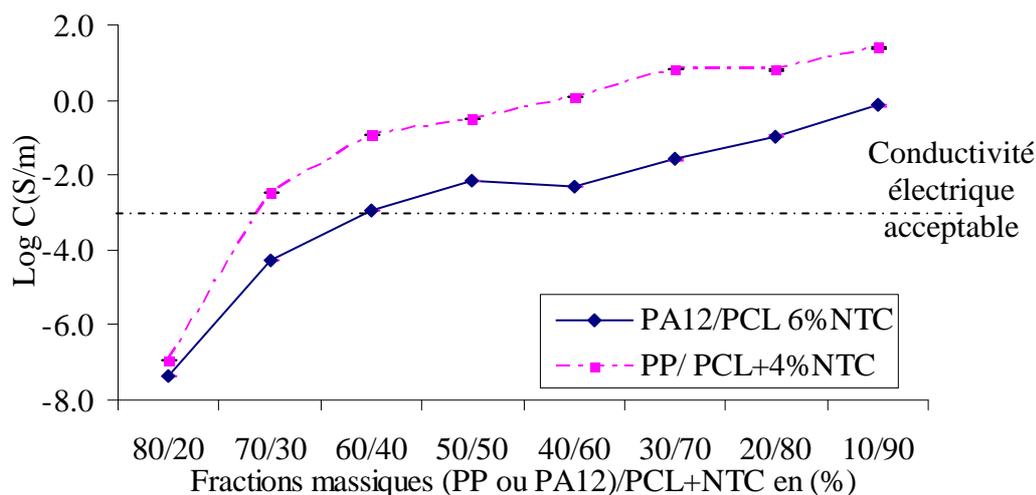


Figure B-30 : Comparaison des conductivités électriques des mélanges PP/PCL et PA12/PCL en fonction des fractions massiques Matrice/PCL + NTC (PCL CAPA 6800)

Sur la **Figure B-30**, la conductivité électrique des deux mélanges étudiés croît avec l'augmentation du taux de phase chargée. On constate alors un saut important dès l'incorporation de 30 % de PCL-NTC pour le mélange PP/PCL, et de 40 % de PCL-NTC pour le mélange PA12/PCL, ces valeurs étant alors les limites inférieures de co-continuité de phases. Cette augmentation rapide de conductivité électrique peut être reliée à une modification de la morphologie, plus précisément au passage d'une structure nodulaire de la phase PCL chargée à continue dans le PP ou le PA12. Ceci sera vérifié par les mesures de co-continuité par extraction de phase et les analyses MEB dans la suite du chapitre. Pour les applications du projet INTELTEX, une valeur limite de conductivité électrique de 10^{-3} S/m a été fixée afin d'être détectable par les appareils de mesure classiques qui serviront à l'instrumentation du capteur. D'autre part, pour un taux de charge plus important, le PA12/PCL a une conductivité électrique inférieure au PP/PCL pour les mêmes fractions massiques. La corrélation avec la morphologie et la localisation des charges sera étudiée dans la section suivante et permettra d'expliquer ces différences de comportement entre les deux systèmes.

En deuxième lieu, nous avons fixé le rapport des fractions massiques des systèmes (PP/PCL et PA12/PCL) en proportion 60/40 (la morphologie co-continue étant normalement atteinte à cette fraction massique pour les deux systèmes) et fait varier le taux de NTC introduit dans le PCL CAPA 6800. Sur la **Figure B-31**, la conductivité électrique augmente avec l'ajout de NTC pour les deux systèmes. Ces courbes permettent d'étudier la percolation des charges dans la phase PCL, mais lorsque celle-ci est contenue dans la matrice PP ou

PA12. En mélange monophasique, la percolation de charges se situait aux alentours de 1 % en masse de NTC alors que dans le système biphasique, elle est plus tardive : entre 1 et 2 % pour le PP/PCL et autour de 3 % pour le PA12/PCL. Cette augmentation de la percolation électrique de charges peut être due à une organisation et une migration des NTC différentes entre les systèmes biphasique et le monophasique.

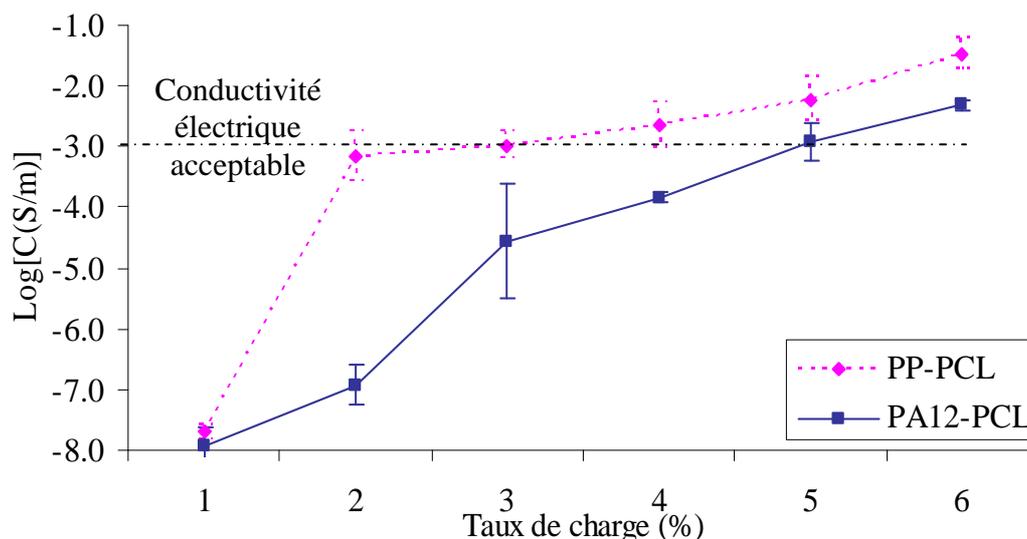


Figure B-31 : Comparaison des conductivités électriques des mélanges PP/PCL et PA12/PCL en fonction du taux de NTC dans le PCL CAPA 6800 à fraction massique constante 60/40

Il est toutefois intéressant d'observer que le passage d'un système monophasique à un biphasique permet une diminution du taux de NTC dans le système global. Pour obtenir une conductivité donnée, le système biphasique permet d'utiliser une quantité de charge beaucoup plus faible, car la matrice entraîne un confinement de la phase conductrice dans un plus petit volume sans en changer la conductivité locale, ce qui permet de réduire le coût et de moins perturber les propriétés rhéologiques qui sont très importantes pour le filage.

b) Influence de la masse molaire du PCL

En fixant la matrice à la seule utilisation du PP, nous avons comparé l'influence de la masse molaire du PCL sur les propriétés électriques du mélange biphasique PP/PCL en fonction des fractions massiques. La **Figure B-32** illustre la percolation de phase entre le PP et les deux types de PCL, chacun chargé à un taux fixe de NTC (4 % en masse). Peu de variations entre les courbes des deux PCL sont notables. Dès 30 % de PCL chargé, on peut observer un saut important de la conductivité électrique. On peut suggérer que ce saut

correspond à la formation de la continuité de la phase PCL, et donc que la co-continuité de phase est atteinte à 40 % de PCL chargé d'autant plus que la conductivité électrique approche les 10^{-3} S/m (valeur souhaitée pour les appareils de détection). On peut conclure que la masse molaire du PCL à peu d'influence sur la conductivité électrique du monofilament biphasique.

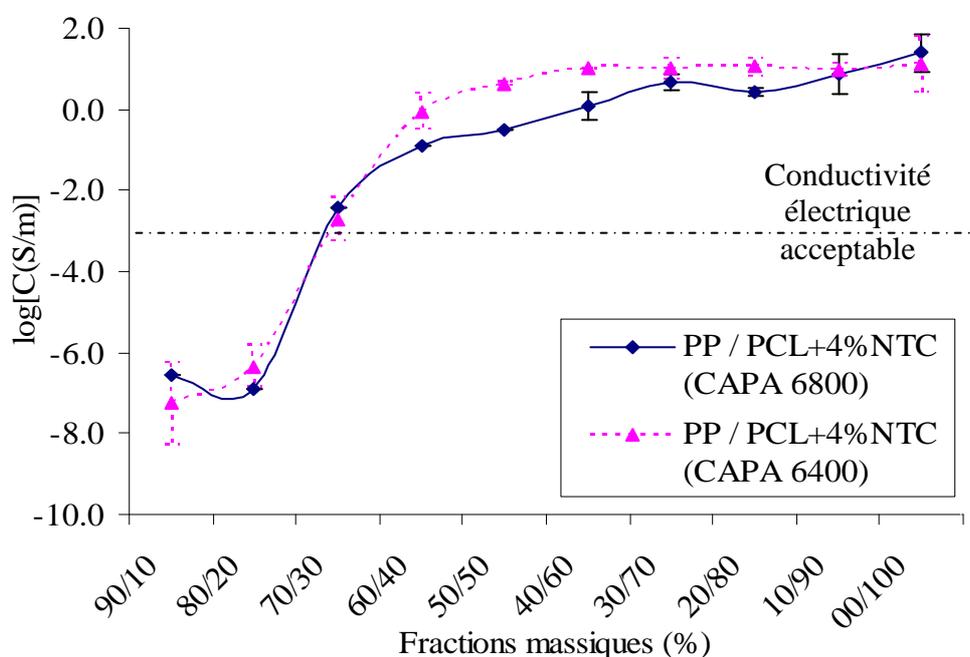


Figure B-32 : Comparaison des conductivités électriques des mélanges PP/PCL (PCL CAPA 6800 et PCL CAPA 6400) + 4%NTC en fonction des fractions massiques

III.1.2- Percolation dans les monofilaments selon l'étirage

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 0,3 mm à 2,7 mm ont ainsi été obtenus à partir des systèmes PP-PCL et PA12-PCL avec le PCL CAPA 6800 à fraction massique constante 60/40.

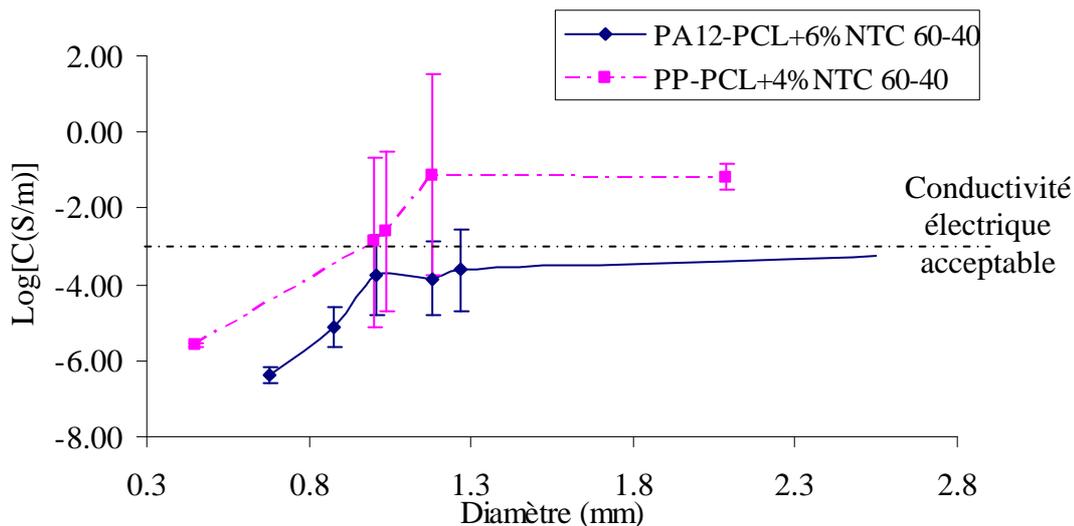


Figure B-33 : Comparaison des conductivités électriques des mélanges PP/PCL et PA12/PCL en fonction du diamètre à fraction massique constante 60/40 et taux de NTC constant

La **Figure B-33** présente la conductivité électrique de filaments 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, deux phénomènes sont à l'origine de cette chute de conductivité. Le premier concerne l'orientation des nanotubes qui 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. Le second concerne la dépercolation de phase. En effet, lors de l'étirage, les phénomènes de rupture de goutte sont accentués, ce qui peut diminuer le taux de continuité de la phase chargée, et donc diminuer le nombre de chemins de conduction et de ce fait la conductivité électrique.

La conjugaison de ces deux phénomènes entraîne la diminution de la conductivité électrique avec la diminution du diamètre. Nous pouvons alors supposer que l'étape de filage-étirage des granulés engendrera également une augmentation du seuil de percolation de charge mais aussi de phase. 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.

Concernant les deux types de mélange PP/PCL et PA12/PCL, les proportions massiques 60/40 ne sont pas adaptées pour l'obtention d'un multifilament conducteur. En effet, pour le PA12/PCL chargé à 6 % de NTC, la conductivité électrique reste inférieure à la conductivité souhaitée. Pour le PP/PCL chargé à 4 % de NTC un diamètre proche de 1 mm est nécessaire pour obtenir une valeur acceptable. Mais cette grosseur de fil est trop importante pour un

multifilament et pour envisager son utilisation dans l'élaboration d'une structure textile. Une adaptation de la composition sera donc nécessaire pour le passage à l'étape de filage.

III.2- Propriétés morphologiques des mélanges

Afin de comprendre les comportements électriques des mélanges vus ci-dessus, l'analyse des morphologies est nécessaire. L'une des méthodes les plus fiables pour caractériser la co-continuité est la dissolution sélective d'une des phases par extraction complète. Une observation au microscope électronique à balayage (MEB) est un moyen de caractérisation très démonstratif, mais permet difficilement de localiser les NTC contrairement au microscope électronique à transmission (MET).

III.2.1- Evaluation de la co-continuité par extraction sélective de phase

a) Influence de la matrice

Pour les systèmes étudiés, le PCL chargé à 4% ou 6% de NTC est extrait par dissolution dans l'acide acétique, celui-ci n'ayant aucun effet sur les matrices des mélanges utilisées (PP et PA12). Si le mélange possède une structure nodulaire, les inclusions de PCL ne seront pas atteintes par le solvant, et donc non dissoutes. Le pourcentage de continuité est ainsi directement relié à la fraction de PCL extraite par rapport à celle d'origine. Les échantillons sur lesquels nous avons réalisé les mesures électriques ont subi cette extraction de phase. En premier lieu, l'influence des fractions massiques à taux de NTC constants a été étudiée. La Figure B-34 montre que le mélange PP/PCL atteint la co-continuité dès 30 % de phase chargée alors que ce saut apparaît aux alentours de 40 % pour le mélange PA12/PCL. Ces compositions correspondent aux sauts observés lors des mesures des conductivités électriques. Une morphologie co-continue semble donc favorable à une bonne conductivité électrique. Mais cette co-continuité n'explique toujours pas l'infériorité de la conductivité du mélange PA12/PCL + 6 % NTC par rapport au mélange PP/PCL + 4 % NTC.

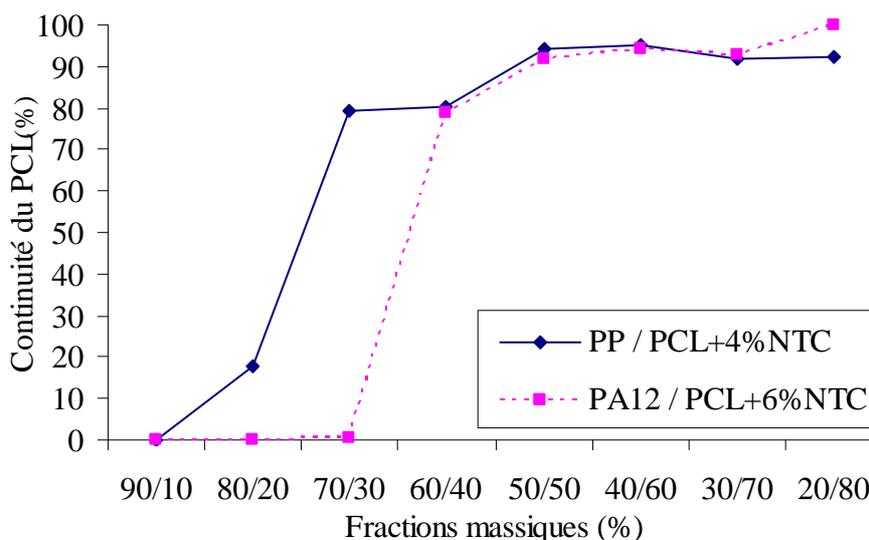


Figure B-34 : Continuité de la phase PCL dans les mélanges PP/PCL et PA12/PCL en fonction des fractions massiques Matrice/PCL + NTC (PCL CAPA 6800)

En deuxième lieu, nous avons fixé le rapport des fractions massiques des systèmes en proportion 60/40 (PP/PCL et PA12/PCL) et fait varier le taux de NTC introduit dans le PCL CAPA 6800.

Sur la **Figure B-35**, les deux systèmes biphasiques ont des comportements bien distincts. Pour le mélange PP/PCL, la continuité de la phase PCL reste constante (autour des 80 %) en fonction du taux de NTC dans le PCL. La percolation morphologique étant déjà atteinte en proportion 60/40, elle n'est pas influencée par le taux de NTC. La modification de la conductivité électrique dépend alors seulement du taux de NTC introduit et donc de la percolation de charge dans le PCL. En effet, lorsque le PCL est étudié seul (en système monophasique), la percolation de charge se situe aux alentours de 1 % de NTC (**Figure B-18**) alors qu'elle est observée ici dans le système biphasique aux alentours de 1,5-2 % de NTC (**Figure B-31**). On peut penser à une modification de dispersion des NTC dans le PCL avec une légère migration des NTC soit à l'interface PP/PCL ou dans la phase PP.

Pour le mélange PA12/PCL, l'influence du taux de NTC sur la continuité de la phase PCL est beaucoup plus marquée. En effet, elle augmente avec le taux de NTC et le mélange devient co-continu autour de 3,5 % de NTC. Pour ce dernier système, la conductivité électrique dépend non seulement de la percolation de charge, mais aussi de la percolation de phase. C'est pour cela que l'on obtient une conductivité électrique acceptable avec un taux de NTC plus élevé dans le cas du système PP/PCL.

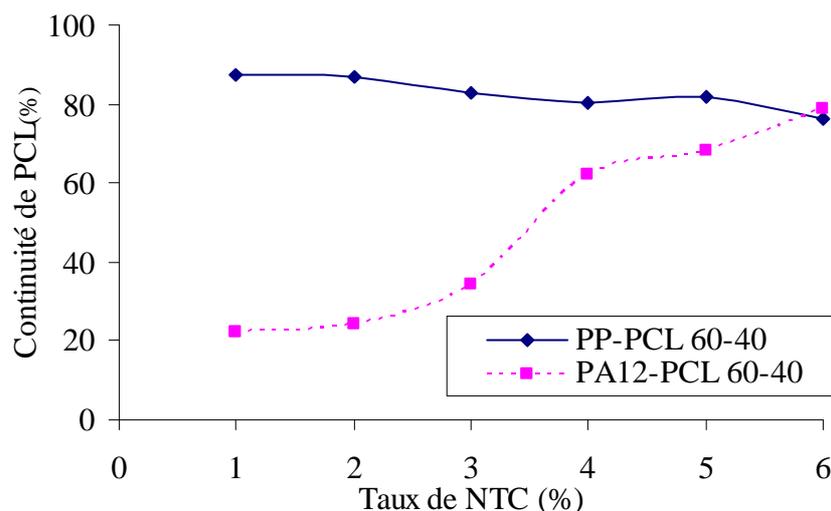


Figure B-35 : Continuité de la phase du PCL CAPA 6800 en fonction du taux de NTC à fraction massique constante

Compte tenu du comportement particulier du système PA12/PCL, pour lequel une évolution significative de la continuité de phases est observée en fonction du taux de charges, nous pouvons supposer qu'une migration partielle des nanotubes dans la phase polyamide a lieu et contribue à ce phénomène. Il est probable que celle-ci se produise de manière beaucoup plus importante que dans le cas de la matrice PP, où l'impact du taux de charge sur la co-continuité est très faible.

b) Influence de la masse molaire du PCL

On fixe dans ce paragraphe la nature de la matrice au PP et on étudie l'influence de la masse molaire du PCL sur la co-continuité de phase dans le mélange PP/PCL avec un taux fixe de NTC. La **Figure B-36** illustre la variation de continuité de la phase PCL en fonction des fractions massiques. On remarque une brusque augmentation de la co-continuité entre 20 et 40 % de phase PCL dans le mélange. Ce changement de morphologie (passage de la structure nodulaire à co-continue) coïncide avec le saut de conductivité électrique vu dans la section précédente. Aucune différence de morphologie (et de conductivité électrique) n'est observée entre les deux PCL sur les monofilaments.

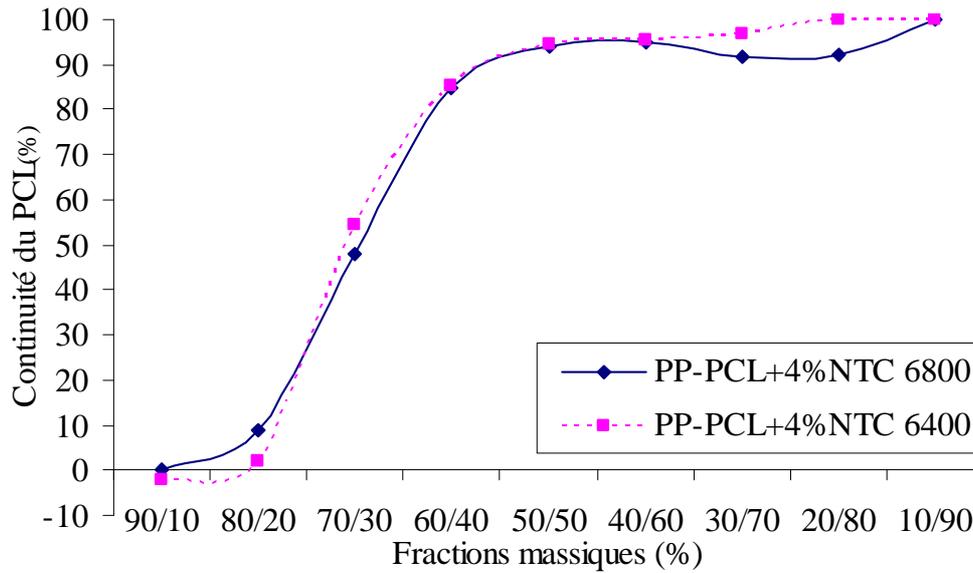
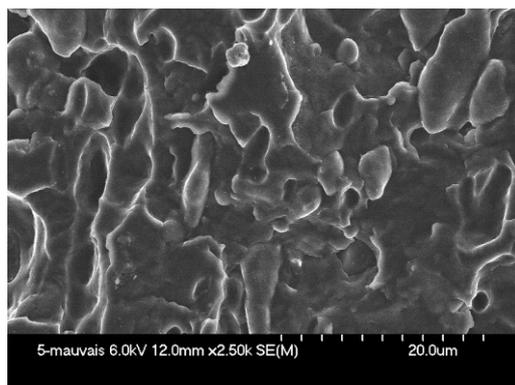


Figure B-36 : Continuité de la phase PCL dans le mélange PP/PCL en fonction des fractions massiques à taux de charge constant

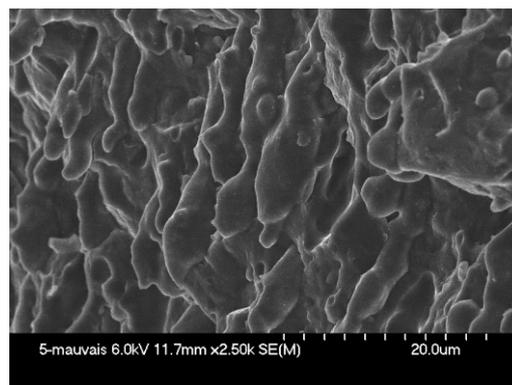
La masse molaire du PCL ne joue pas sur la morphologie du mélange, la comparaison des deux grades s'avère surtout importante pour le passage à l'étape de filage-étirage. En effet, ce sera surtout pour leurs propriétés rhéologiques afin de réaliser la mise en œuvre que leur différence de masse molaire sera importante.

III.2.2- Caractérisation morphologique par MEB

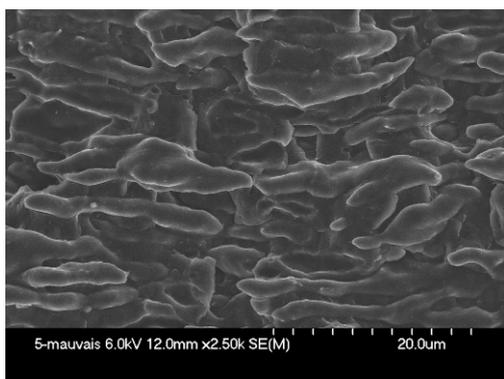
Les analyses MEB réalisées permettent de confirmer l'évolution de la morphologie observée après extraction sélective de phase. La **Figure B-37** et la **Figure B-39** représentent la variation de structure en fonction des fractions massiques respectivement pour le PP/PCL chargé à 4 % de NTC et pour le PA12/PCL chargé à 6 % de NTC.



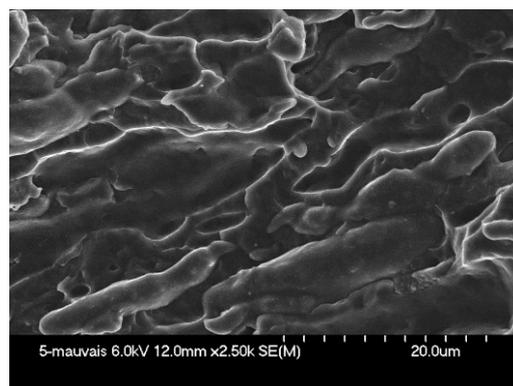
PP-PCL+4%NTC 80-20



PP-PCL+4%NTC 70-30



PP-PCL+4%NTC 60-40



PP-PCL+4%NTC 50-50

Figure B-37 : Analyses MEB en coupe transversale de monofilaments PP/PCL + 4 % NTC à différentes fractions massiques

Concernant le système PP/PCL, en faible proportion de PCL chargé (20 %), la structure n'est pas co-continue mais la phase dispersée dans le PP a des formes de nodules allongés (ellipsoïdaux) avec une large distribution de taille. Ces nodules de grandes tailles (de l'ordre de $5\mu\text{m}$) peuvent être dus à la tension interfaciale élevée (du fait de la non miscibilité des polymères). En effet, ils permettent de minimiser l'énergie interfaciale (produit de la tension interfaciale par l'aire de contact entre les phases) par réduction de la surface de contact entre les deux matériaux. Certains de ces nodules semblent arrachés, laissant apparaître des cavités, provoquées par la préparation des échantillons (décohésion interfaciale). D'autre part, les nodules dispersés présentent des vides à l'interface (voir **Figure B-38**) : c'est l'exemple type d'une mauvaise adhésion.

Lorsque la fraction massique de PCL augmente, les phases s'allongent et dès la proportion 70/30, on peut difficilement faire la différence entre les deux phases. En effet, sous l'effet de la coalescence les nodules dispersés se regroupent, permettant ainsi aux phases de s'allonger. On observe alors une continuité des deux phases qui sont totalement interpénétrées l'une dans

l'autre et l'on ne peut distinguer matrice et phase minoritaire. La morphologie co-continue est alors atteinte.

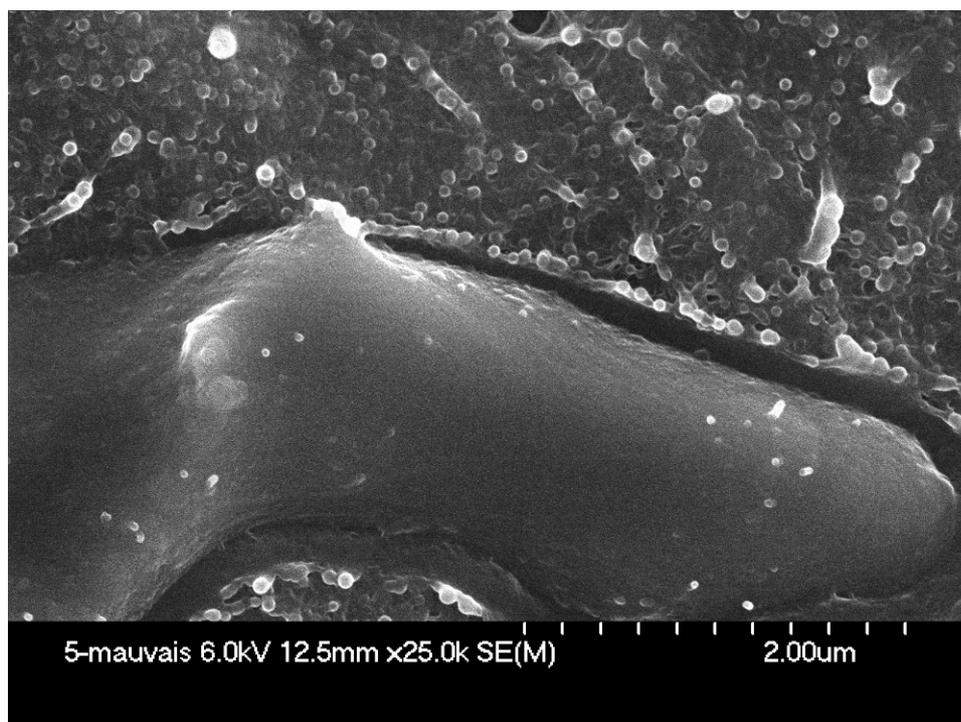
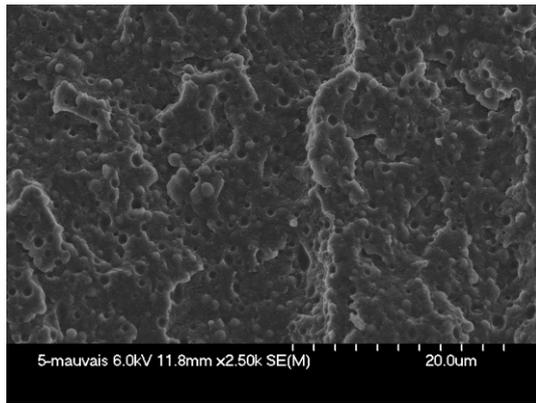
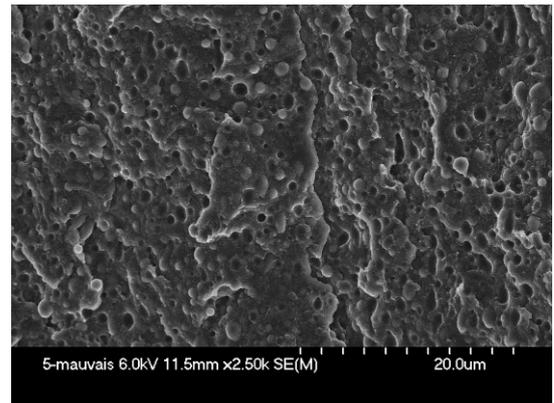


Figure B-38 : Analyse MEB de système PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40

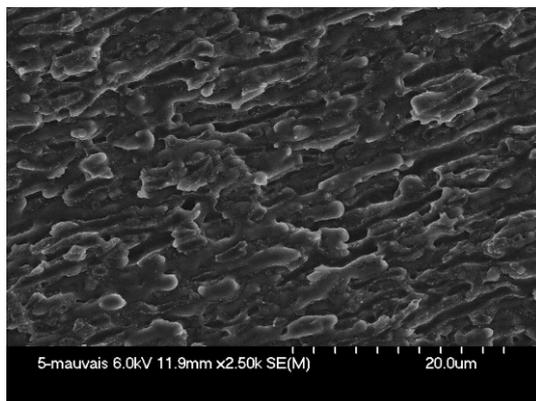
Pour le système PA12/PCL, (voir **Figure B-39**), à faible taux de phase PCL (20 %), cette dernière forme des nodules sphériques dans la matrice PA12. La taille des nodules de PCL est beaucoup plus petite que dans le mélange PP/PCL dans les mêmes proportions. Ils ont un diamètre moyen variant de 0,1 à 1 μm . Pour ce système en proportion 70/30, la morphologie reste encore nodulaire avec toutefois une légère augmentation de la taille des nodules (entre 0,5 et 1,5 μm). En passant aux fractions massiques 60/40, on observe un changement radical de morphologie, les nodules de PCL laissant place à des structures allongées. La phase dispersée devient alors continue mais reste beaucoup plus « fine » que dans le mélange PP/PCL. La co-continuité est atteinte. Dans ce système, certains nodules ont aussi été arrachés lors de la coupe, mais la distance entre les phases (vides à l'interface) est beaucoup plus faible ce qui peut laisser penser à une meilleure affinité entre les deux polymères. D'autant plus que le fait d'avoir des nodules de petite taille peut signifier que l'énergie interfaciale entre les phases est plus faible que dans le mélange PP/PCL. Ceci sera vérifié expérimentalement par la suite.



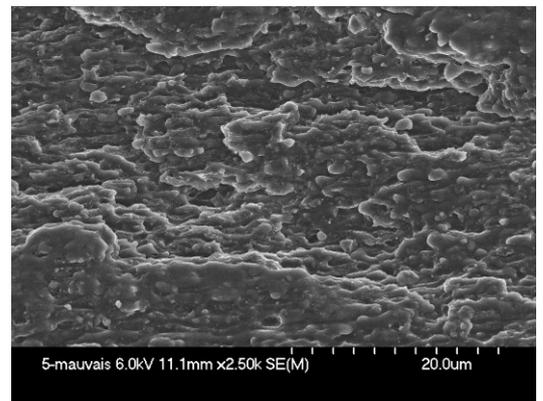
PA12-PCL+6%NTC 80-20



PA12-PCL+6%NTC 70-30



PA12-PCL+6%NTC 60-40



PA12-PCL+6%NTC 50-50

Figure B-39 : Analyses MEB en coupe transversale de monofilaments PA12/PCL + 6 % NTC à différentes fractions massiques

Les morphologies observées au MEB correspondent aux valeurs déterminées par extraction sélective de phase, qui coïncident avec la percolation morphologique que l'on avait pu prédire lors des résultats de conductivité électrique. Seule la différence de conductivité électrique entre le PP/PCL et le PA12/PCL (**Figure B-30**) lorsque la co-continuité est atteinte n'est pas expliquée par ces différentes expérimentations. Les analyses au microscope électronique à transmission pourront nous donner des indications sur cette variation.

III.2.3- Localisation et état de dispersion des NTC par MET

Les images MET (Microscopie Electronique à Transmission) fournies par Materia Nova (Belgique) sont réalisées sur des coupes longitudinales de joncs de 1,5 mm de diamètre. Visuellement, la **Figure B-40** montre que dans le mélange PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40, les deux phases sont bien distinctes et sous forme de nodules allongés ce qui confirme

la co-continuité de phase suggérée auparavant. La **Figure B-41** présente quant à elle le mélange PA12/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 pour lequel on constate que les deux phases sont difficilement distinctes, d'autant plus que les NTC sont dans les deux phases.

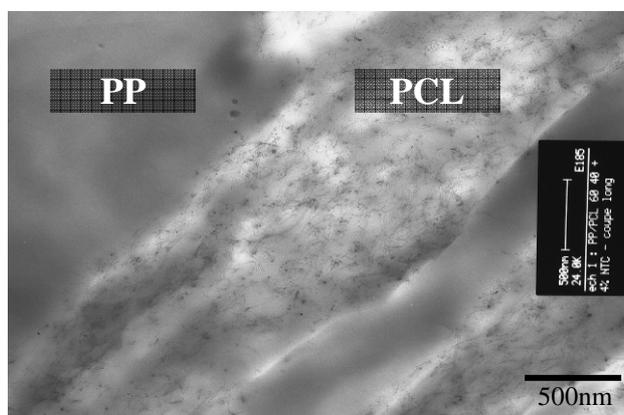


Figure B-40 : Image MET de la coupe longitudinale PP/PCL + 4 % NTC 60/40

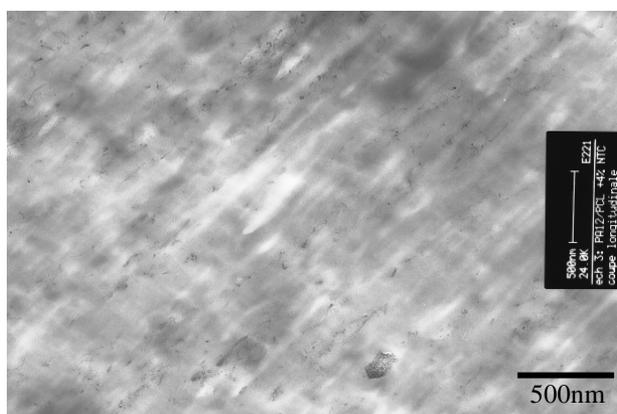


Figure B-41 : Image MET de la coupe longitudinale PA12/PCL + 6 % NTC 60/40

D'autre part, sur la **Figure B-41** les nanotubes de carbone sont dispersés dans les deux phases, contrairement au système PP/PCL où les NTC restent localisés dans la phase PCL. Ce comportement peut être dû à la composante polaire non négligeable des NTC ce qui entraîne leur migration vers le polymère le plus polaire. Le polypropylène est totalement apolaire contrairement au polyamide 12 qui possède pour sa part, une composante polaire. Ainsi, les NTC restent dans la phase PCL pour le mélange PP/PCL alors qu'ils migrent dans les deux phases dans le cas du mélange PA12/PCL. Une analyse des énergies interfaciales viendra confirmer cette théorie.

Cette migration des NTC dans les deux phases pour le système PA12/PCL explique les différences de comportement électrique. En effet, si les NTC migrent dans les deux phases, le taux de NTC dans la phase conductrice est plus faible et de ce fait, la conductivité électrique mesurée est plus faible. Alors que dans le PP/PCL les NTC restent dans le PCL, la conductivité est bien plus élevée pour un taux de NTC équivalent ou même inférieur, comme

le montrant la **Figure B-30**. Les mesures d'énergie de surface des polymères peuvent alors justifier les différences de morphologie et la distribution spatiale des NTC.

III.3- Tension interfaciale des mélanges

La tension interfaciale est un facteur déterminant de la morphologie des mélanges de polymères. La **Figure B-42** montre les valeurs des tensions interfaciales calculées grâce aux moyennes harmoniques des tensions de surface de chacun des polymères constituant le mélange. On constate que la tension interfaciale du PP/PCL est supérieure à celle du PA12/PCL. Or, une faible tension interfaciale favorise un mélange plus intime car elle permet d'augmenter la surface de contact entre les phases. La co-continuité avec le PP est différente de celle avec le PA12 : dans le premier cas il y a une minimisation de la surface de contact entre le PCL et le PP alors que dans le second cas, la surface de contact est beaucoup plus importante (on part de petits nodules qui coalescent pour former la phase co-continue) comme sur l'illustration MEB de la **Figure B-39**. On a des nodules de taille plus importante avec le PP et on atteint la co-continuité à plus faible fraction massique de PCL, environ 30% de PCL.

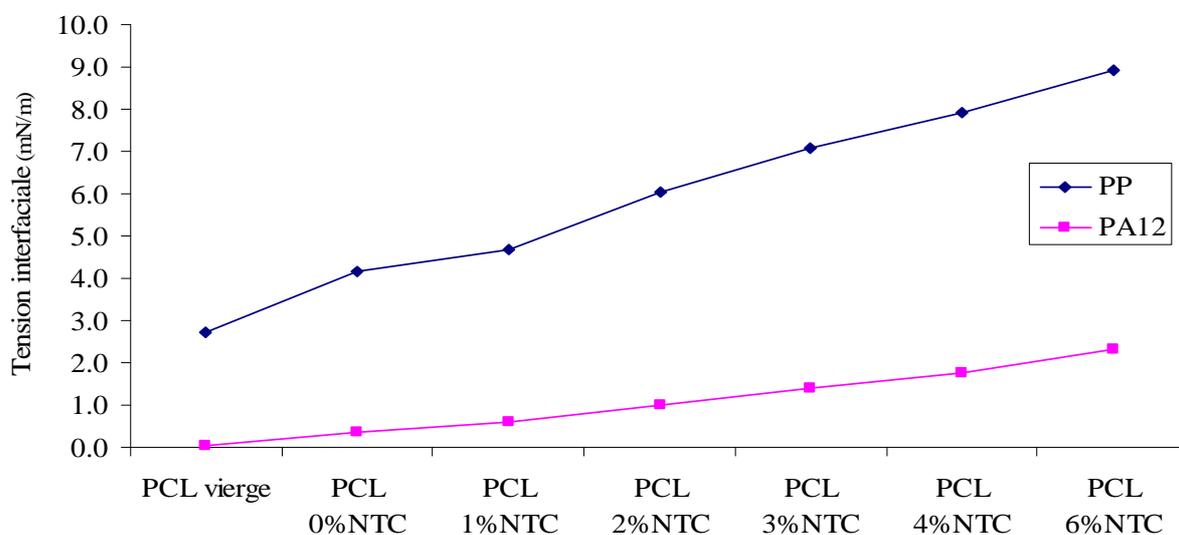


Figure B-42 : Comparaison des tensions interfaciales entre le PCL CAPA 6800 chargé à différents taux de NTC et le PP ou le PA12

D'autre part, comme le montre la **Figure B-43**, la tension de surface augmente très nettement avec l'ajout de NTC dans le PCL. Les NTC augmentent la polarité de la phase PCL (due aux résidus de catalyseurs présents lors de leur fabrication), ce qui favorise la co-continuité à cause de la diminution de l'énergie interfaciale. De ce fait, les NTC, de part leur

polarité, ont tendance à migrer vers le polymère le plus polaire. Le PP ayant une composante polaire quasi nulle, les NTC restent dans le PCL alors que le PA12 possède une composante polaire non négligeable (3,4mN/m), ce qui favorise la mobilité des NTC dans les deux phases.

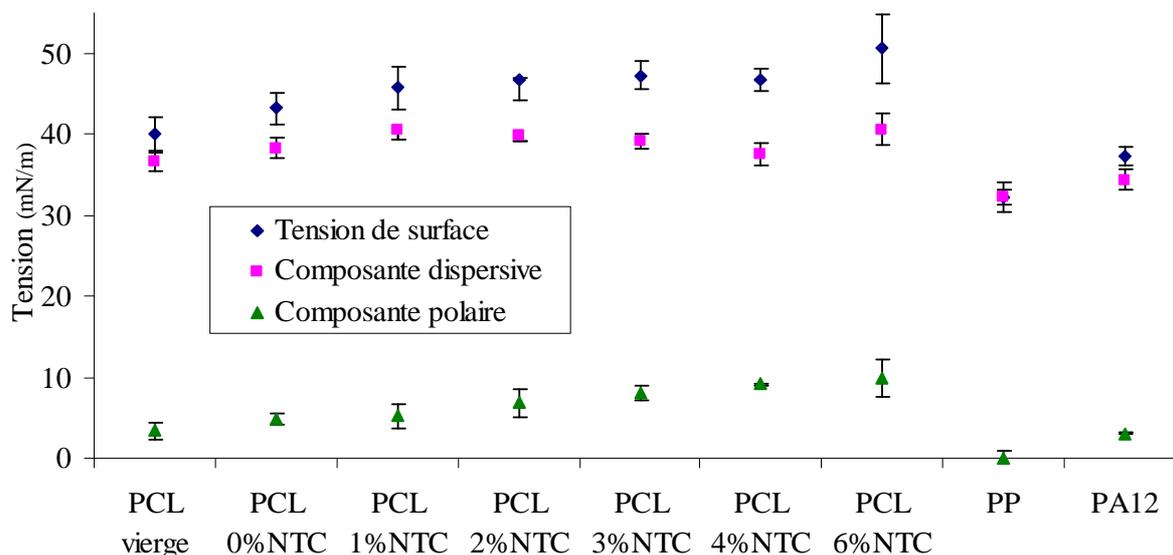


Figure B-43 : Valeurs des composantes polaires et dispersives du PCL CAPA 6800 chargé à différents taux de NTC ainsi que des deux matrices : PP et PA12

L'indice de mouillabilité ω_{A-B} (Equation A-13) vu au chapitre A peut être calculé, afin de déterminer la corrélation entre les observations TEM et les mesures de tensions de surface. Cet indice nous permet de prévoir quelle sera la phase pour laquelle les NTC auront le plus d'affinité. Il s'exprime en fonction des différentes tensions interfaciales des constituants du mélange. Nous avons mesuré les tensions de surface des différents polymères PP, PA12, et PCL, à température ambiante. Afin de coller au mieux à la réalité, les valeurs des tensions de surface auraient dûes être réalisées à la température du mélange et non à la température ambiante. Pour cela un facteur correctif est proposé par Sumita *et al.* [16] pour déduire les grandeurs à la température du mélange : $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -0.06 \text{ mN/m/K}$. Il peut être appliqué afin de déterminer les valeurs des tensions de surface à 200°C. Les valeurs des tensions des NTC à la même température sont quant à elles issues de la littérature [17]. Toutes les valeurs sont regroupées dans le **Tableau B-6**.

	Température	Energie de surface (mN/m)	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)
PCL	200°C	29,2	25,9	3,4
PP	200°C	21,5	21,4	0,1
PA12	200°C	26,5	23,5	3,0
NTC	200°C	27,5	17,6	10,2

Tableau B-6 : Energie de surface et ses composantes des constituants des mélanges à 200°C

Ces valeurs nous servent donc à mesurer les tensions interfaciales entre les différents composés. Deux types de moyennes, harmonique (**Équation B-12**) et géométrique (**Équation B-13**), permettent de calculer les tensions.

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \quad \text{Équation B-12}$$

$$\gamma_{1-2} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p} \quad \text{Équation B-13}$$

Dans le cas de faibles écarts de tension de surface entre deux composés, comme c'est le cas pour un mélange de deux polymères, les deux moyennes peuvent être utilisées. Dans le cas où les tensions de surface sont plus importantes, ce qui correspond par exemple au cas de la charge dispersée dans un polymère, le modèle géométrique est plus adapté. Le **Tableau B-7** regroupe les valeurs des tensions interfaciales entre les différents composés calculées avec les deux moyennes.

	Tension interfaciale (mN/m) (Moyenne harmonique)	Tension interfaciale (mN/m) (Moyenne géométrique)
γ_{PP-NTC}	10,4	8,9
$\gamma_{PA12-NTC}$	4,8	2,6
$\gamma_{PCL-NTC}$	5,0	2,7
γ_{PP-PCL}	3,6	2,7
$\gamma_{PA12-PCL}$	0,1	0,1

Tableau B-7 : Tensions interfaciales entre les différents composés

Grâce à ces tensions interfaciales, le calcul de l'indice de mouillabilité (**Equation A-13**) peut être réalisé afin de prédire la localisation des NTC, selon les modalités suivantes :

Si $\omega_{A-B} < -1$: les charges se disperseront dans la phase B.

$-1 < \omega_{A-B} < 1$: les charges se concentreront à l'interface.

$1 < \omega_{A-B}$: les charges se disperseront dans la phase A.

Nos résultats sont regroupés dans le **Tableau B-8** pour les systèmes PP/PCL et PA12/PCL.

	Indice de mouillabilité (Moyenne harmonique)	Indice de mouillabilité (Moyenne géométrique)	Prédiction
ω_{PCL-PP}	1,49	2,29	NTC dans le PCL
$\omega_{PCL-PA12}$	-1,46	-0,78	NTC dans le PA12

Tableau B-8 : Indice de mouillabilité des mélanges et conclusion sur la localisation des NTC

Le calcul de l'indice de mouillabilité tend à confirmer les observations TEM pour la localisation spatiale des NTC. Ainsi dans le système PP-PCL, les analyses TEM ont montré que les NTC étaient principalement localisés dans le PCL, ce qui confirme le calcul de l'indice de mouillabilité avec $\omega_{PCL-PP} > 1$. Dans le mélange PA12/PCL, les NTC se trouvent dispersés dans les deux phases, d'après les analyses TEM. L'indice de mouillabilité $\omega_{PCL-PA12}$ inférieur à 1 prédit que les NTC se localisent dans le PA12. La mise en œuvre et surtout les conditions initiales de dispersion des charges sont responsables de cette différence de répartition pour ce mélange. En effet, les NTC étant d'abord introduits dans la phase PCL lors d'une première extrusion, les NTC peuvent commencer à migrer vers le PA12 seulement lors du deuxième passage. Il est donc normal de ne retrouver les NTC intégralement dans la phase PA12 comme le prévoit le calcul de l'indice de mouillabilité, qui considère que le mélange des deux polymères avec la charge se fait en une seule étape.

Ceci tend à montrer la conductivité électrique plus élevée du mélange PP/PCL : les nanotubes restent dans une seule phase. Quand le taux de PCL+4%NTC augmente, et que la co-continuité est atteinte, le courant passe à travers la phase PCL chargée, alors que dans le mélange PA12/PCL les nanotubes de carbone sont dispersés dans les deux phases, ce qui diminue leur concentration globale. De ce fait, le nombre de connexions entre les NTC est réduit, ce qui génère une baisse de la conductivité électrique.

III.4- Viscosité des mélanges

La percolation de phase des systèmes biphasiques montrée par les propriétés électriques et par les mesures de continuité de phase par extraction sélective peut être aussi observée sur les propriétés rhéologiques. Pour le système PP/PCL, la **Figure B-44** montre l'évolution du module élastique en fonction des fractions massiques à différentes fréquences à température constante de 200°C. Ces courbes rendent bien compte des changements de comportement induits par l'introduction progressive de PCL chargé dans la matrice PP. On remarque une évolution assez progressive du module élastique, sauf entre 30 % et 40 % en masse de PCL. Ce saut correspond à la percolation mécanique (début de la co-continuité) de la phase conductrice. Par contre, si ce saut est très marqué sur le système PP/PCL, il l'est beaucoup moins sur le mélange PA12/PCL (**Figure B-45**). Comme vu avec les analyses MEB, la co-continuité de la phase PCL est beaucoup plus progressive dans le cas du PA12. D'autre part, la dispersion des NTC dans les deux phases atténue la transition de la structure nodulaire à co-continue.

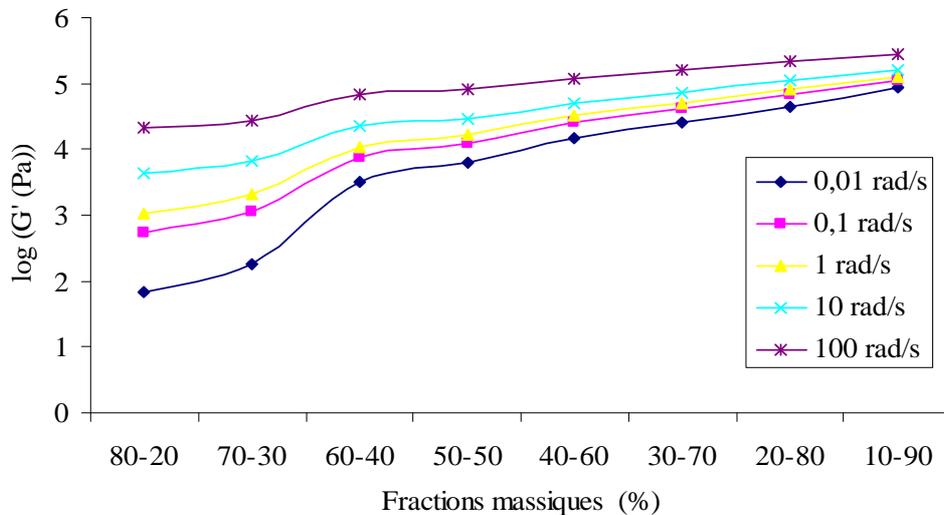


Figure B-44 : Evolution du module élastique du mélange PP/PCL CAPA 6800 en fonction des fractions massiques à différentes fréquences à 200°C

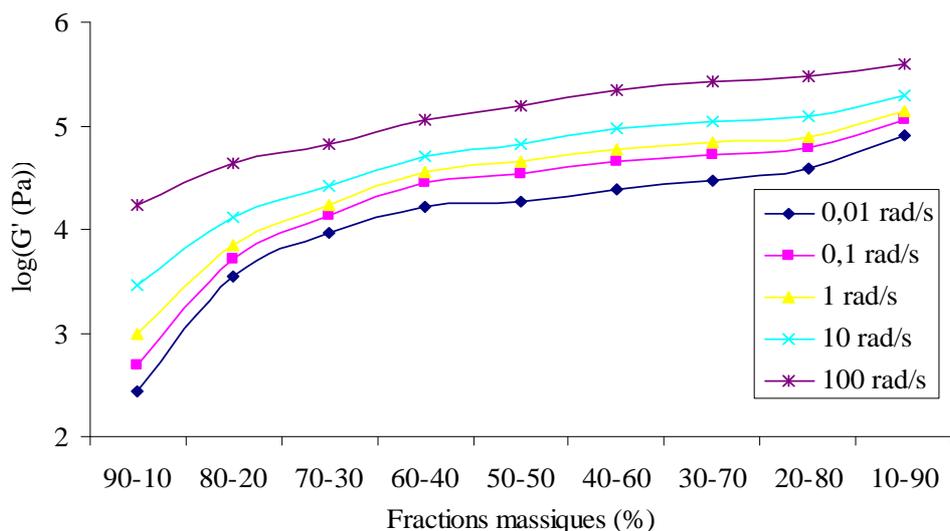


Figure B-45 : Evolution du module élastique du mélange PA12/PCL CAPA 6800 en fonction des fractions massiques à différentes fréquences à 200°C

Les variations de morphologie des mélanges sont donc visibles grâce aux propriétés rhéologiques qui nous permettent elles aussi de réaliser une corrélation avec les propriétés électriques.

III.5- Propriétés thermiques des mélanges

III.5.1- Dégradation thermique par analyse thermogravimétrique

L'ATG nous permet d'étudier la dégradation thermique des mélanges biphasiques chargés à différentes fractions massiques. La **Figure B-46** montre l'évolution des températures de dégradation thermique (5 % de perte de masse) en fonction des fractions massiques sur le mélange PP/PCL CAPA 6800 chargé à 4 % de NTC et non chargé.

Sur le monofilament, on peut constater une augmentation croissante de la résistance thermique avec l'augmentation du pourcentage de la phase PCL chargée ou non. Le PP a une température de dégradation thermique aux alentours de 265°C, alors que celle du PCL vierge se situe à 307°C et celle du PCL chargé à 4 % de NTC vers 325°C. Donc l'ajout de PCL chargé ou non chargé a un effet bénéfique sur la stabilité thermique du PP seul.

D'autre part, on peut constater que même si la présence du PCL dans le PP augmente sa résistance à la dégradation, les NTC ont aussi un effet bénéfique sur le mélange de par leur présence dans le PCL, comme on avait pu le constater dans le système monophasique PCL + NTC.

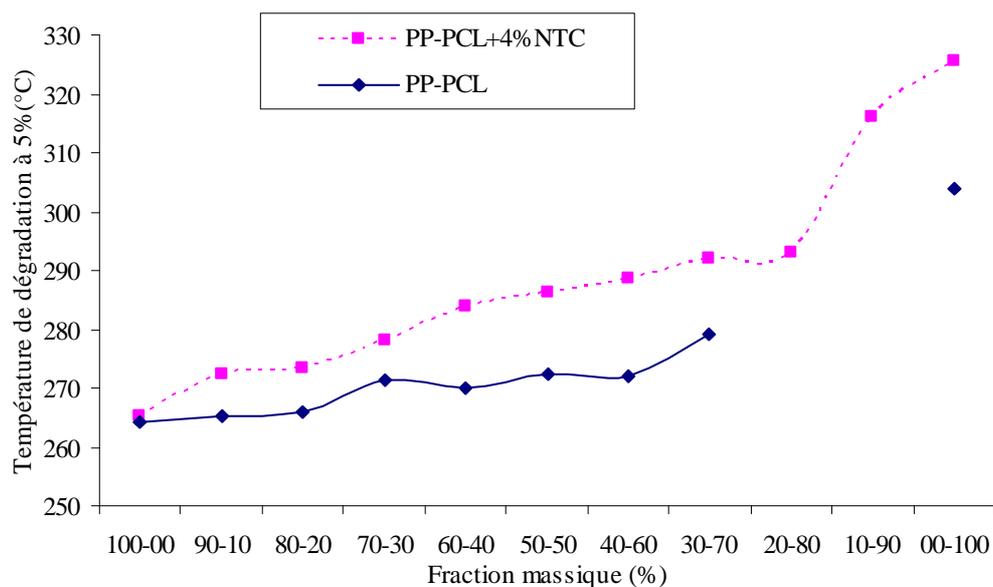


Figure B-46 : Evolution des températures de dégradation thermique sous air en fonction des fractions massiques sur le mélange PP/PCL CAPA 6800 chargé à 4 % de NTC et non chargé

Les mélanges PP/PCL sans NTC en proportion 20/80 et 10/90 n'ont pas pu être réalisés à cause de la difficulté d'extrusion du système à ces fractions massiques. En effet, la différence de température de fusion entre le PP et le PCL est très importante, ce qui engendre des difficultés pour refroidir la phase PCL en sortie d'extrudeuse, d'autant plus quand elle est majoritaire et donc un récupération difficile du jonc.

Pour le mélange PA12/PCL+6%NTC, nous n'observons pas le même comportement. En effet, ici l'ajout de PCL tend à diminuer la stabilité thermique du PA12, car celui-ci possède une température de dégradation de 410°C sous air et celle-ci décroît avec l'ajout du PCL chargé qui lui se dégrade beaucoup plus tôt, à 325°C.

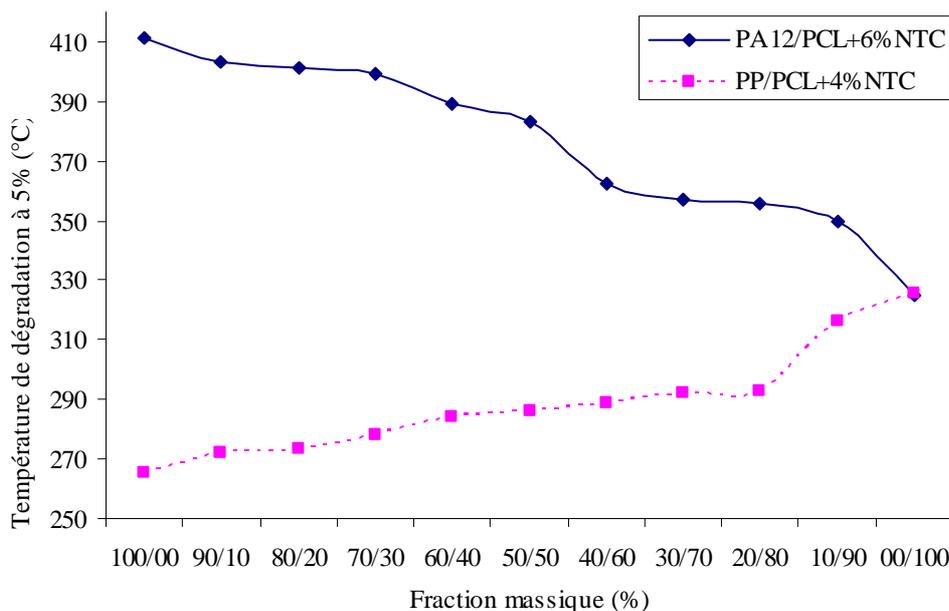


Figure B-47 : Evolution des températures de dégradation thermique sous air en fonction des fractions massiques pour le mélange PA12/PCL et PP/PCL avec le PCL CAPA 6800

III.5.2- Transitions thermiques par DSC

L'influence des NTC et de la composition peut être analysée par l'étude des transitions thermiques. Les expériences réalisées sous azote nous donnent tout d'abord les températures de fusion et de cristallisation du PCL CAPA 6800 dans le mélange PP/PCL. La **Figure B-48** montre l'évolution de ces températures en fonction des fractions massiques sans et avec 4 % de NTC. Le fait le plus remarquable est l'augmentation de la température de cristallisation avec l'ajout de NTC. En effet, celle-ci augmente d'environ 15°C quelles que soient les fractions massiques. Mais comme on a pu le voir dans la partie précédente lors de l'étude du PCL seul avec NTC, ces derniers jouent le rôle d'agent nucléant en favorisant la cristallisation et donc augmente la température de cristallisation. Par contre, cette dernière n'évolue pas avec les différentes fractions massiques.

De même, les NTC et l'évolution des fractions massiques ne modifient pas significativement la température de fusion du PCL.

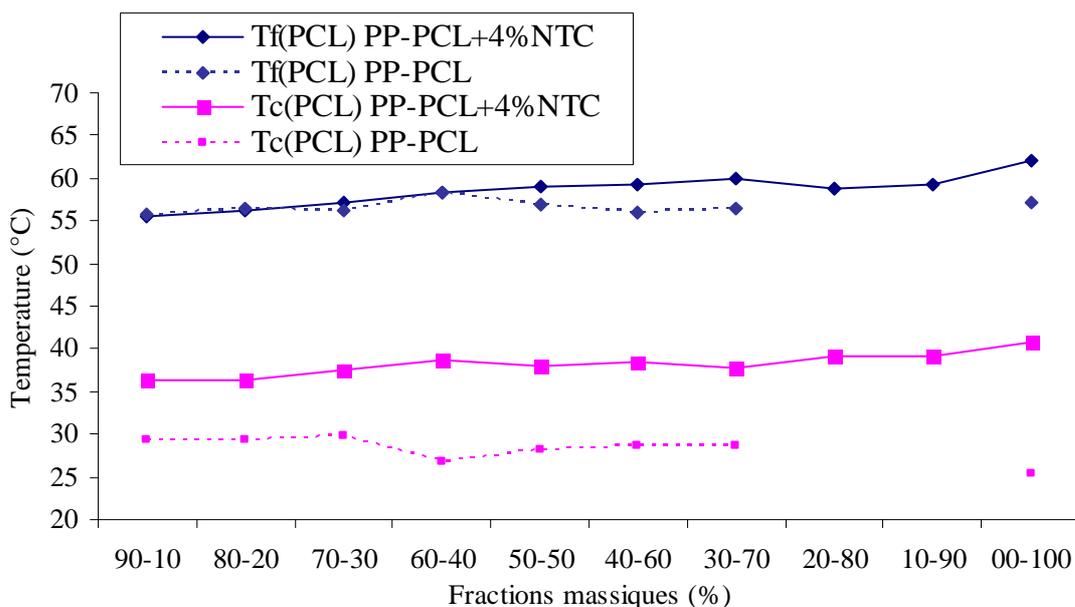


Figure B-48 : Températures de fusion (Tf) et de cristallisation (Tc) du PCL CAPA 6400

Toujours dans le même mélange PP/PCL, la **Figure B-49** illustre l'évolution des températures de cristallisation et de fusion du PP en fonction des fractions massiques. Nous ne pouvons observer aucune modification de la température de fusion que ce soit avec l'ajout des NTC ou avec l'augmentation de la fraction massique de la phase chargée.

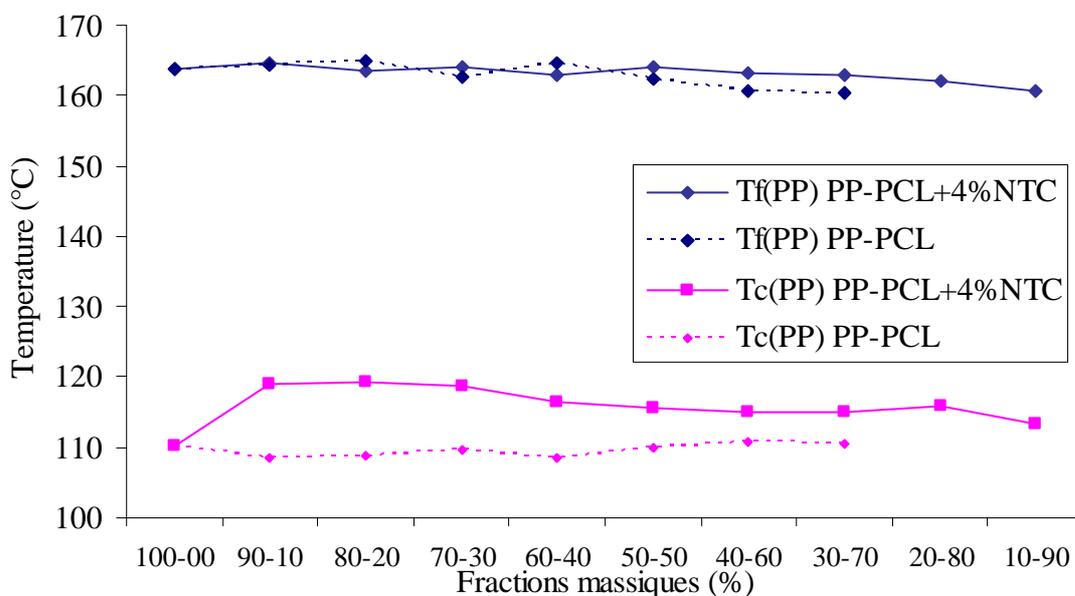


Figure B-49 : Températures de fusion (Tf) et de cristallisation (Tc) du PP dans les mélanges

Concernant les températures de cristallisation, une augmentation d'une dizaine de degrés est constatée lors de l'ajout de PCL chargé, alors que le PCL vierge n'a aucune influence sur le

mélange, même en faisant varier les fractions massiques. L'augmentation de la température de cristallisation du PP peut être due à une légère migration des NTC dans le PP. En effet, même si les analyses TEM montrent que les NTC semblent rester principalement dans la phase PCL, on peut penser qu'une quantité infime peut migrer dans la matrice PP ou se mettre à l'interface en jouant le rôle d'agents nucléants, entraînant une augmentation de la cristallinité, et donc de la température de cristallisation.

Dans le mélange PA12/PCL, les températures de fusion et de cristallisation du PCL ont le même comportement que dans le mélange PP/PCL. Mais ce sont les transitions du PA12 qui sont les plus affectées par la présence des NTC dans le PCL. La **Figure B-50** représente l'allure des courbes DSC lors de la deuxième montée en température pour le PA12 vierge, le PA12/PCL 70/30 et le PA12/PCL + 6 % NTC 70/30.

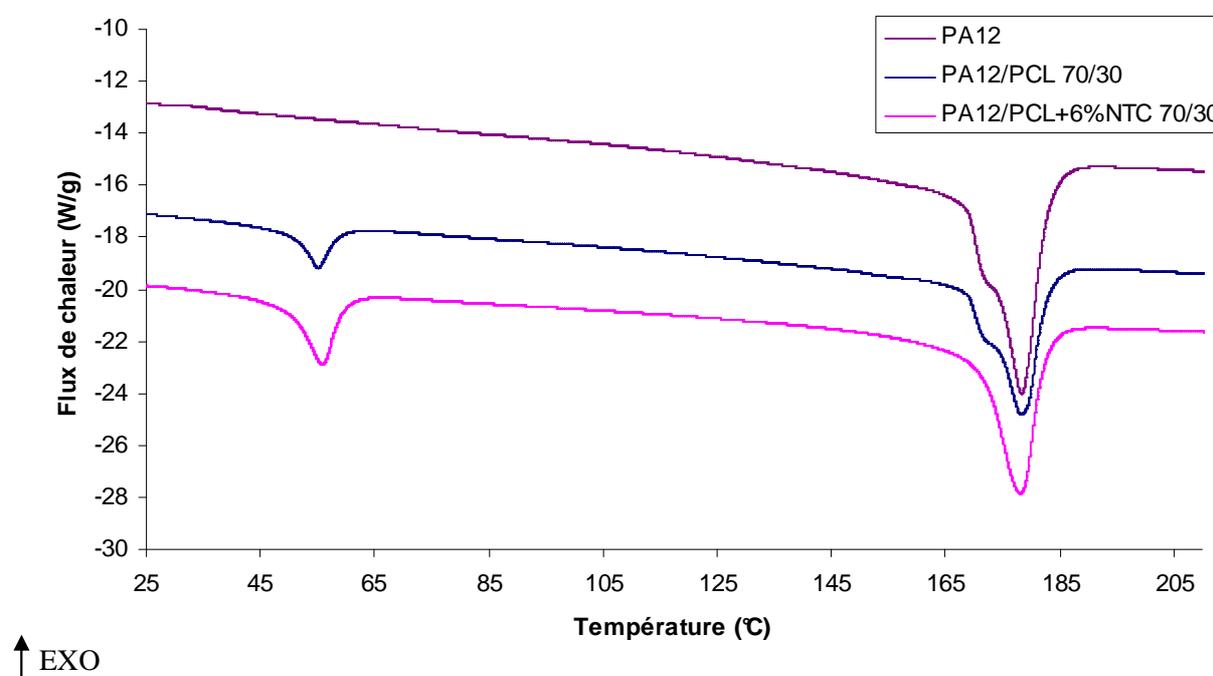


Figure B-50 : Balayage en chauffe à 10°C/min des différents mélanges : PA12, PA12/PCL 70/30, PA12/PCL + 6 % NTC 70/30

Ce sont les pics de fusion du PA12 qui montrent un comportement intéressant. En effet, le PA12 seul possède un épaulement à plus faible température sur son pic de fusion. Il est caractéristique du matériau vierge [18]. Dans le mélange PA12/PCL sans NTC on retrouve ce même épaulement, mais dès lors que le mélange est fait avec le PCL chargé, l'épaulement disparaît. Sandler *et al.* [18] ont déjà observé ce phénomène lorsqu'ils ont comparé du PA12 vierge et du PA12 chargé en NTC. Dans ce dernier cas, l'épaulement avait disparu. Ceci signifierait que les NTC migrent du PCL dans la phase PA12 entraînant la disparition de cet

épaulement, ce qui est en bon accord avec les analyses TEM. En revanche, les températures de cristallisation et de fusion ne sont pas significativement affectées par l'ajout de PCL chargé. Mais le taux de cristallinité du PA12 augmente (de 25,3% à 27,6%) avec la présence de PCL chargé, comme le montre la **Figure B-51**, et ceci pour les mêmes raisons de migration des NTC du PCL vers le PA12.

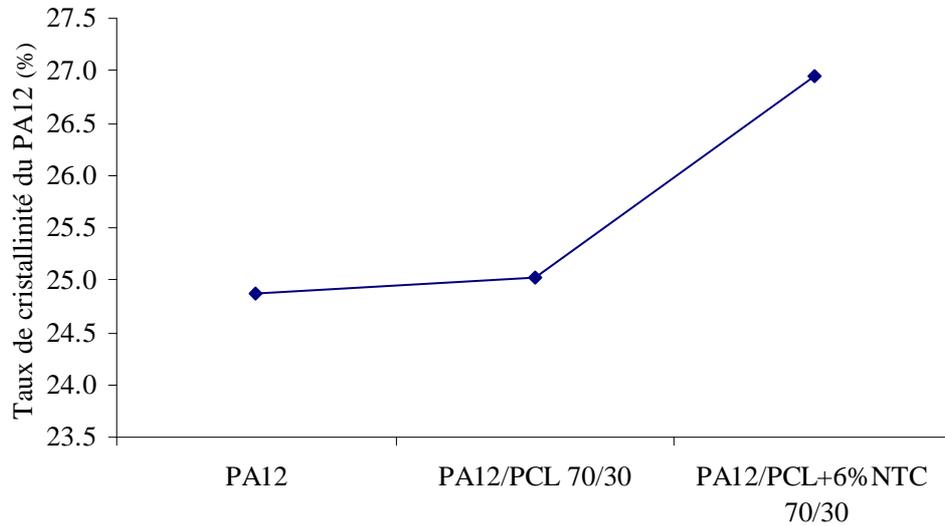


Figure B-51 : Taux de cristallinité du PA12 vierge, et dans le mélange PA12/PCL en proportion 70/30, et dans le mélange PA12/PCL + 6 % NTC en proportion 70/30

IV- Conclusion

Ce chapitre avait pour objet l'étude des systèmes biphasiques dont l'une des phases est chargée en NTC, sous forme de monofilaments en vue du passage aux multifilaments.

En premier lieu, l'influence des NTC dans le nanocomposite monophasique (PCL) a montré qu'une faible quantité de NTC (1,5 %) permet d'obtenir une bonne conductivité électrique. Mais cet ajout de NTC influe sur les propriétés rhéologiques du système en augmentant la viscosité du mélange. Or ceci pose une difficulté par rapport au passage aux multifilaments, l'étape de filage en voie fondue nécessitant une fluidité du mélange bien précise.

En deuxième lieu, comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, l'utilisation de systèmes biphasiques est nécessaire pour l'application finale afin de conserver la résistance mécanique du fil lors de l'élévation en température. Ces CPC biphasiques offrent la possibilité de diminuer la quantité de charge dans le mélange, mais aussi d'ajuster les propriétés électriques en modifiant les proportions relatives des phases. Les différentes mises en relation entre propriétés électriques, morphologiques et rhéologiques permettent de déterminer une composition précise pour le type d'application finale. La conductivité électrique est fortement influencée par la morphologie d'un mélange de polymères immiscibles ainsi que par la polarité des deux phases (pour la localisation des NTC). La corrélation entre la conductivité électrique et la continuité de la phase chargée montre qu'une structure co-continue favorise la conduction. L'étude des tensions interfaciales semble de plus fournir une explication démontrant la différence de morphologie entre les deux mélanges PP/PCL et PA12/PCL.

Parmi les systèmes étudiés dans le cadre de cette thèse, le PP/PCL semble être un bon candidat. En effet, la tension interfaciale élevée entre les deux polymères permet d'atteindre une co-continuité rapidement. D'autre part, la faible polarité du PP réduit les chances de migration des NTC du PCL vers la phase PP. La conductivité électrique est acceptable dès 1,2 % de NTC dans le mélange. Par contre, le système PA12/ PCL, n'est pas approprié pour la détection recherchée. La migration des NTC dans les deux phases implique qu'il faut introduire une grande quantité de NTC pour obtenir une bonne conductivité électrique. Même si dans le cas du PP/PCL l'adhésion entre les phases n'est pas optimale, ce qui rend délicate la mise en œuvre au moment de l'étirage, nous n'étudierons que ce système dans la suite du

manuscrit. Ainsi, seuls les mélanges PP/PCL sont appropriés à la morphologie du CPC souhaité. En effet, pour obtenir un fil de PA12/PCL conducteur, la quantité de NTC à mettre en œuvre est trop importante et elle augmente de façon considérable la viscosité globale du mélange ce qui rend son filage délicat sans l'ajout de plastifiant. Quant aux deux types de PCL étudiés à ce stade du projet, aucun des deux n'est privilégié. Ce sera seulement lors du passage de l'étape de filage (**Chapitre C**) que nous pourrons voir l'influence de la masse molaire sur le système biphasique.

Comme nous avons constaté la diminution de la conductivité électrique en fonction du diamètre du monofilament, toute la difficulté de l'étape suivante (le filage-étirage), consistera à maintenir la percolation des NTC ainsi que la co-continuité de phases dans le multifilament. Ceci fera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie :

- [1] <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>, consulté le 10-03-2010.
- [2] <http://www.dolphinsutures.com/poliglecaprone-sutures.html>, consulté le 10-03-2010.
- [3] C. Campagne. *Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les non-tissés liés par voie Chimique*. Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2001.
- [4] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere. *Capillarité : interfaces mobiles, in : Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin, p.11-37, 2002.
- [5] M. Fowkes, *Attractive Forces at Interfaces*, Industrial and engineering chemistry, p.40-52, 1964.
- [6] F. Leroux. *Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique - Applications à l'industrie textile*. Thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2007.
- [7] M. Castro, J. Lu, S. Bruzard, B. Kumar, J.F. Feller. *Carbon nanotubes/poly(ϵ -caprolactone) composite vapour sensors*. Carbon, 2009, Vol.47., p.1930-1942.
- [8] M.O. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. *Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*. European Polymer Journal, 2007, Vol.43, p.949-958.
- [9] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H.D. Wagner. *Distribution and alignment of CNT and nanofibrils in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2002, Vol.62, p.1105-1112.
- [10] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Aligb, S. Dudkinb, D. Lellinger. *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. Polymer, 2004, Vol.45, p.8863-8870.
- [11] O. Valentino, M. Sarno, N. G. Rainone, M. R. Nobile, P. Ciambelli, H.C. Neitzert, G. P. Simon. *Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/ CNT composites*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, Vol.40, I.7, p.2440-2445.
- [12] S.H. Lee, M.W. Kim, S.H. Kim, J.R. Youn, *European Polymer Journal*, 2008, Vol.44, p.1620-1630.
- [13] A.Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H.Hauge, R.E. Smalley. *Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite*. Polymer, 2003, Vol.44, p.2373-2377.

- [14] K. Chrissafis, G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, A. Vassiliou, D.N. Bikiaris. *Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2007, Vol.67, p.2165-2174.
- [15] C. Aubry. *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Décembre 2009.
- [16] S. Asai, K. Sakata, M. Sumita, K. Miyasaka. *Effect of interfacial free energy on the heterogeneous distribution of oxidized carbon black in polymer blends*, Polymer, 1992, Vol.24, p.415-420.
- [17] Barber AH, Cohen SR, Wagner HR. Physical Review Letters 2004, 92(18): 186103-1 – 186103-4.
- [18] J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, W.J. Blau, K. Schulte, A.H. Windle, M.S.P. Shaffer. *A comparative study of melt spun polyamide 12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibre*. Polymer, 2004, Vol. 45, p.2001-2015.

Chapitre C :

Filage des Composites Polymères Conducteurs

I-	Méthodes expérimentales	135
I.1-	Mise en œuvre des mélanges.....	135
I.1.1-	Machine de filage en voie fondue	135
I.1.2-	Rôle de l'ensimage	137
I.2-	Matériaux utilisés	138
I.2.1-	Filabilité des mélanges	138
I.2.2-	Récapitulatif des mélanges filés	145
I.3-	Caractérisation des multifilaments	147
I.3.1-	Mesure de la conductivité électrique.....	147
I.3.2-	Mesure de la co-continuité par extraction sélective de phase	147
I.3.3-	Etude du comportement mécanique des multifilaments	148
I.3.4-	Analyses thermiques	150
II-	Propriétés des multifilaments.....	151
II.1-	Propriétés électriques	151
II.1.1-	Influence des fractions massiques	151
II.1.2-	Influence de l'étirage.....	152
II.2-	Propriétés morphologiques.....	155
II.2.1-	Mesure de co-continuité par extraction sélective de phase	155
II.2.2-	Observation de la co-continuité sur le multifilament par analyses MEB...	157
II.3-	Propriétés mécaniques	158
II.3.1-	Titre moyen des multifilaments.....	159
II.3.2-	Contrainte à rupture.....	161
II.3.3-	Module d'Young	164
II.3.4-	Allongement à rupture.....	165
II.4-	Propriétés thermiques	167
II.4.1-	Analyses des transitions thermiques par DSC.....	167
II.4.2-	Analyse de la stabilité thermique par ATG	170
III-	Conclusion.....	172

C- Filage des Composites Polymères Conducteurs

Préambule

Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, les CPC biphasiques sont des mélanges dont la morphologie conditionne les propriétés finales du système. La difficulté de la mise en œuvre de multifilaments biphasiques chargés consiste à trouver un bon compromis entre la filabilité du système et ses propriétés électriques et de détection.

Ce chapitre se divise en deux parties. La première décrit la mise en œuvre utilisée pour la réalisation des multifilaments PP/PCL chargés ou non, et présente la filabilité des mélanges et les techniques de caractérisation. La seconde partie traite des différentes propriétés (électriques, morphologiques, mécaniques et thermiques) des multifilaments obtenus.

I- Méthodes expérimentales

I.1- Mise en œuvre des mélanges

Une fois les granulés préparés selon la méthode d'extrusion décrite au **Chapitre B**, on tente de filer les différents mélanges selon le principe de filage en voie fondue traité dans le **Chapitre A**.

I.1.1- Machine de filage en voie fondue

La mise en œuvre par filage-étirage est réalisée à l'aide d'un pilote de laboratoire Spinboy I de Busschaert Engineering (Figure C-1). Elle consiste à faire fondre le polymère par extrusion monovis, puis à le faire passer à travers une filière et à collecter le multifilament produit après l'avoir étiré. Cet étirage est réalisé au moyen de deux rouleaux ayant des vitesses de rotations différentes.



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 des différentes formulations 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 avec un rapport 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 (T1 à T5 au niveau de la vis et T6 au niveau des filières). Le polymère fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume de la chambre est de 7 cm³. La vitesse de rotation de la pompe est fixée à 28,5 tr/min assurant par là même un débit constant de 98 cm³/min.

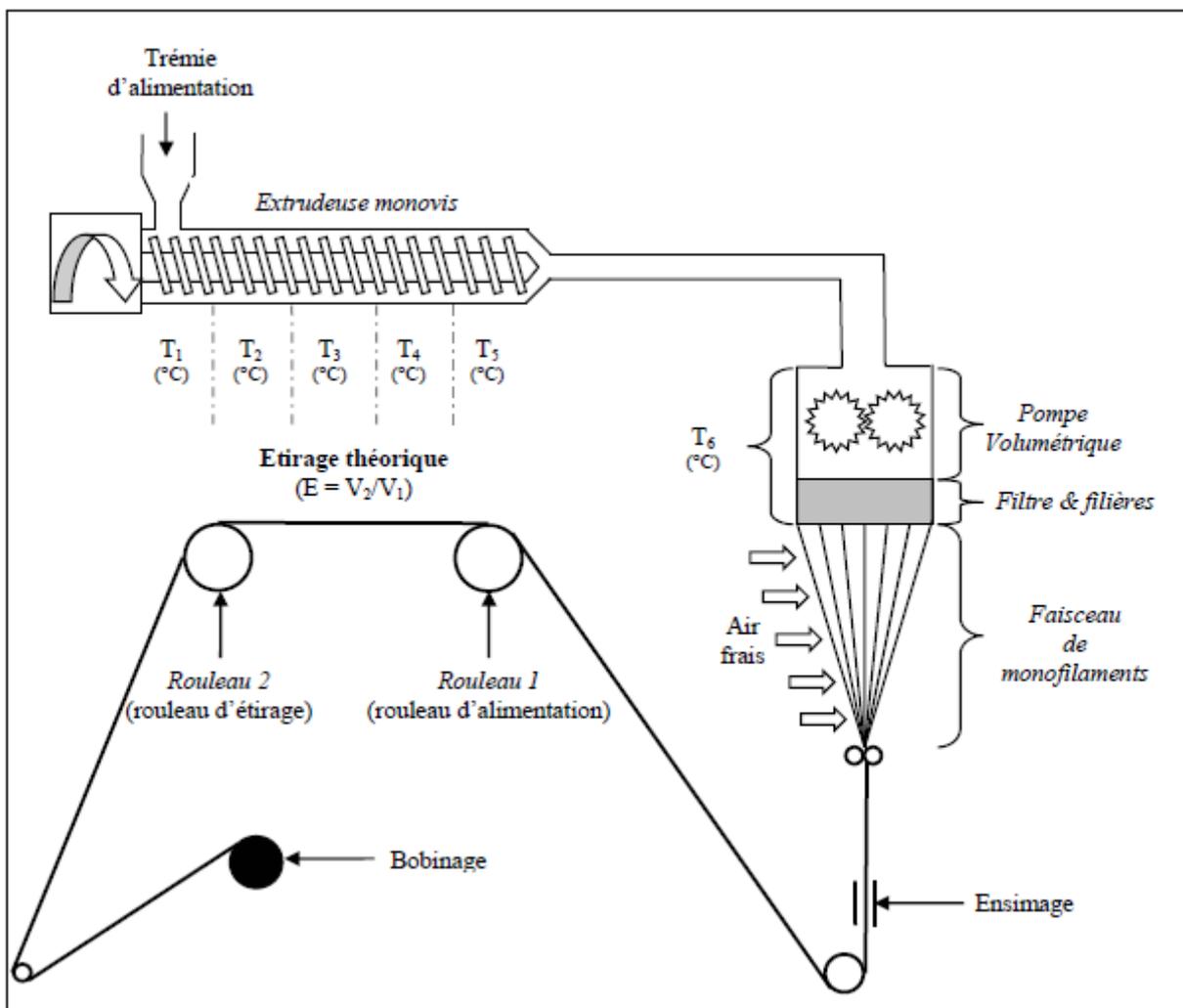


Figure C-2 : Principe de fonctionnement du pilote de filage en voie fondue Spinboy I

Le polymère passe ensuite au travers de deux filières constituées chacune de 40 canaux de même diamètre (1,2 mm) afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus (cf. **Figure**

C-3). Ces faisceaux sont ensuite rassemblés en un fil multifilamentaire qui est refroidi par circulation d'air (cf. **Figure C-2**). Ce multifilament composé de 80 brins est alors enduit d'un ensimage de formulation précise dont le rôle sera décrit au paragraphe suivant.

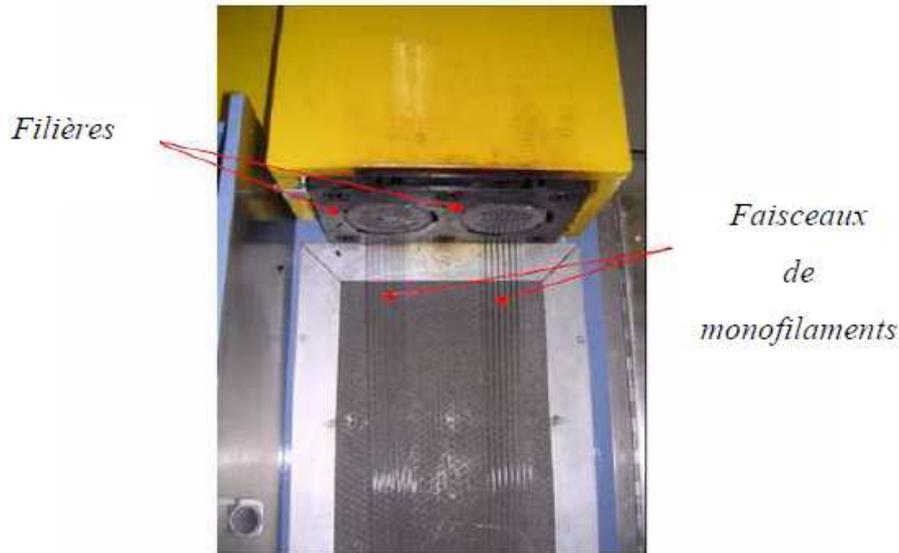


Figure C-3 : Formation des 2 x 40 filaments

Un étirage du multifilament ainsi produit est appliqué entre deux rouleaux chauffés. Le taux d'étirage, noté E (V_2/V_1), varie selon la différence de vitesse entre les rouleaux 1 (alimentation) et 2 (étirage) sachant que $V_2 > V_1$. Cet étirage permet d'orienter les macromolécules et d'optimiser entre autres les propriétés mécaniques des filaments. Pour finir, le multifilament est bobiné sur un support cylindrique.

I.1.2- Rôle de l'ensimage

L'ensimage déposé sur les filaments après leur refroidissement assure une triple fonction : antistaticité, lubrification et cohésion inter-filamentaire. En effet, ce composé huileux dissipe les charges électriques créées lors des frottements, mais aussi lubrifie les fibres pour diminuer les frottements occasionnés lors des passages sur les rouleaux (fibre/métal) et par leur propre contact (fibre/fibre). Il améliore enfin la cohésion entre les monofilaments, ce qui augmente la qualité du bobinage.

La formulation chimique de ces ensimages est une émulsion huile/eau composée d'un lubrifiant, d'un agent antistatique, d'un agent de cohésion, de tensioactifs, et de divers additifs. La composition des ensimages commerciaux est très difficile à obtenir, mais ce sont généralement des huiles possédant des groupements ester et résistant à haute température. Les tensioactifs sont

des composés comprenant des groupements hydrophiles et hydrophobes, tandis que les agents antistatiques sont des éléments conducteurs comme des sels métalliques. Des additifs comme des agents antioxydants, antibactériens, 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.

Chaque ensimage est adapté à la nature chimique 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 sous peine de modifier ses propriétés finales. Son rôle doit donc se limiter à des actions de surface. L'ensimage utilisé lors de notre étude a été fourni par l'un des partenaires du projet INTELTEX, la société EURODYE-CTC sous la référence Crosanol I-PP11 déjà dilué à 30 %, destiné originellement à la transformation du PP. La composition chimique n'a pas pu être révélée pour des raisons stratégiques commerciales.

I.2- Matériaux utilisés

D'après l'étude menée au **Chapitre B**, seul le mélange PP/PCL, utilisant les matières premières décrites précédemment a été filé. Mais l'étape de filage est très délicate et demande un réglage très précis de nombreux paramètres. Pour cela, des études préliminaires concernant la fluidité, le type de mise en œuvre et la compatibilisation sont nécessaires.

I.2.1- Filabilité des mélanges

a) Conditions de filage des mélanges

Les conditions de filage du mélange PP/PCL (avec ou sans NTC) ont été étudiées et ajustées afin de garantir la filabilité du mélange. Ces conditions sont résumées dans le **Tableau C-1**. Elles ont été ajustées après les premiers tests de fluidité.

	Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2	
	T ₁	T ₂	T ₃	T ₄	T ₅	T ₆	Tr ₁ (°C)	Vr ₁ (m/min)	Tr ₂ (°C)	Vr ₂ (m/min)
PP/PCL	180	190	200	210	220	230	55	80	55	85

Tableau C-1 : Conditions de filage des mélanges

Les températures de l'extrudeuse seront constantes tout au long de l'étude ainsi que les températures des rouleaux qui ne peuvent pas être supérieures à 55°C, à cause de la faible

température de fusion (58°C) du PCL. Mais les vitesses des rouleaux, notamment celle du rouleau 2 (d'étirage) sera augmentée afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur les propriétés mécaniques et électriques des multifilaments. La vitesse du rouleau 1 (d'alimentation) sera maintenue constante. D'autre part, le mélange PP/PCL a été filé avec différentes fractions massiques mais toujours dans les mêmes conditions.

Avant toute opération de filage ou de caractérisation, le PCL (chargé ou non) subit une étape de séchage à 50°C pendant 12 heures afin d'éviter une éventuelle hydrolyse du polymère. Le PP n'est quant à lui pas sensible à l'humidité.

b) Indice de fluidité (MFI) avant filage

L'étude de l'indice de fluidité des polymères à la température de filage (T_6 de l'extrudeuse monovis de la **Figure C-2**) permet de prédire l'écoulement du mélange lors de sa transformation. Les essais sont réalisés de la même manière que celle décrite dans le **Chapitre B**. Une valeur optimale de MFI pour la filabilité du polymère se situe entre 25 et 30 g/10 min à la température de transformation. Le mélange PP/PCL est étudié avec les deux types de PCL, tous deux chargés à 4 % de NTC, en différentes fractions massiques. La **Figure C-4** représente l'indice de fluidité à la température de sortie de filage (230°C) du PP/PCL. Les granulés utilisés pour le MFI sont les mêmes que ceux utilisés dans le **Chapitre B** et sont obtenus après deux extrusions (une première pour obtenir le PCL chargé, et une deuxième pour le mélange biphasique PP/PCL chargé en bonne proportion).

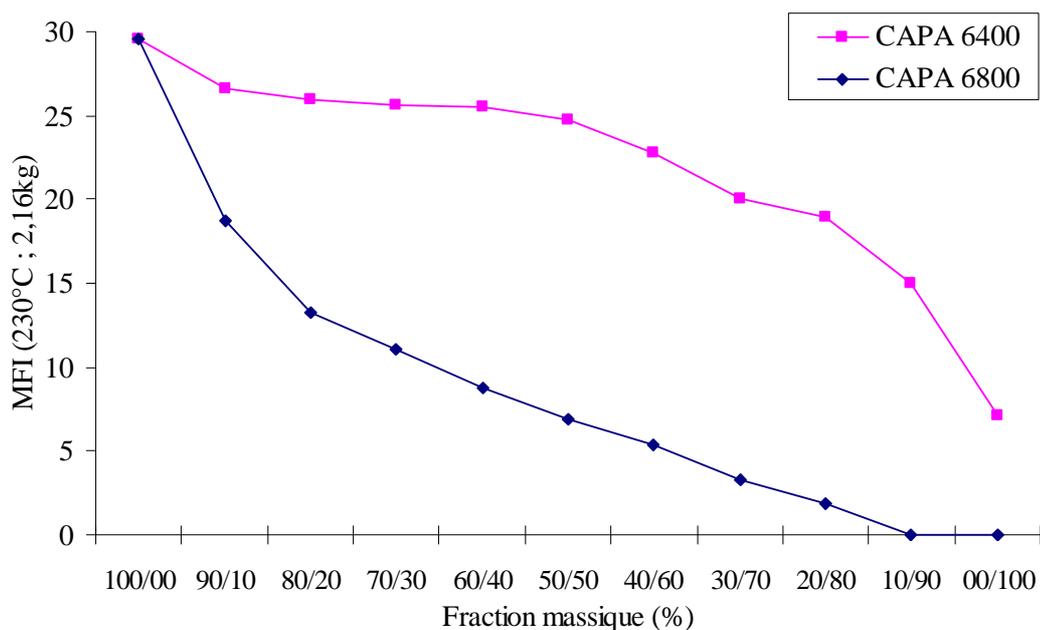


Figure C-4 : Indice de fluidité des systèmes biphasiques PP/PCL + 4 % CNT à 230°C sous 2,16 kg. Comparaison de deux grades de PCL

On peut constater qu'avec les deux types de PCL, on observe le même comportement lorsque le taux de phase chargée augmente. En effet, lorsqu'on charge avec des NTC du PCL de masse molaire quelconque, la viscosité de cette phase est plus importante que celle du PP vierge. Ceci entraîne alors la diminution de la fluidité du mélange biphasique, et ce de manière croissante avec la fraction massique de PCL chargé.

Par ailleurs, même si les fluidités décroissent pour les deux mélanges composés des deux types de PCL, la diminution est beaucoup plus importante pour le mélange avec la grande masse molaire (le PCL CAPA 6800). Dès l'ajout de 10 % de PCL chargé, le MFI est en dessous de 20 g/10 min. Il est alors délicat d'obtenir des multifilaments de ces mélanges et les tentatives de filage ont montré que l'élasticité en sortie de filière est trop faible ce qui a conduit à de nombreuses casses de filaments. A l'opposé, les mélanges biphasiques réalisés avec le PCL CAPA 6400 montrent une fluidité adaptée au filage du mélange jusqu'à des proportions 50/50, puisque le MFI se maintient autour des 25g/10min. Il chute plus nettement ensuite. D'autre part, la comparaison de la résistance électrique des deux systèmes biphasiques corrélée avec les mesures de la co-continuité (**Tableau C-2**), nous montre une perte de la co-continuité avec le CAPA 6800 beaucoup plus précoce qu'avec le CAPA 6400.

Multifilament PP/PCL + 4 % NTC 60/40 E=1,06	PCL CAPA 6800	PCL CAPA 6400
Résistance (kΩ)	1.10 ⁹	7.10 ⁷
Co-continuité (%)	37 %	46 %

Tableau C-2 : Résistance électrique et co-continuité des multifilaments PP/PCLCAPA 6800 et PP/PCL CAPA 6400 chargés à 4 % de NTC en proportion 60/40

Ceci est aussi prévisible si l'on utilise l'équation de prédiction de la co-continuité introduit par Paul et Barlow [1]. D'après leur relation (**Equation A-3**), le point d'inversion de phase est atteint lorsque le rapport des viscosités est égal au rapport des fractions volumiques. Or, le rapport des viscosités entre le PP et le CAPA 6800 est bien supérieur à celui du PP et du

CAPA 6400 $\left(\frac{MFI_{PP}}{MFI_{CAPA6800}} > \frac{MFI_{PP}}{MFI_{CAPA6400}} \right)$, ce qui permet d'obtenir une co-continuité plus

rapidement avec ce dernier.

De par une mise en œuvre délicate ne permettant pas des proportions massiques supérieures à 60/40 et une conductivité électrique plus faible sur multifilament, l'étude n'utilisera pas le PCL CAPA 6800. Dans la suite du manuscrit, seul le PCL CAPA 6400 (plus faible masse molaire) sera utilisé pour les essais. **Il ne sera donc plus spécifié PCL CAPA 6400, mais seulement PCL.**

Afin d'étudier l'influence de l'ajout des NTC dans le PP/PCL, nous avons filé le PP/PCL dans différentes fractions massiques sans NTC. La **Figure C-5** montre l'indice de fluidité des mélanges sans NTC et celui avec 4 % de NTC à 200°C. Les mesures ont été réalisées à 200°C et non à 230°C, car à cette dernière la fluidité des mélanges sans NTC était trop importante et d'autre part, les mesures ont été réalisées jusqu'à l'introduction maximale de 50% de PCL. On s'aperçoit que le mélange est beaucoup plus fluide sans NTC. En effet, comme nous l'avons vu au **Chapitre B**, les NTC augmentent la viscosité du PCL et donc du mélange final. Mais cette faible fluidité du mélange sans nanotubes ne pose pas de problème à l'étape de passage aux multifilaments car elle est compensée par une bonne élasticité, qui permet une bonne filabilité globale du système.

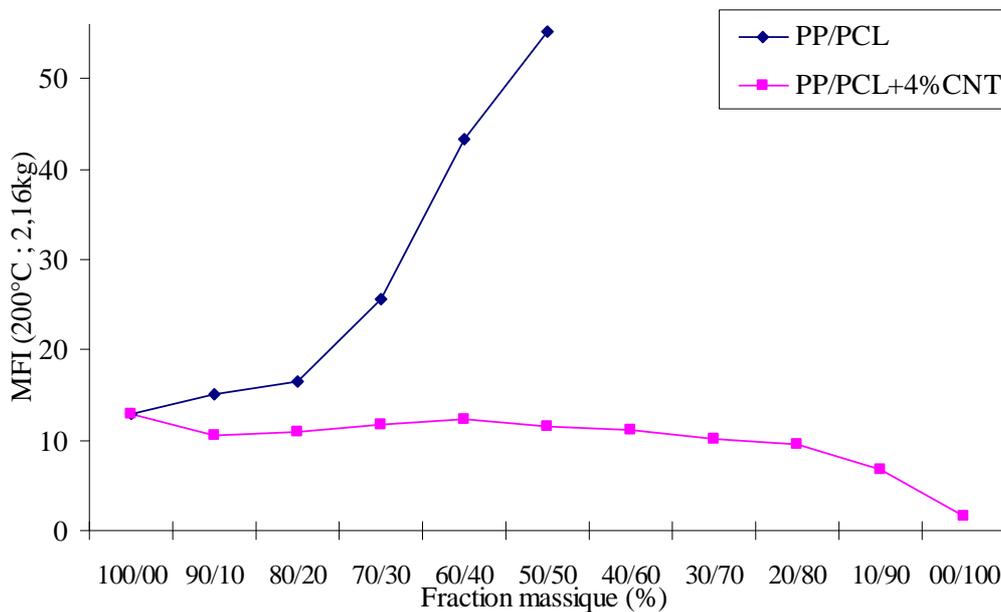


Figure C-5 : Influence des NTC sur l'indice de fluidité des systèmes biphasiques PP/PCL chargé et non chargé à 200°C sous 2,16 kg

c) Méthode de préparation des multifilaments

Afin de réaliser les multifilaments en voie fondue deux méthodes de mise en œuvre sont possibles. Elles sont récapitulées dans le **Tableau C-3** ci-dessous. La première étape est commune aux deux types de mise en œuvre, elle consiste à charger le PCL à 4 % de NTC grâce à l'extrudeuse bi-vis (étape décrite dans le **Chapitre B**). Puis dans la mise en œuvre de type 1, les granulés de PCL chargé sont directement introduits dans le pilote de filage avec le PP dans les proportions souhaitées. Au contraire, dans le type 2, le PCL chargé est ré-extrudé une deuxième fois dans l'extrudeuse bi-vis avec le PP, et c'est seulement une fois le mélange prêt dans les proportions finales, qu'il est introduit dans la machine de filage.

La mise en œuvre de type 1 entraîne un cisaillement beaucoup plus faible que le type 2 car celle-ci nécessite une extrusion supplémentaire du mélange biphasique. Or comme nous l'avons vu au **Chapitre A**, le cisaillement augmente les phénomènes de rupture de gouttes [2] qui tendent à s'opposer à la co-continuité recherchée ici pour améliorer la conductivité électrique. Le **Tableau C-4** montre la différence de résistance électrique sur le même mélange mis en œuvre selon le type 1 et le type 2. La différence est très importante ($> 10^3 \Omega$), montrant que la mise en œuvre joue énormément sur la morphologie. Il est donc préférable de réduire le nombre d'extrusions.

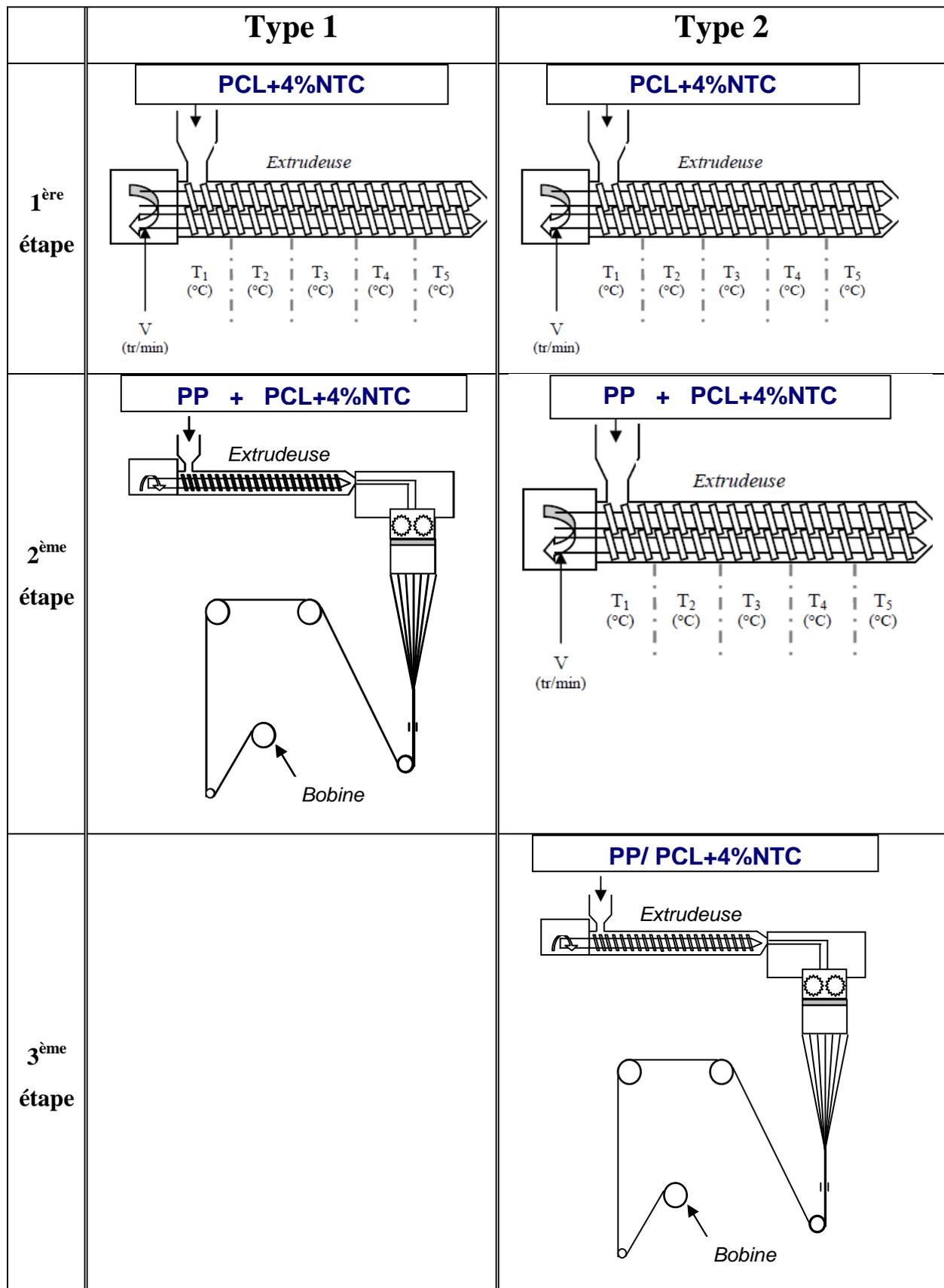


Tableau C-3 : Mise en œuvre des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC

Multifilament PP/PCL + 4 % NTC 50/50 E=1,06	Type 1	Type 2
Résistance (kΩ)	2.10 ⁴	3.10 ⁵

Tableau C-4 : Influence de la mise en œuvre sur la résistance électrique

Afin de maximiser les probabilités d’obtenir la co-continuité de phase, tous nos multifilaments seront réalisés suivant le **type 1**, en obtenant le système biphasique directement dans la machine de filage.

d) Essais de compatibilisation

D’après l’étude bibliographique du **Chapitre A**, la compatibilisation des systèmes biphasiques semble une bonne méthode pour améliorer la cohésion entre les phases. L’agent compatibilisant utilisé pour les essais PP/PCL + 4 % NTC compatibilisés est un polypropylène greffé anhydride maléique (cf.**Figure C-6**) de chez Eastman : l’Epolène G-3003.

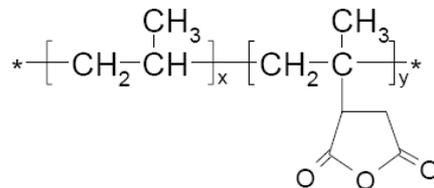


Figure C-6 : Formule semi-développée du polypropylène greffé anhydride maléique (PPgMA)

La compatibilisation est rendue possible car les chaînes de polypropylène greffées avec l’anhydride maléique peuvent réagir avec les extrémités du PCL de façon à former un copolymère dibloc directement à l’interface [3]. Des essais de filage de mélanges compatibilisés dans les conditions prédéfinies précédemment sont réalisés en proportion 55-5-40 (PP-PPgMA-PCL). Une légère amélioration du filage a été notée, mais la modification de la conductivité électrique (**Tableau C-5**) montre une modification de la morphologie ou de la localisation des NTC. En effet, une diminution de la résistance électrique peut nous faire penser à une migration plus importante des NTC à l’interface de par la polarité du PPgMA. Mais aucune analyse microscopique n’a pu être réalisée afin de vérifier cette hypothèse.

Multifilament PP/PCL + 4 % NTC 60/40 E=1,06	Non compatibilisé	Compatibilisé
Résistance (kΩ)	7.10^7	4.10^6

Tableau C-5 : Comparaison des résistances du multifilament PP/PCL + 4 % NTC non compatibilisé et compatibilisé avec 5 % de PPgMA

Une étude plus poussée pourrait être menée sur cet ajout de compatibilisant, mais étant donnée l'étude réalisée sur monofilament sans agent compatibilisant, il semblait plus judicieux de ne pas continuer dans cette voie afin d'obtenir des résultats comparatifs. La réalisation de multifilaments avec compatibilisant, bien que digne d'intérêt, a donc été abandonnée.

I.2.2- Récapitulatif des mélanges filés

Un tableau récapitulatif (**Tableau C-6**) des mélanges filés est donc nécessaire avant de commencer toute caractérisation. Les mélanges filés sans nanotubes serviront de référence par rapport au mélange chargé et permettront de conclure sur l'influence de l'introduction de NTC dans le mélange. D'autre part, l'influence de la vitesse des rouleaux, et donc de l'étirage, sera observée sur le mélange biphasique comme nous l'avons déjà fait sur le système monophasique (PCL+NTC) en sortie d'extrudeuse. Chacun des différents mélanges a été étiré jusqu'à la casse des premiers monofilaments. Cette augmentation d'étirage est réalisée en laissant la vitesse du rouleau d'alimentation constante (80 m/min) et en augmentant progressivement la vitesse du rouleau d'étirage (de 85 m/min à 550 m/min pour le PP vierge).

PP/PCL						
<i>Etirage</i>	100/00	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
<i>1,06</i>	X	X	X	-	-	-
<i>1,25</i>	X	X	X			
<i>1,88</i>	X	X	X			
<i>2,50</i>	X	X	X			
<i>3,13</i>	X	X	X			
<i>3,75</i>	X	X	X			
<i>4,38</i>	X	X	X			
<i>5,00</i>	X	X				
<i>5,63</i>	X	X				
<i>6,25</i>	X					
<i>6,88</i>	X					

PP/PCL + 4 % NTC						
	100/00	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
<i>1,06</i>	X	X	X	X	X	X
<i>1,25</i>	X	X	X	X	X	
<i>1,88</i>	X	X	X	X	X	
<i>2,50</i>	X	X	X	X		
<i>3,13</i>	X	X	X			
<i>3,75</i>	X	X	X			
<i>4,38</i>	X	X	X			
<i>5,00</i>	X	X				
<i>5,63</i>	X	X				
<i>6,25</i>	X	X				
<i>6,88</i>	X					

Tableau C-6 : Ensemble des mélanges filés PP/PCL avec et sans NTC

Pour le mélange chargé, les proportions massiques filées s'arrêtent à 50/50. En effet, du fait de la forte viscosité du PCL chargé, il est délicat d'obtenir un multifilament de bonne qualité quand le PCL devient la phase majoritaire. Et d'autre part, pour le PP/PCL non chargé, la forte fluidité du mélange limite le filage à des proportions de 80/20.

I.3- Caractérisation des multifilaments

I.3.1- Mesure de la conductivité électrique

Les mesures de conductivité électrique des multifilaments ont été réalisées à partir du protocole décrit dans le **Chapitre B** 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 multifilamentaire (**Figure C-7**). 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 tr/m.

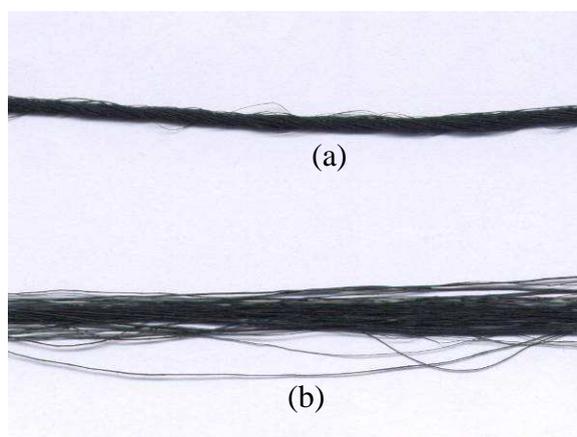


Figure C-7 : Multifilament avec torsion (a), et multifilament sans torsion (b)

Par ailleurs, toutes les valeurs ne sont pas exprimées en conductivité électrique (S/m), mais sont données en résistance ($k\Omega$) ramenée sur 1 cm et non sur 5 cm (mesures réalisées sur cette longueur). En effet, du fait de la mesure effectuée sur un multifilament composé de 80 monofilaments, il est difficile de définir la section exacte.

I.3.2- Mesure de la co-continuité par extraction sélective de phase

L'extraction sélective de phase permet d'obtenir une bonne approximation de la co-continuité des multifilaments biphasiques. Tout comme pour le monofilament, le PCL est dissout par de l'acide acétique et l'évaluation de la continuité est réalisée suivant la même méthode que celle décrite dans le **Chapitre B**.

I.3.3- Étude du comportement mécanique des multifilaments

Avant de déterminer les propriétés mécaniques de nos multifilaments, nous avons déterminé le diamètre moyen des filaments unitaires pour chaque mélange. Pour y parvenir, nous avons réalisé une coupe transversale des fils multifilamentaires. 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-8**. 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 d'au minimum 50 filaments est déterminé au niveau de chaque coupe pour obtenir une valeur moyenne représentative de chaque échantillon (notée par la suite D).

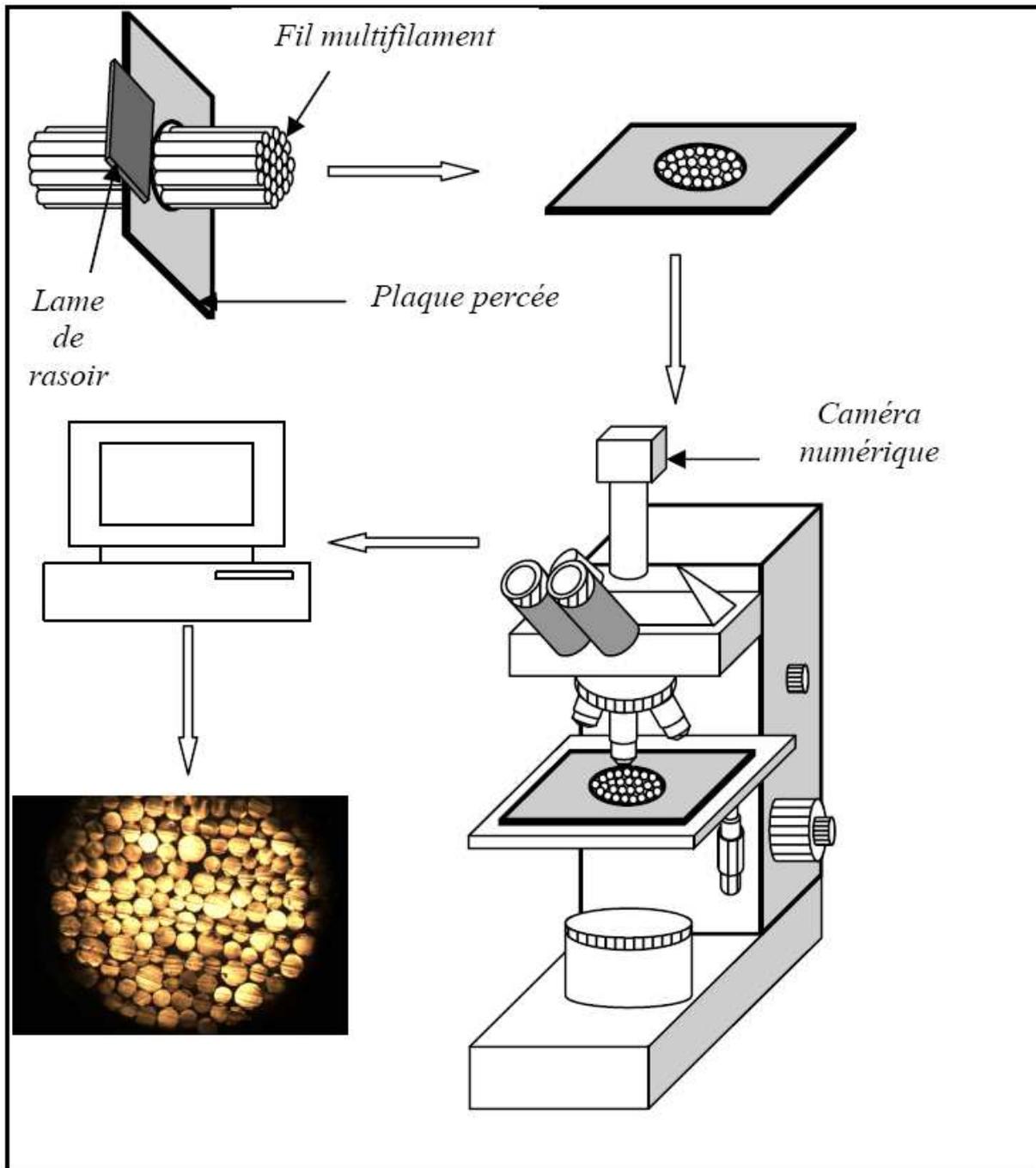


Figure C-8 : Montage expérimental pour la détermination du diamètre moyen des filaments par microscopie optique

Les mesures des propriétés mécaniques ont été réalisées sur des multifilaments retordus, comme décrit pour les mesures de conductivité électrique. Pour ce faire, nous avons utilisé un banc de traction classique MTS 2/M constitué d'une traverse mobile associée à un capteur de force de 1 kN, et de mors de type « cors de chasse ». 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 mors a été fixée à 250 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 250 mm/min. Tous les

résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur dix tests durant lesquels a été mesurée la force F (N) en fonction de l'allongement ΔL (mm). Nous avons alors transformé les courbes (force F – allongement ΔL) fournies par la machine en courbes (contrainte σ – allongement relatif ϵ) en nous rapportant à la section initiale S_0 et à la longueur de référence L_0 du multifilament avant essai. Cette section est calculée grâce à l'**Équation C-1**, et le diamètre est déduit directement du titre en tex (g/km) préalablement déterminé par pesée.

$$S_0(mm^2) = \frac{\pi \times D^2}{4} \quad \text{Équation C-1}$$

Ainsi, nous avons déterminé les caractéristiques des filaments suivantes:

- Module d'Young
- Contrainte à la rupture
- Allongement à la rupture.

I.3.4- Analyses thermiques

a) Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

L'étude des transitions thermiques des multifilaments de PP/PCL s'effectue dans les mêmes conditions que celles décrites dans le **Chapitre B**. Cependant, dans le cas des multifilaments, la masse de l'échantillon est plutôt de l'ordre de 5 mg et non de 10mg comme pour le monofilament, le volume occupé par ces derniers dans la capsule de mesure étant plus conséquent. Les transitions thermiques sont analysées à partir des premiers cycles afin d'observer l'influence de l'étirage sur les propriétés thermiques des filaments.

b) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Tout comme la DSC, l'analyse thermogravimétrique (ATG) s'effectue dans les mêmes conditions que pour le monofilament au **Chapitre B**. La masse de l'échantillon est d'environ 5 mg sur la nacelle. L'analyse sous air de la dégradation thermique est évaluée, mais aussi la dégradation sous azote afin d'évaluer le taux réel de NTC dans notre multifilament.

II- Propriétés des multifilaments

II.1- Propriétés électriques

Dans cette partie nous étudierons les comportements électriques du PP/PCL chargé à 4 % de NTC sous forme de multifilament, en comparaison avec le monofilament étudié dans le **Chapitre B**, ainsi que l'influence des différentes fractions massiques et de l'étirage.

II.1.1- Influence des fractions massiques

Tout d'abord, nous avons analysé le comportement électrique des multifilaments en fonction des différentes fractions massiques. L'étirage des multifilaments est fixé à $E = 1,06$ (Rouleau 1 : 80 m/min, Rouleau 2 : 85 m/min) et seules les fractions massiques varient de 90/10 à 50/50. La **Figure C-9** illustre la résistance électrique en fonction des fractions massiques. On peut donc observer une diminution de la résistance lorsque le taux de PCL chargé augmente. Ceci avait déjà été observé sur le monofilament et expliqué par le passage d'une structure non continue (nodulaire) à co-continue. Par contre, la comparaison entre monofilament ($R=1,39$ Ohm) et multifilament ($R=2,1 \cdot 10^4$ Ohm) montre que le facteur de forme est très important. En effet, sur le monofilament (jonc sorti d'extrudeuse) on observait que la co-continuité était atteinte entre 70/30 et 60/40, alors qu'ici sur le multifilament, une conductivité électrique satisfaisante est atteinte seulement aux fractions massiques 50/50. On peut penser que la co-continuité n'est pas encore atteinte à cause du facteur de forme. En effet, la phase conductrice subit un allongement important entraînant des ruptures de gouttes et d'autre part, les NTC sont beaucoup moins en contact du fait de l'alignement des NTC dans le sens de l'étirage [4]. Les analyses d'extraction sélective de phase permettront de voir le passage d'une morphologie à l'autre.

Vis-à-vis de la résistance électrique, le mélange PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 semble le plus adapté à notre application. En effet, parmi les différentes fractions massiques, il est le seul à atteindre une conductivité électrique exploitable.

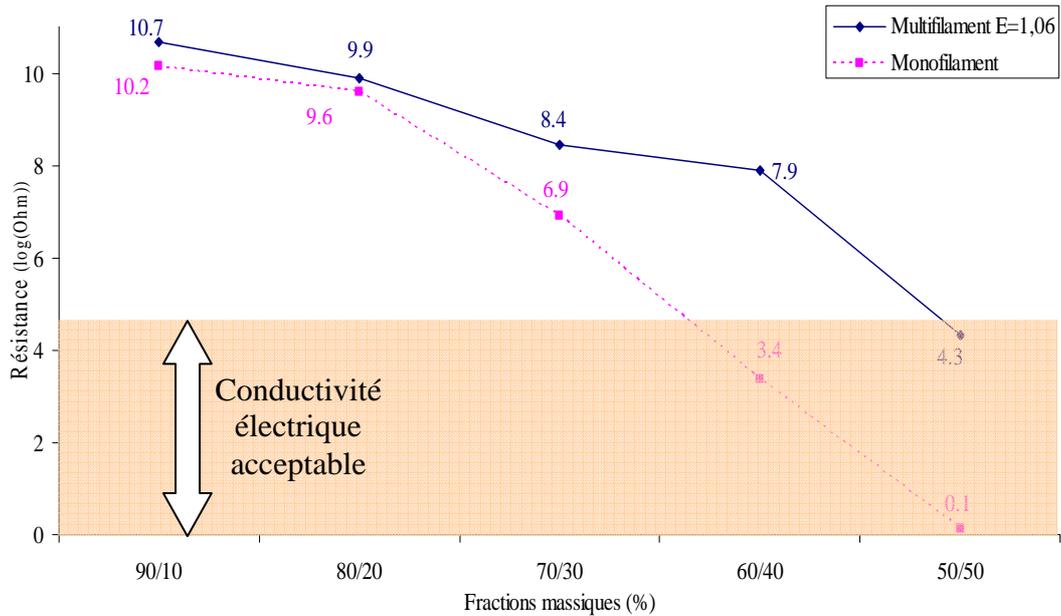


Figure C-9 : Résistance des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC ($E = 1,06$) dans les différentes proportions en comparaison avec les monofilaments issus de l'extrusion

II.1.2- Influence de l'étirage

Dans le **Chapitre B**, l'étude des propriétés électriques des monofilaments étirés en sortie d'extrudeuse a montré l'influence de l'étirage sur la conductivité électrique. En effet, l'application d'un étirage sur les CPC biphasiques favorise l'orientation des nanotubes dans le sens de la fibre et augmente donc la distance inter-nanotubes [5,6]. L'étirage amplifie aussi les phénomènes de rupture de goutte entraînant la diminution de la co-continuité de phase. Il est donc nécessaire dans ce cas, soit d'augmenter la quantité de charges afin de préserver la conductivité des filaments, soit de ne pas appliquer un étirage trop important. Cependant, une teneur trop importante en NTC crée des défauts au sein du polymère et dégrade considérablement les propriétés mécaniques des fibres [7,8], ce qui peut conduire à des casses lors de la mise en œuvre par filage [9]. C'est pourquoi lors de notre étude nous avons choisi de pratiquer un étirage le plus faible possible pour préserver la conductivité électrique (à 10^{-3} S/m au moins) des multifilaments contenant un taux constant de 4 % de NTC dans le PCL. La **Figure C-10** représente l'influence de l'étirage sur la conductivité électrique mesurée sur un unique filament issu d'un multifilament étiré manuellement sous les filières de la machine de filage. Le comportement est identique à celui observé sur le jonc après extrusion et que l'on a décrit ci-dessus. Cette chute de conductivité nous montre donc qu'il existe un diamètre minimum à ne pas atteindre si l'on souhaite conserver des bonnes propriétés électriques. Pour

notre système, nous devons obtenir un diamètre de 130 µm qui est la limite inférieure à ne pas dépasser pour obtenir une conductivité acceptable.

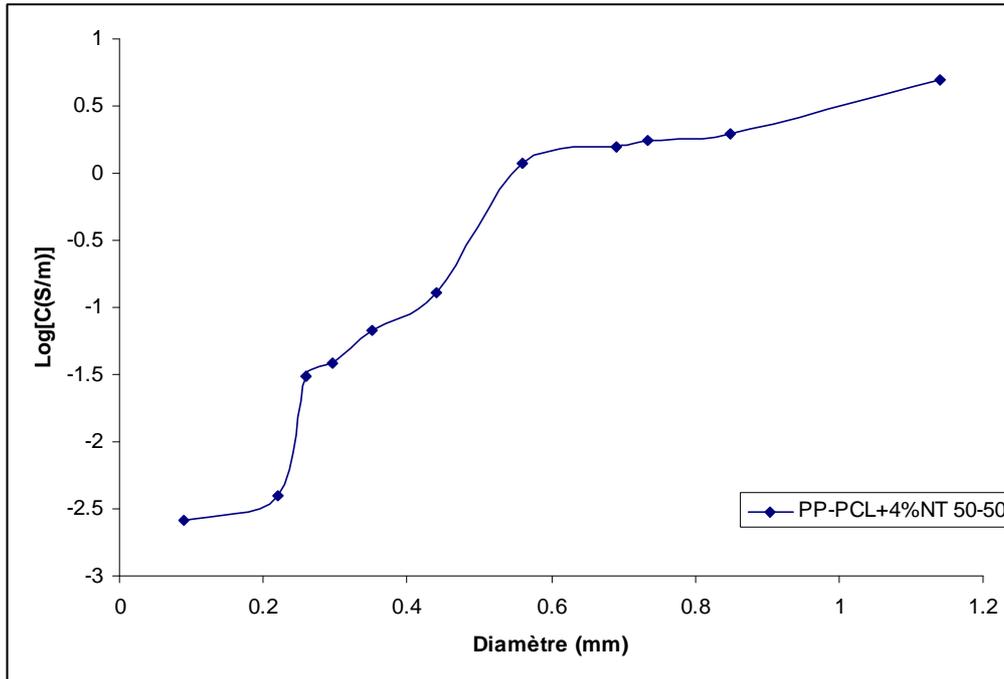


Figure C-10 : Influence de l'étirage sur la conductivité électrique d'un filament issu du multifilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50

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

$$Titre \cong \frac{D_p \times d \times V_p}{V_{r2}} \times 1000 \quad \text{Équation C-2}$$

Avec le Titre en Tex (g/km), D_p : le débit de la pompe volumétrique (cm³/tr), d : la densité du polymère (du mélange), V_p : la vitesse de la pompe volumétrique (tr/min) et V_{r2} : la vitesse du rouleau d'étirage (m/min).

Le débit de la pompe est maintenu constant à 3,5 cm³/tr et la vitesse est fixée à 28,5 tr/min. La variation de la vitesse du rouleau permet de modifier le diamètre de la fibre, et donc son titre. La diminution de la vitesse du rouleau permet d'obtenir des filaments de plus gros diamètre.

La relation reliant le titre des filaments en tex et le diamètre en µm est la suivante :

$$Titre \cong \frac{\pi \times \phi^2 \times d}{4000} \quad \text{Équation C-3}$$

Avec le Titre en tex (g/km), ϕ : le diamètre du filament (µm), d : la densité du mélange.

Grâce à ces deux équations (**Équation C-2** et **Équation C-3**), il est alors possible de déterminer la vitesse du deuxième rouleau (rouleau d'étirage) afin de fixer le diamètre de notre fil. On verra par la suite lors de l'étude des propriétés mécaniques que du fait de la présence de NTC et de la nature biphasique du mélange, la régularité des filaments n'est pas constante.

Par exemple, pour le mélange PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50, une vitesse du rouleau d'étirage de 85 m/min nous donne un diamètre moyen théorique de 140 μm pour chaque filament, sachant qu'il y en a 80, soit un titre pour le multifilament de 1246 tex. Le titre moyen mesuré expérimentalement est alors de 1199 tex, soit légèrement inférieur à la valeur attendue. Il nous est facile d'ajuster les vitesses des rouleaux (dans le cas présent on diminuera la vitesse du rouleau d'étirage) pour obtenir le diamètre souhaité et jouer sur la conductivité électrique du multifilament.

La **Figure C-11** représente les résistances des multifilaments pour les mélanges 70/30 et 60/40 en fonction de l'étirage appliqué grâce à la modification de la vitesse du rouleau d'étirage, tout en maintenant la vitesse du premier rouleau à 80m/min. L'augmentation de la résistance avec l'étirage est peu visible sur ces mélanges. Nous ne présenterons pas les mélanges dans d'autres proportions. En effet, sur les mélanges conducteurs (50/50) nous n'avons pas pu appliquer des étirages importants ($> 1,06$), et les mélanges (80/20, 90/10) sur lesquels l'étirage est élevé ($> 2,5$), la conductivité est faible et peu d'observations sont possibles. La **Figure C-11** représente les différentes valeurs de résistances pour les mélanges 70/30 et 60/40. Une légère augmentation de la résistance est visible avec l'étirage (surtout entre un étirage de 1,06 et 1,25) ce qui est en accord avec les mesures réalisées sur les filaments étirés manuellement à la sortie de la filière de la **Figure C-10**.

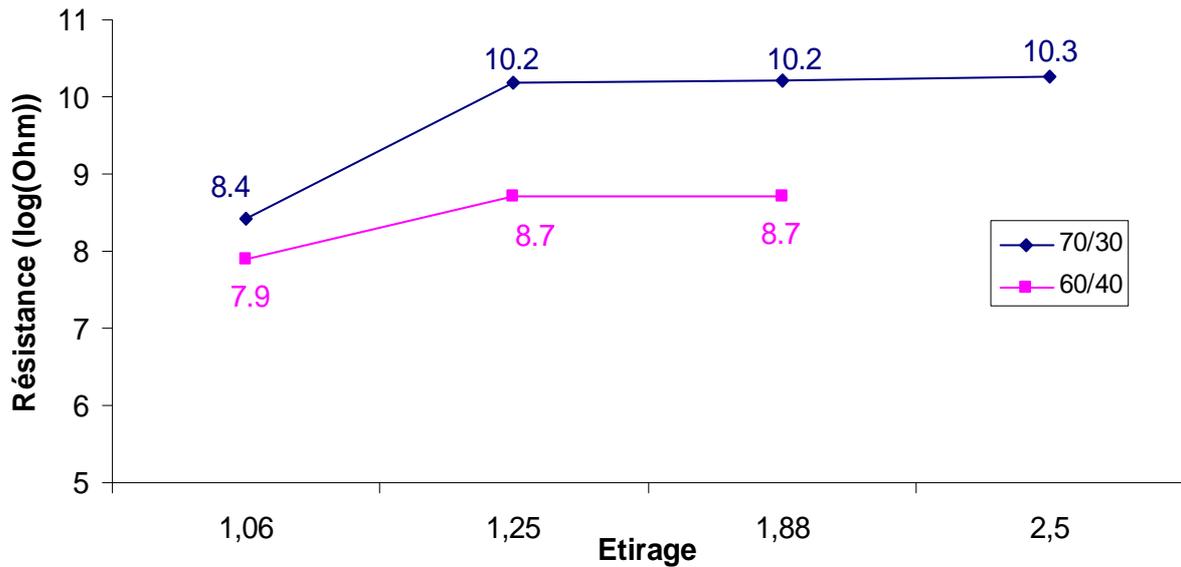


Figure C-11 : Résistance électrique des mélanges PP/PCL + 4 % NTC 70/30 et 60/40 mesurée sur le multifilament en fonction de l'étirage

II.2- Propriétés morphologiques

L'étude des propriétés morphologiques sur le multifilament nous permet de comprendre le comportement électrique de nos fils. L'extraction sélective de phase et les analyses microscopiques nous révèlent la morphologie de la fibre ainsi que la corrélation avec les propriétés électriques.

II.2.1- Mesure de co-continuité par extraction sélective de phase

L'extraction du PCL par l'acide acétique sur le multifilament, et par déduction la continuité de la phase PCL, est comparée à celle du monofilament après extrusion. La **Figure C-12** présente cette continuité de phase en fonction des fractions massiques à étirage constant ($E = 1,06$). Sur le monofilament (**Chapitre B**), la co-continuité était atteinte entre 30 % et 40 % de PCL chargé alors que sur le multifilament la co-continuité est atteinte entre 40 % et 50 % de PCL chargé. L'application d'une nouvelle extrusion des mélanges, ainsi que l'orientation des phases dans le sens de l'étirage jouent un rôle important et décalent donc la co-continuité vers des proportions plus grandes en PCL chargé.

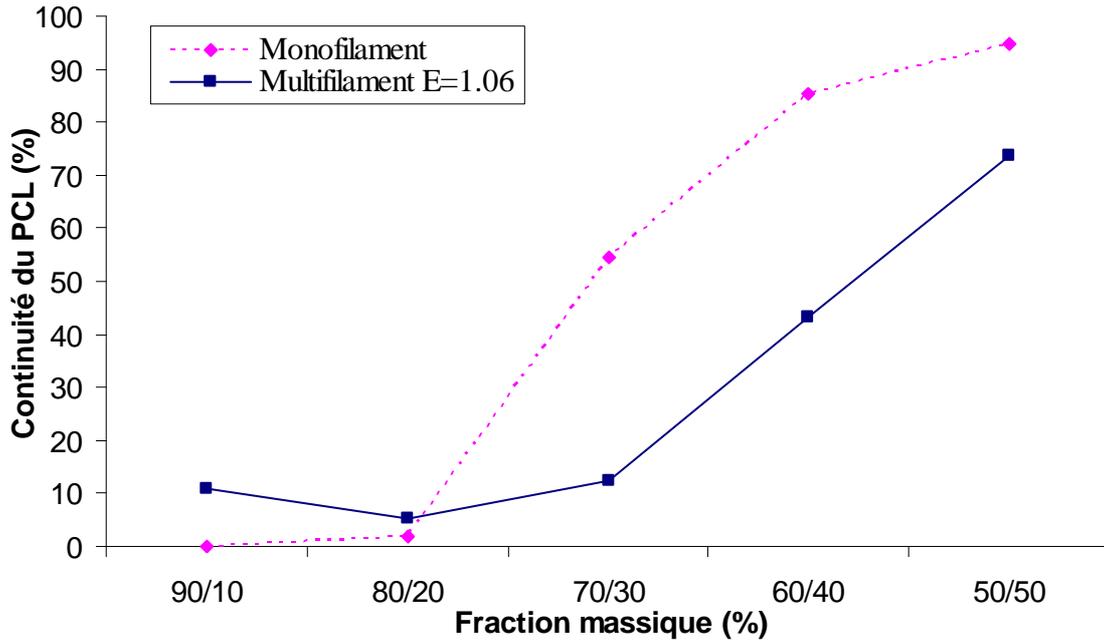


Figure C-12 : Evaluation de la co-continuité du système PP/PCL + 4 % NTC sous forme de multifilaments en comparaison avec les monofilaments

La corrélation avec le comportement électrique est donc directe : l'augmentation de la résistance électrique lors du passage du multi au monofilament, pour une même proportion PP/PCL, est principalement liée à une diminution de la co-continuité du système qui diminue le nombre de chemins de passage du courant.

Par ailleurs, seule l'étude de la continuité en fonction de différents étirages appliqués grâce à l'augmentation de la vitesse du deuxième rouleau pourrait confirmer l'effet de l'étirage et de la diminution de diamètre sur les propriétés électriques. Mais comme pour la mesure de résistance, les systèmes co-continus n'ont pas pu être étirés et inversement, les étirés sont très peu continus. La **Figure C-13** représente la continuité du PCL en fonction de l'étirage pour les systèmes PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 et 70/30. La continuité n'est que faiblement influencée par l'étirage sur ces mélanges, mais la légère diminution observée peut laisser penser que l'étirage entraîne des ruptures de gouttes donc une diminution de la co-continuité. Ceci est bien corrélé avec la légère diminution de la conductivité électrique en fonction de l'étirage vue au chapitre précédent, surtout entre les valeurs d'étirage 1,06 et 1,25.

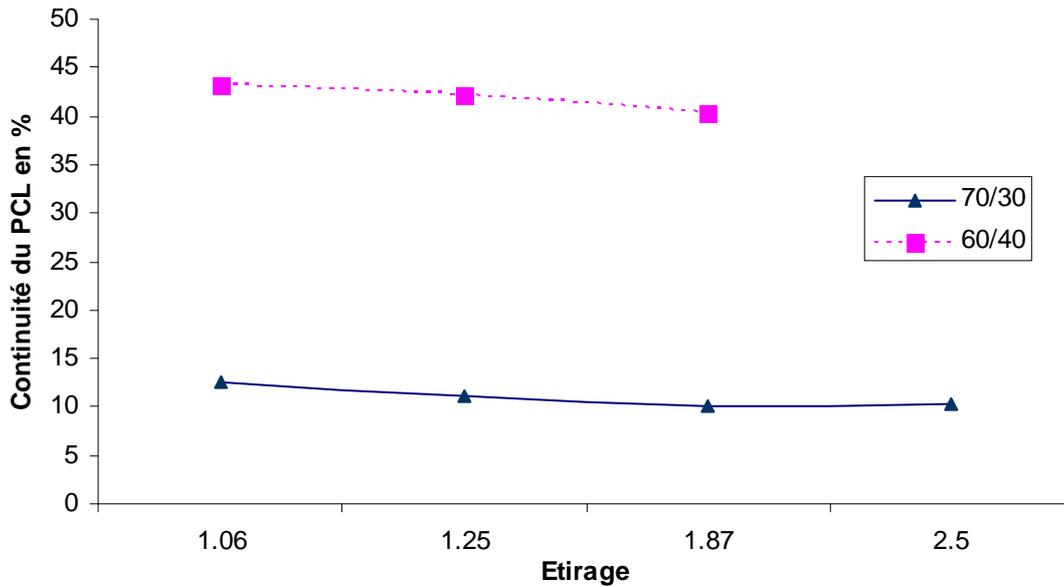


Figure C-13 : Co-continuité des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC 70/30 et 60/40 en fonction de l'étirage appliqué par la vitesse du deuxième rouleau

II.2.2- Observation de la co-continuité sur le multifilament par analyses MEB

Afin d'observer la morphologie des multifilaments biphasiques et pour compléter l'analyse par extraction de phase, l'un des partenaires (Université de Bretagne Sud, Lorient) du projet INTELTEX a réalisé des clichés MEB après extraction de la phase PCL chargée extraite grâce au dichlorométhane. L'analyse (**Figure C-14**) du multifilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 nous révèle bien la co-continuité sur le multifilament. On peut voir apparaître les vides laissés par la phase PCL dissoute qui ont une taille de l'ordre de 5 à 10 μm . Les deux phases sont totalement enchevêtrées et forment bien deux phases continues. Ces observations sont cohérentes avec les résultats d'extraction de phase obtenus précédemment.

Le faible étirage appliqué a permis de ne pas dépercoler les NTC et de garder une co-continuité de phases. Le multifilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 est alors co-continu et autorise le passage du courant.

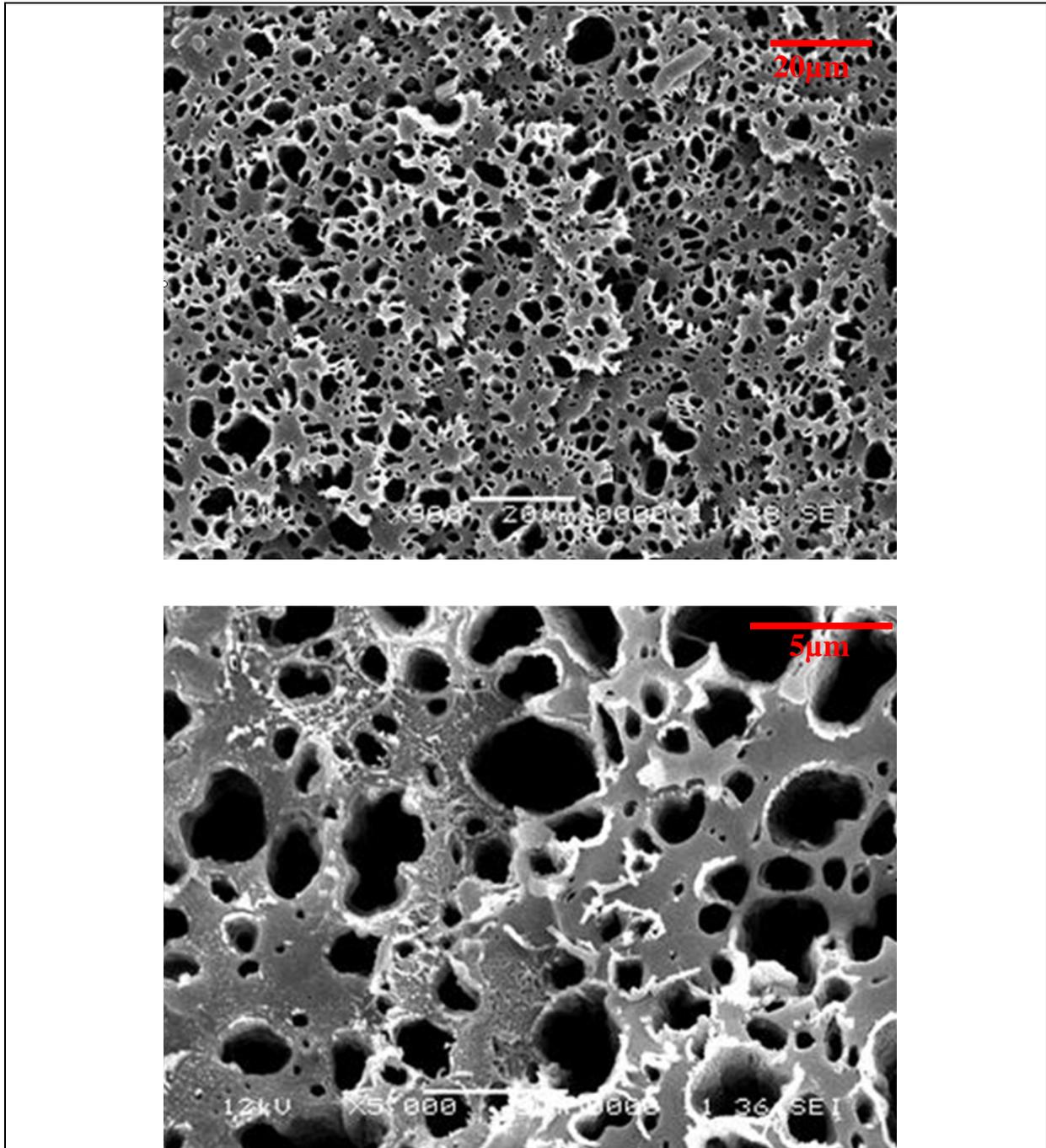


Figure C-14 : Analyses MEB réalisées par UBS (Lorient) du multifilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50, E = 1,06 après extraction de la phase PCL par le dichlorométhane en coupe transversale

II.3- Propriétés mécaniques

Avant d'étudier les propriétés mécaniques, il est nécessaire de s'attarder sur le titre, et en l'occurrence sur le diamètre des multifilaments produits.

II.3.1- Titre moyen des multifilaments

Afin de mesurer le diamètre, nous avons réalisé des coupes transversales que nous avons observées au microscope optique. Etant donné que nos fils chargés sont noirs pour nos observations nous avons dû mélanger nos filaments noirs avec des filaments de PP vierge (blancs). La **Figure C-15** montre la coupe transversale de filaments de PP/PCL chargé issu du fil multifilamentaire. Les diamètres entre les divers filaments varient du simple au double, et il est alors délicat d'évaluer une moyenne correcte, même en multipliant les mesures.

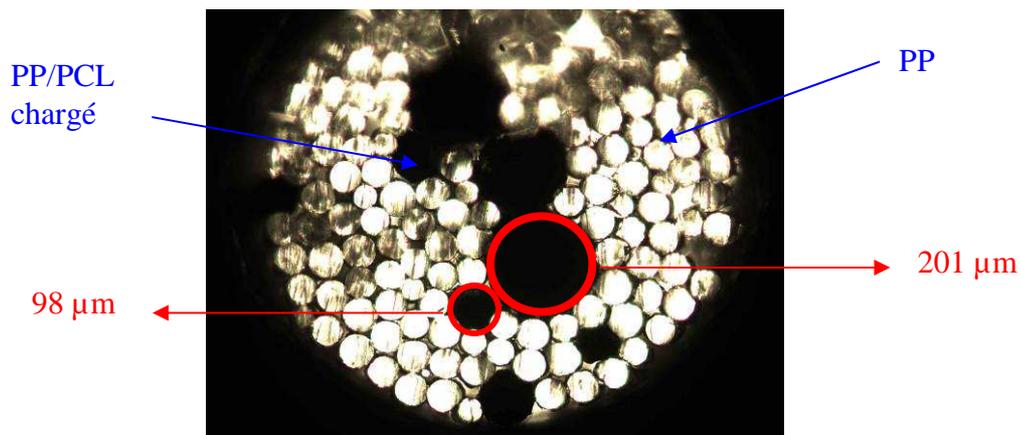


Figure C-15 : Vue transversale au microscope optique de filaments PP/PCL + 4 % NTC issus d'un fil multifilamentaire en proportion 60/40 ($E = 1,06$) au milieu d'un multifilament de PP vierge

Des observations MEB (**Figure C-16**) de vues longitudinales de filaments montrent également qu'en réalité, le diamètre n'est pas constant sur un même monofilament. Ces variations de diamètres peuvent être dues à plusieurs facteurs. Le premier peut être la dispersion peu homogène des NTC qui entraîne des défauts importants au sein du polymère chargé. Un autre facteur potentiel est la faible affinité entre les deux polymères qui peut engendrer des condensations d'une des phases dans certaines zones. Tout ceci est fortement accentué par le faible étirage appliqué qui ne permet pas une bonne orientation des phases et une homogénéisation des diverses dispersions (phases et charges).

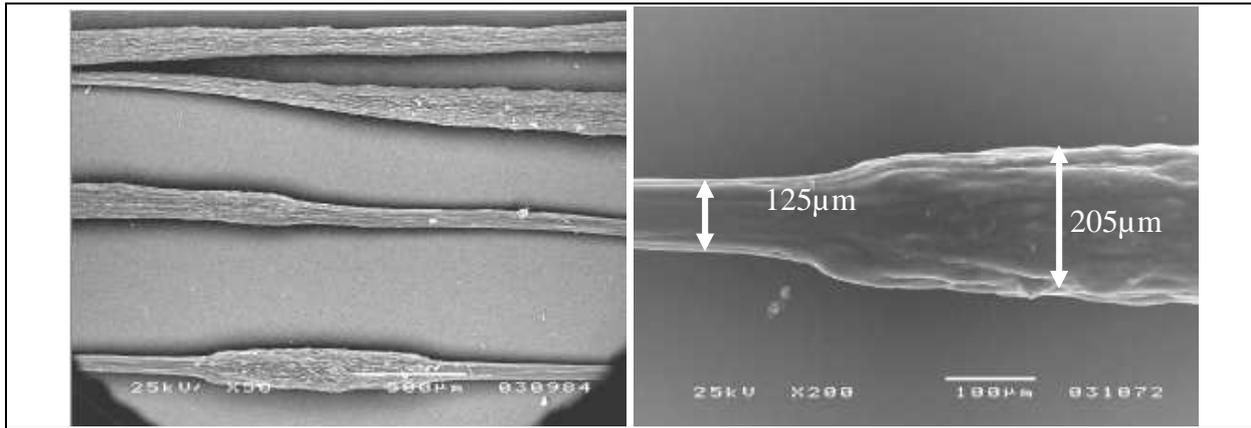


Figure C-16 : Observation longitudinale au MEB de multifilaments PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 issus du fil multifilamentaire

Vu la disparité des diamètres entre les monofilaments et au sein même d'un filament, une manière globale d'obtenir le diamètre moyen des filaments est de passer par l'unité textile qu'est le tex. En effet, en pesant une longueur donnée on peut alors par l'**Équation C-3**, déterminer le titre puis le diamètre. Cette approche permet d'obtenir une vision plus globale des titres et donc des diamètres des multifilaments et de pallier aux écarts de mesures.

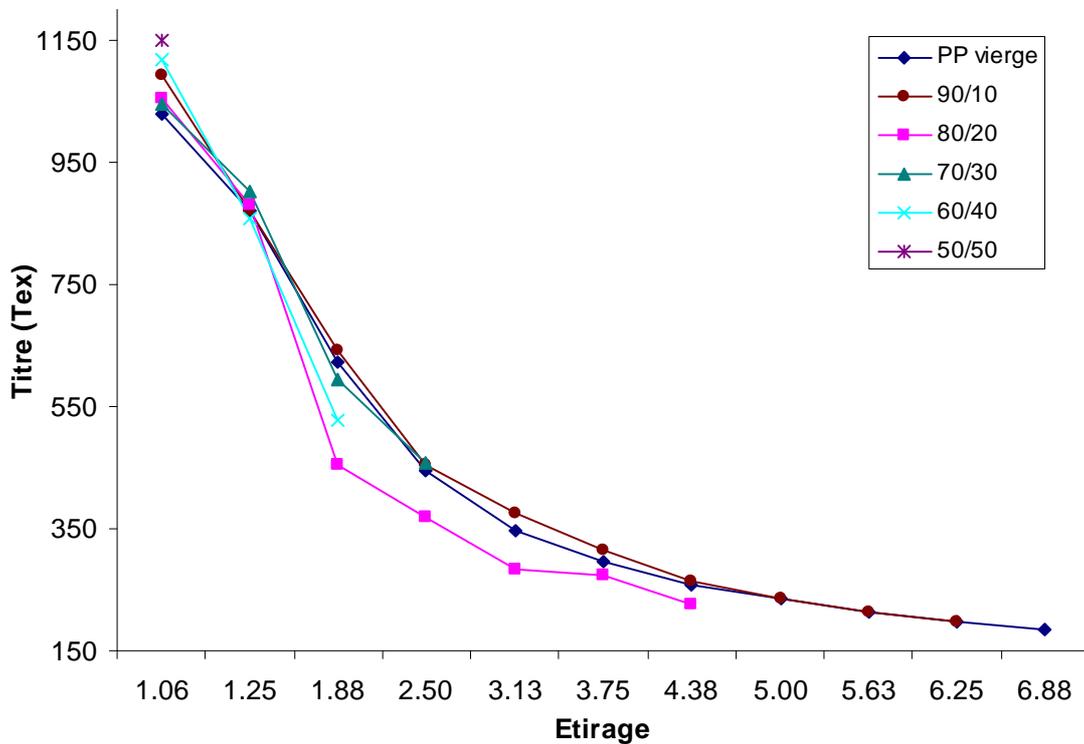


Figure C-17 : Titre moyen en Tex (g/km) des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC à différentes fractions massiques

La **Figure C-17** montre l'évolution des titres des différents mélanges chargés en fonction de l'étirage. On observe bien la diminution du titre du multifilament (80 monofilaments) avec

l'augmentation de l'étirage. En raison de la non-homogénéité des diamètres et les écarts entre les titres des différentes fractions massiques étant trop faibles, aucune tendance n'est remarquable. De même, la **Figure C-18** montre l'évolution des titres des multifilaments non chargés. On remarque de la même façon que le titre diminue avec l'étirage et on ne peut pas comparer les deux systèmes (avec et sans charges) puisqu'ils n'ont pas la même densité.

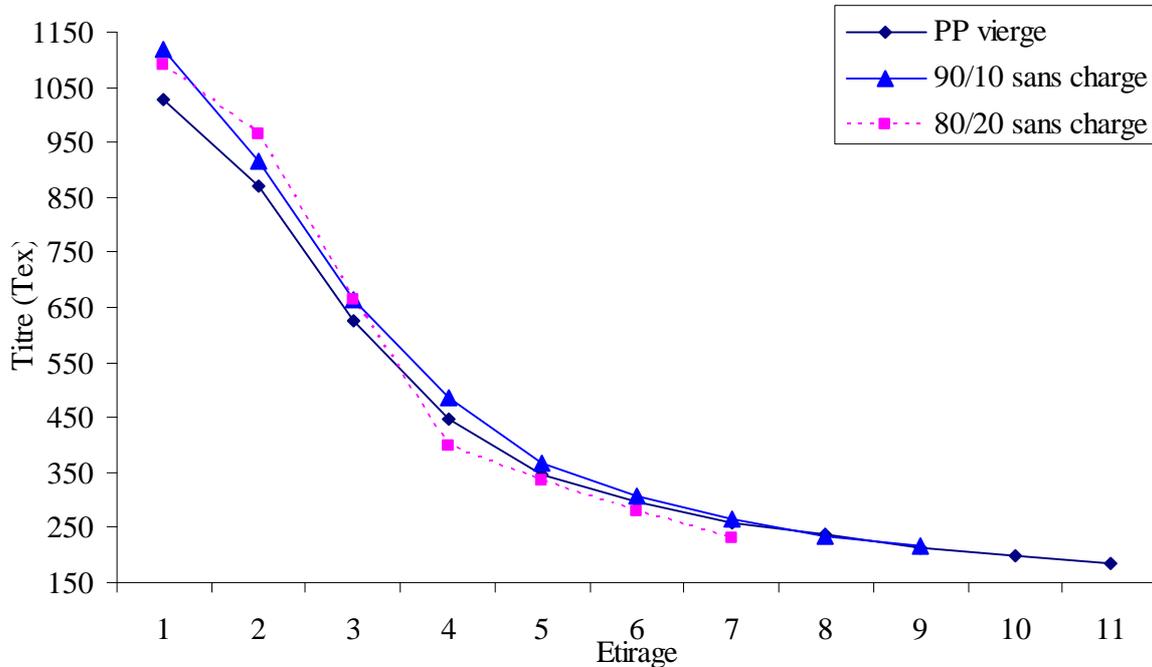


Figure C-18 : Titre moyen en tex (g/km) des multifilaments PP/PCL non chargé à différentes fractions massiques

Les propriétés mécaniques de ces multifilaments ont été déterminées : contrainte à rupture, module d'Young et allongement à rupture. Plusieurs caractéristiques peuvent influencer ces propriétés : l'étirage (l'orientation des chaînes, la cristallinité, etc), les fractions massiques (la cohésion entre les phases), la présence de NTC (création de défauts).

II.3.2- Contrainte à rupture

a) Influence des fractions massiques et des NTC

La **Figure C-19** représente les valeurs de contraintes à rupture pour les multifilaments avec un très faible étirage ($E = 1,06$) mais à différentes fractions massiques et avec ou non l'incorporation des 4 % de NTC dans le PCL. En premier lieu, que ce soit avec ou sans NTC, on constate que la contrainte à rupture chute dès que l'on introduit du PCL dans le PP (même 10 %). Cette diminution est due à la mauvaise cohésion entre les phases qui entraîne une casse

beaucoup plus précoce que sur un polymère seul. Ce comportement est d'autant plus accentué que le taux de PCL augmente.

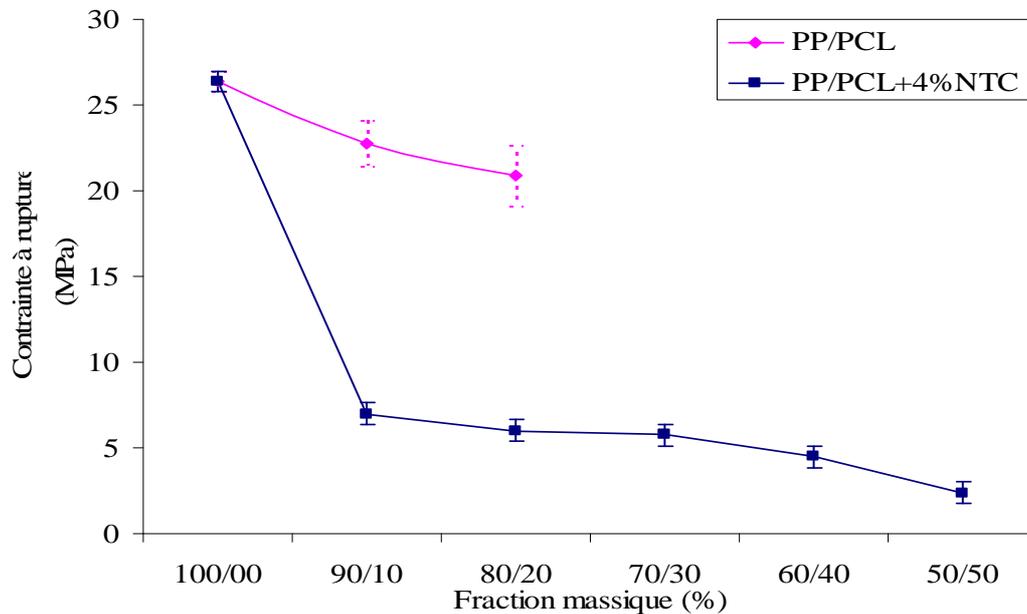


Figure C-19 : Contrainte à rupture des multifilaments ($E = 1,06$) en fonction des fractions massiques et de la présence de NTC

En deuxième lieu, on note la différence entre les mélanges chargés et non chargés. En effet avec le mélange chargé, la contrainte à la rupture chute de 25 MPa à 5 MPa dès l'introduction de 10 % de PCL chargé, alors que la diminution est moins accentuée avec le PCL vierge où elle se maintient à environ 22 MPa. Cette chute très notable dans le cas du mélange chargé est liée à la présence des NTC dans le PCL qui conduisent à la formation d'agglomérats dans le polymère pouvant être à l'origine de défauts entraînant la casse prématurée de certains filaments. Certains auteurs ont déjà montré que la présence de NTC dans un système monophasique pouvait entraîner la diminution de la contrainte à rupture et du module d'Young. Par exemple, Pötschke *et al.* [5] ont observé cette diminution pour des monofilaments de PC chargé de 0 à 2 % en NTC passant respectivement de 540 MPa à 360 MPa. Inversement, d'autres auteurs [10] montrent que la présence de NTC améliore les propriétés mécaniques. Song *et al.* [11] ont par ailleurs montré que les propriétés mécaniques sont fortement influencées par la dispersion des NTC. En particulier, une dispersion homogène dans une résine époxy conduit à une augmentation de la contrainte à rupture avec la teneur en NTC, tandis qu'inversement, une dispersion hétérogène entraîne une diminution de cette valeur. Même si ces travaux concernent des systèmes monophasiques, ces conclusions peuvent être applicables à la phase chargée de nos systèmes biphasiques. Le caractère biphasique du système amplifie par ailleurs la diminution de la contrainte à rupture

de par la mauvaise adhésion entre les phases. Dans notre cas, le taux important de 4 % de NTC permettant d'assurer la conductivité électrique, entraîne une dispersion des NTC peu favorable aux propriétés mécaniques à cause des importants agglomérats dont on a pu constater la présence dans le PCL au **Chapitre B, Figure B-21**. De même, l'origine de la difficulté de filabilité des mélanges contenant un taux important de PCL (> 30 %) semble être de la même origine. La fluidité élevée des polymères (notamment celle du PCL CAPA 6400) à l'état fondu entraîne une libre circulation des NTC ce qui favorise le regroupement des charges ayant de fortes affinités entre elles (liaisons de type Van der Waals). L'apparition d'agglomérats crée des amorces de casses dans les filaments sous les filières, rendant ainsi le filage plus difficile.

b) Influence de l'étirage

La contrainte à rupture des multifilaments de PP/PCL chargé est représentée sur la **Figure C-20** en fonction de l'étirage. Quelle que soit la fraction massique, la contrainte à rupture augmente avec l'étirage, il passe de quelques MPa à plus de 80 MPa pour le mélange contenant 10% de PCL chargé. En effet, l'augmentation de la vitesse du rouleau d'étirage permet un alignement (une orientation des chaînes macromoléculaires), mais aussi une augmentation de la cristallinité qui sera vérifiée dans le paragraphe suivant portant sur les propriétés thermiques. Cela a une influence sur les valeurs de contrainte à rupture.

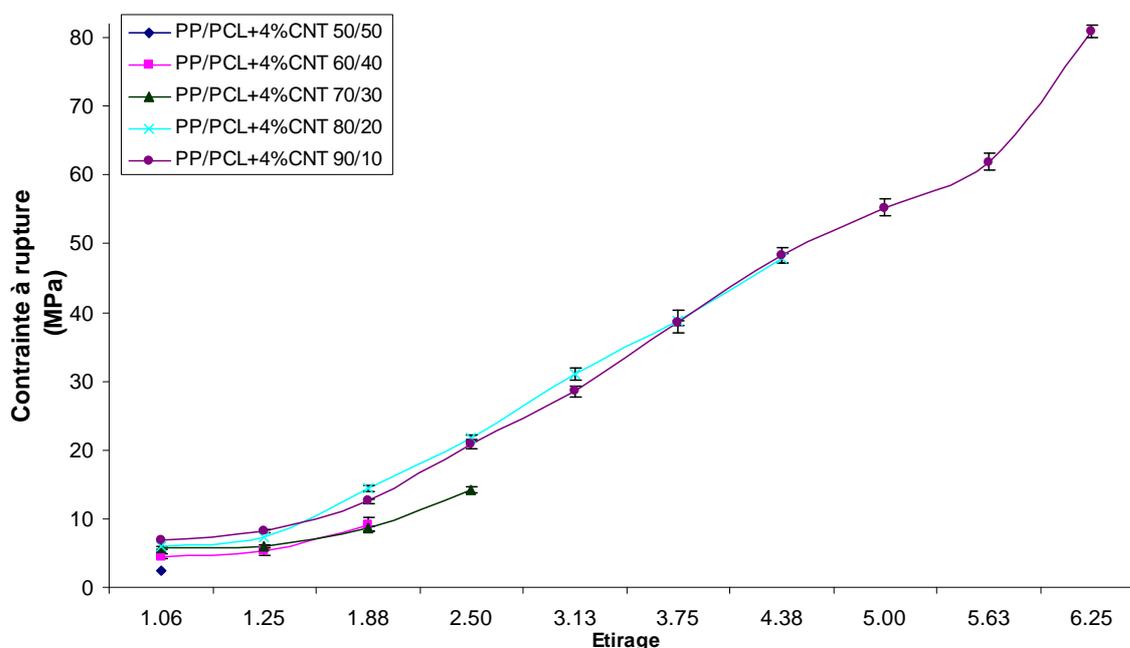


Figure C-20 : Contrainte à rupture des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC en fonction de l'étirage

II.3.3- Module d'Young

a) Influence des fractions massiques et des NTC

L'évolution du module d'Young en fonction de la fraction massique est similaire à celle observée sur la contrainte à rupture. Plus le taux de PCL chargé (ou non chargé) est important, plus le module d'Young diminue (**Figure C-21**) et la présence de NTC dans la phase PCL entraîne elle aussi une chute du module plus conséquente que pour le système non chargé. Tout ceci est dû respectivement à la mauvaise cohésion entre les phases et aux défauts créés par les agglomérats de NTC.

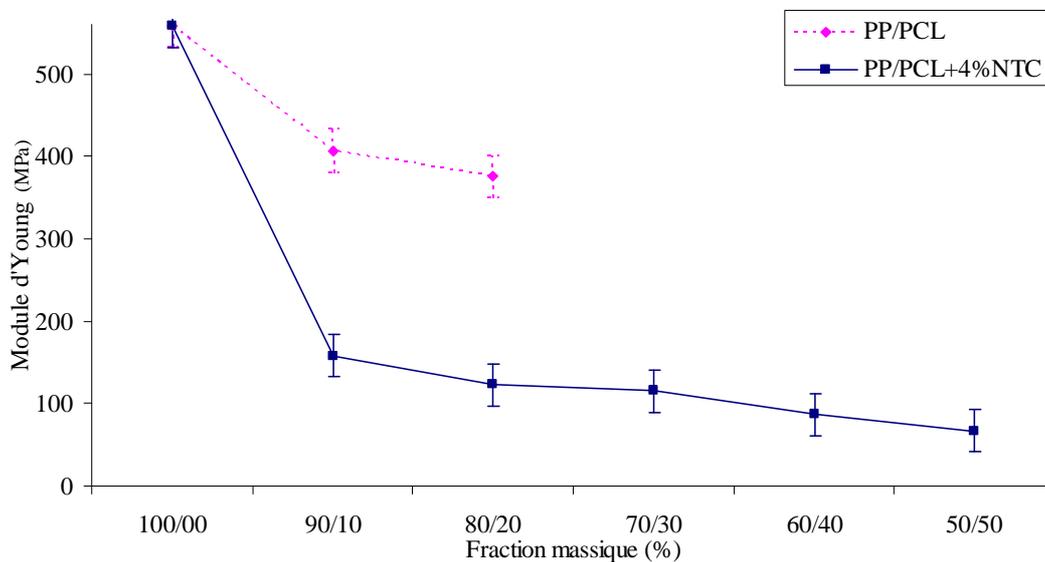


Figure C-21 : Module d'Young des multifilaments ($E = 1,06$) en fonction des fractions massiques et de la présence de NTC

b) Influence de l'étirage

De même que pour la contrainte à rupture, le module d'Young augmente avec l'étirage. Le procédé de mise en œuvre influence fortement les performances mécaniques et l'orientation des chaînes macromoléculaires favorise un plus haut module (**Figure C-22**).

On notera que nos valeurs de contrainte à rupture et de module d'Young sont assez faibles, ceci étant dû au très faible étirage donné au multifilament et donc à la faible orientation des chaînes macromoléculaires.

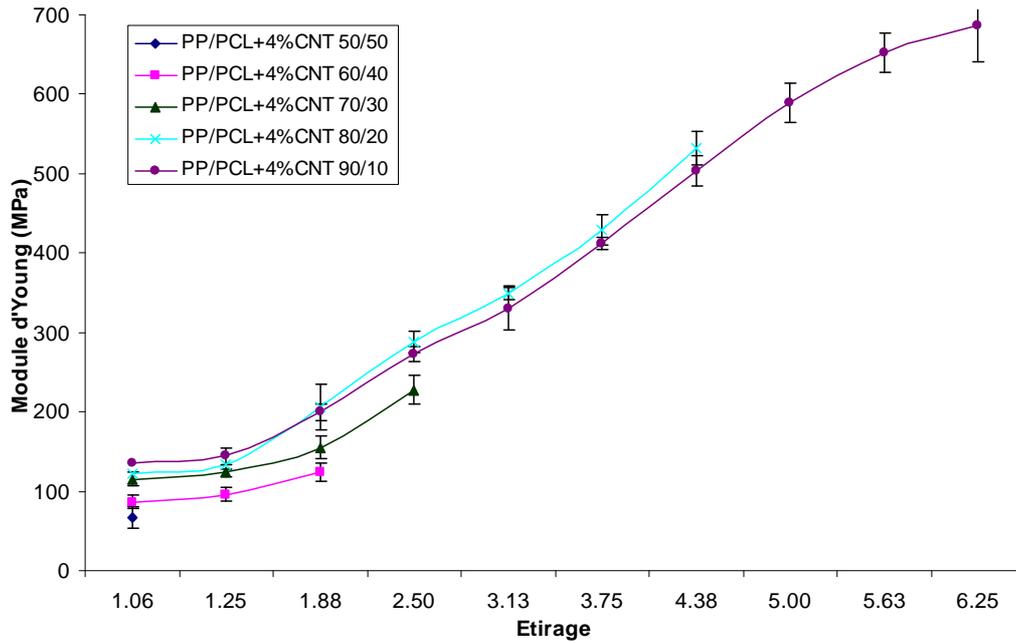


Figure C-22 : Module d'Young des multifilaments PP/PCL + 4 % NTC en fonction de l'étrirage

II.3.4- Allongement à rupture

a) Influence des fractions massiques et des NTC

Comme pour la contrainte à rupture et le module d'Young, nous allons tout d'abord étudier l'influence des fractions massiques et de l'incorporation de 4 % de NTC dans le mélange. La **Figure C-23** montre la diminution de la valeur de l'allongement à rupture lorsque la fraction massique de PCL chargé augmente (diminution à partir de 20% de PCL chargé). Ce comportement peut être dû à la mauvaise cohésion entre les deux phases. En effet, comme nous l'avons vu au **Chapitre B**, le PP et le PCL n'ont pas beaucoup d'affinité (une décohésion entre les deux polymères a été observée). La cohésion mécanique peut être diminuée avec l'ajout de PCL dans le PP. La désolidarisation se fait alors plus rapidement et la fibre ne peut pas être étirée.

Par contre, le mélange PP/PCL sans NTC possède lui un allongement légèrement supérieur au mélange avec NTC. La plupart des études (souvent dans les systèmes monophasiques) montrent une diminution de l'allongement lors de l'introduction de charges. Cependant, la chute constatée ici peut en outre être causée par l'agglomération des NTC qui crée des défauts et fragilisent le multifilament, limitant ainsi l'allongement du polymère. D'autre part, les valeurs d'allongements sont très importantes, elles varient entre 200 et 350 % lorsque le taux de PCL est faible et que le phénomène de décohésion des phases est moins

important. Ces valeurs peuvent à nouveau être reliées au faible étirage appliqué sur ces multifilaments testés. Seule une très faible orientation des chaînes a été appliquée.

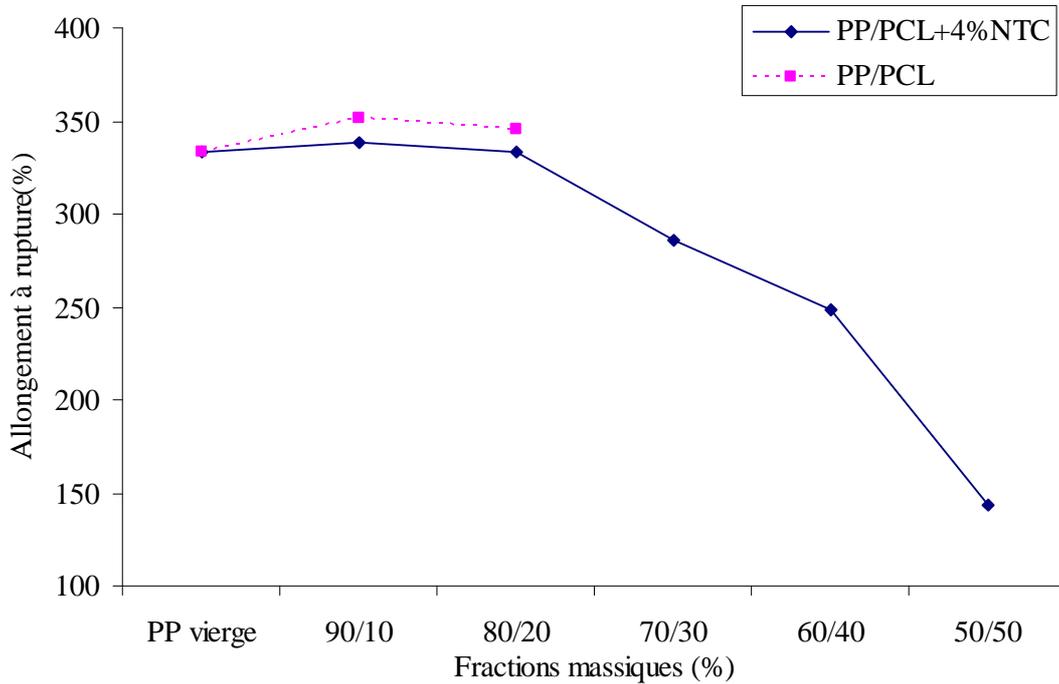


Figure C-23 : Allongement à la rupture des multifilaments PP/PCL chargés à 4 % ou non ($E = 1,06$) en fonction des fractions massiques et de la présence de NTC

Aucun écart-type n'est représenté sur les courbes d'allongement à rupture (**Figure C-23** et **Figure C-24**). En effet, les variations étant très importantes du fait de la dispersion des diamètres, il est préférable de ne pas les noter afin d'améliorer la lisibilité des courbes.

b) Influence de l'étirage

Nous allons maintenant étudier l'influence de l'étirage sur l'allongement à rupture des différents mélanges. La **Figure C-24** illustre la diminution de l'allongement avec l'étirage quel que soit le mélange étudié, ce qui montre l'influence de la vitesse du rouleau d'étirage sur le comportement en allongement. L'augmentation de cette vitesse permet une orientation des chaînes macromoléculaires des polymères dans le sens de la fibre et réduit le glissement (organisation) lors de l'essai de traction, diminuant de ce fait l'allongement à rupture.

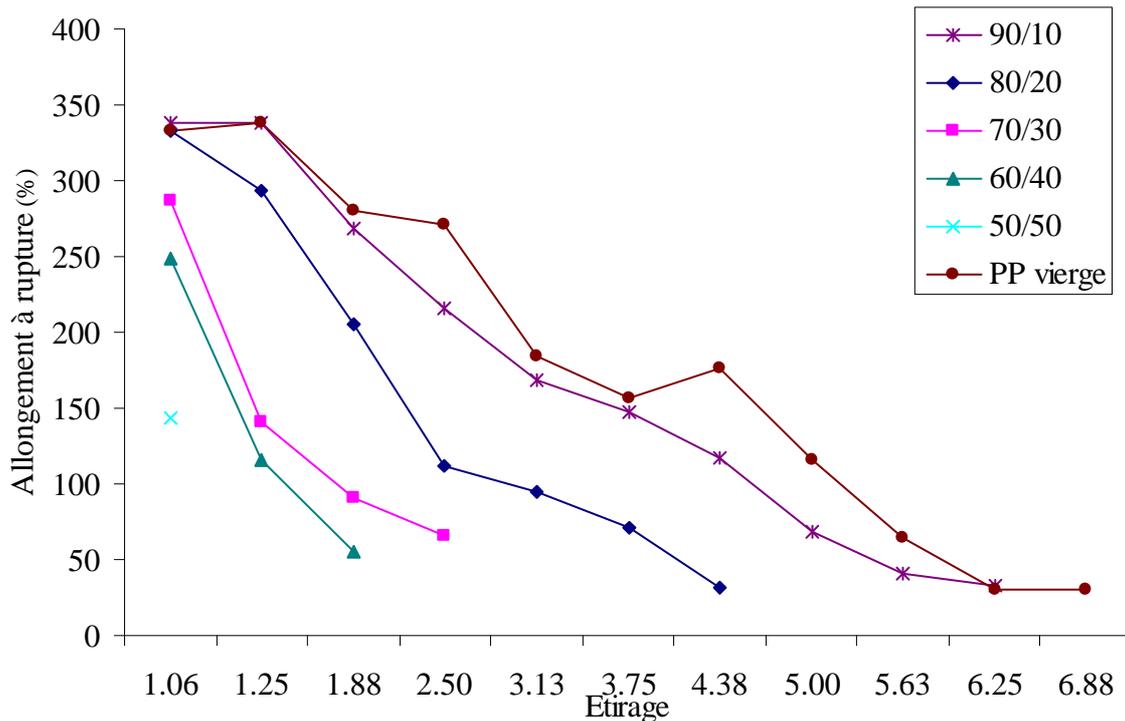


Figure C-24 : Allongement à la rupture des multifilaments en fonction de l'étréage

En conclusion sur ce paragraphe, les multifilaments produits et notamment les conducteurs (faibles étréages) ne possèdent pas de très bonnes propriétés mécaniques. Un compromis entre conductivité électrique et comportement mécanique est nécessaire afin d'obtenir des multifilaments à la fois conducteurs et pouvant supporter les contraintes dues à la mise en œuvre textile des multifilaments (tissage – **Chapitre D**).

II.4- Propriétés thermiques

Les paramètres de mise en œuvre en filage (notamment l'étréage) peuvent avoir de multiples influences sur les propriétés thermiques des mélanges, que ce soit au niveau de la cristallisation ou bien de la stabilité thermique.

II.4.1- Analyses des transitions thermiques par DSC

a) Influence sur les températures de transition

L'analyse des températures de transition sur le multifilament nous permet de tirer les mêmes conclusions que l'on avait pu faire sur le monofilament. Les expériences réalisées sous azote donnent les températures de fusion et de cristallisation du PCL et du PP dans le

mélange PP/PCL avec et sans NTC. Cette partie ne sera donc pas détaillée à nouveau car l'influence des fractions massiques est identique (**Chapitre B, Paragraphe III.5.2.**).

Nous allons par contre nous attarder sur l'influence de l'étirage sur les différentes températures et sur la cristallinité. Pour cela, nous avons étudié le mélange PP/PCL avec et sans NTC mais en proportion 80/20. Cette proportion a été choisie car elle possède un nombre important d'étirages. La **Figure C-25** montre que l'étirage n'a aucune influence sur les températures de fusion et de cristallisation du PP ou du PCL dans les mélanges chargés ou non.

On remarque juste le décalage des courbes de température de cristallisation entre les mélanges chargés et non chargés, ceci étant dû à la présence des NTC qui comme on l'a vu précédemment jouent le rôle d'agents nucléants.

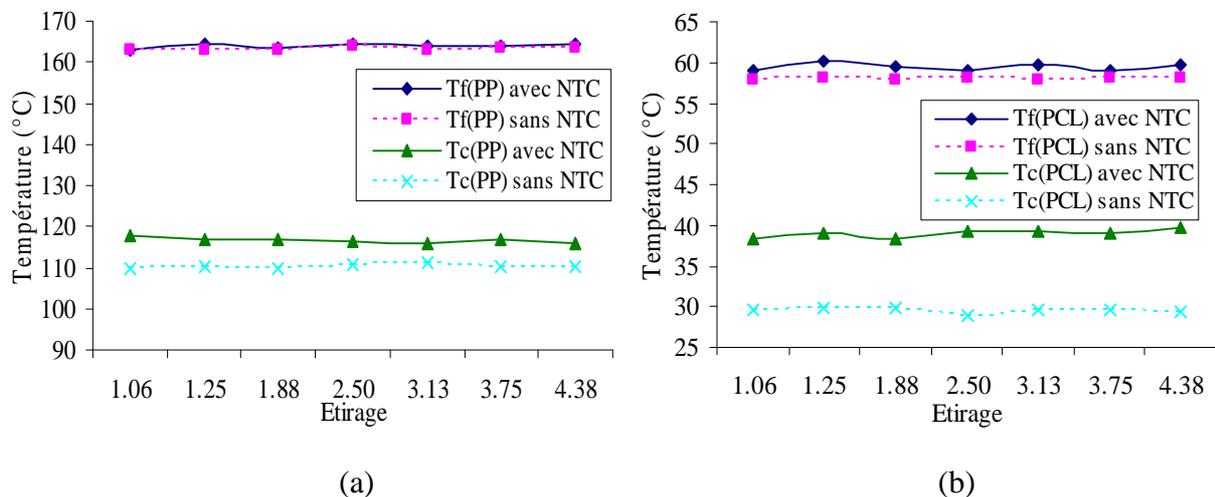


Figure C-25 : Influence de l'étirage sur température de fusion (a) et de cristallisation (b) du PP et du PCL dans les multifilaments PP/PCL et PP/PCL + 4 % NTC en proportion 80/20

b) Influence sur la cristallinité des mélanges

Si l'étirage a peu d'influence sur les transitions thermiques, il en a en revanche beaucoup plus sur la cristallinité des polymères. La **Figure C-26** montre la cristallinité du PCL en fonction de l'étirage. On peut tout d'abord observer une diminution de la cristallinité lorsque l'étirage commence à augmenter. Or l'étirage a normalement tendance à orienter les chaînes macromoléculaires dans le sens de la fibre, ce qui augmente le taux de cristallinité. On observe ce phénomène seulement à partir d'un étirage supérieur à 2. La diminution observée en dessous d'une certaine valeur a déjà été observée sur des filaments de PLA [12]. Elle est expliquée par le temps de séjour important (dû à la faible vitesse) sur les rouleaux. En effet, le séjour des filaments sur le rouleau à faible vitesse et à 55°C entraîne un traitement isotherme

favorisant la cristallisation du polymère. Ce traitement thermique est alors prépondérant sur l'étirage.

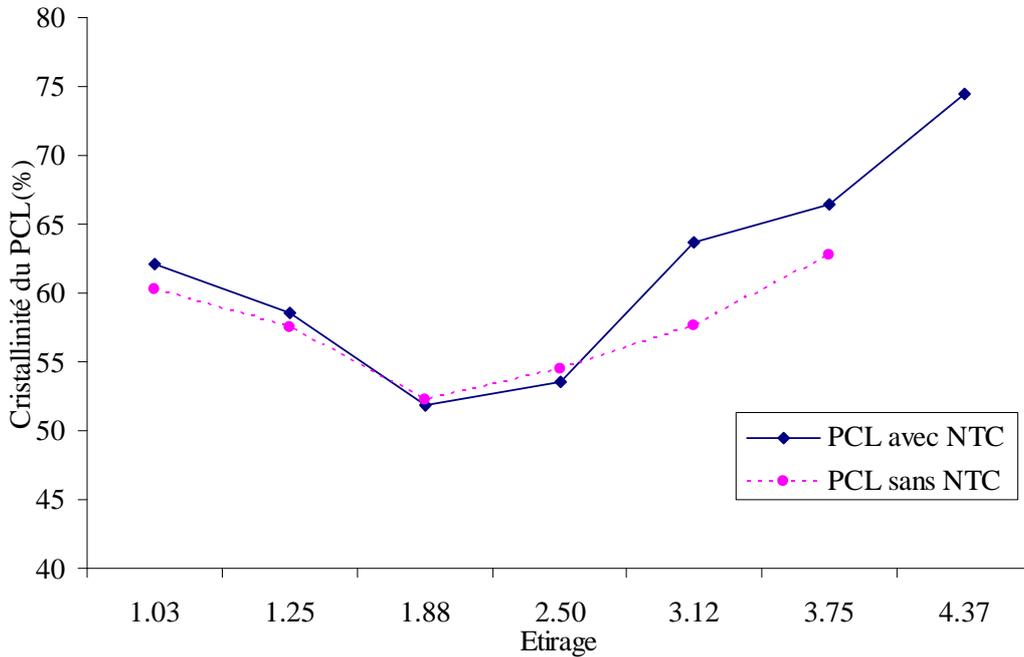


Figure C-26 : Influence de l'étirage sur la cristallinité du PCL

Ce comportement peut être représenté selon le schéma de la **Figure C-27**. La zone (1) est la zone de prépondérance du traitement isotherme et la zone 2 est celle de l'étirage. Le minimum de la courbe C_m correspond au moment où la compétition entre les deux phénomènes est la plus importante. Le même phénomène est aussi observé sur le PP dans le mélange.

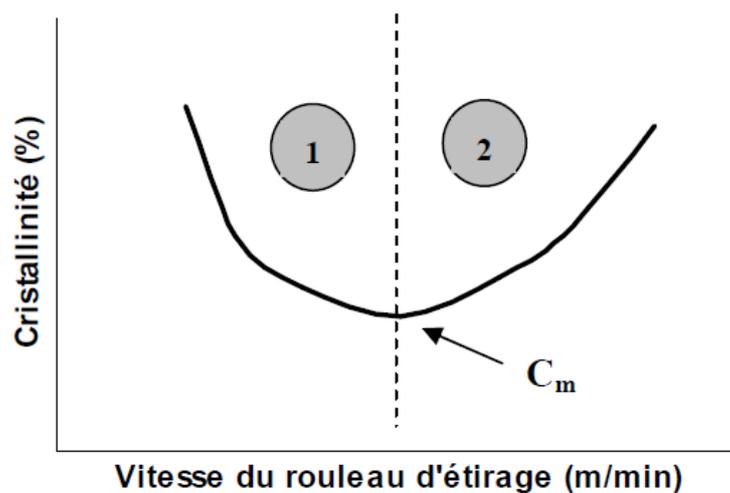


Figure C-27 : Comportement théorique de la cristallinité des filaments en fonction de la vitesse du rouleau d'étirage à une température donnée [12]

II.4.2- Analyse de la stabilité thermique par ATG

a) Vérification du taux de NTC dans les multifilaments sous azote

L'équipement de la machine de filage possède des filtres de porosité 200 μm dans les filières permettant notamment de casser les agglomérats de NTC qui pourraient se former et entraîner des défauts et donc des casses. Mais il faut alors vérifier si un grand nombre de NTC ne s'accumulent pas au niveau de ces filtres. Grâce à des analyses d'ATG sous azote nous allons pouvoir contrôler le taux final de NTC dans notre multifilament. Le **Tableau C-7** montre les résidus globaux à 650°C. A cette température, la dégradation des polymères est totale et les NTC ne sont quant à eux pas dégradés. De ce résultat sous azote, on peut alors en déduire le taux final qui était dans la phase PCL. Les résultats sont assez cohérents, le taux de NTC se situant toujours aux alentours de 4 % à la précision près de l'appareil, ce qui correspond à la masse introduite au départ dans le PCL.

Mutifilaments (E = 1,06) PP/PCL + 4 % CNT	Résidu total (%)	Taux de NTC (%)
90/10	0,49	4,90
80/20	0,69	3,45
70/30	1,09	3,63
60/40	1,79	4,47
50/50	2,43	4,86

Tableau C-7 : Analyse des résidus à 650°C sous azote des multifilaments

b) Influence des fractions massiques et des NTC

Pour la stabilité thermique, la comparaison monofilament/multifilament peut être intéressante. La **Figure C-28** montre l'évolution de la stabilité thermique en fonction des fractions massiques et compare le monofilament avec le multifilament. Sous les deux formes, on peut constater une augmentation croissante de la résistance thermique avec l'augmentation du pourcentage de la phase PCL chargée ou non. Par contre, le phénomène remarquable est la diminution de la température de dégradation lors du passage du monofilament au multifilament pour les mêmes fractions massiques. On aurait pu s'attendre au phénomène inverse car l'étirage et l'alignement des chaînes provoqués par l'étape de filage augmentent la cristallinité et de ce fait améliorent la stabilité thermique. Mais cette diminution peut être

expliquée par la rupture des chaînes provoquée par l'extrusion monovis de l'étape de filage, entraînant ainsi une dégradation plus précoce du multifilament par rapport au monofilament.

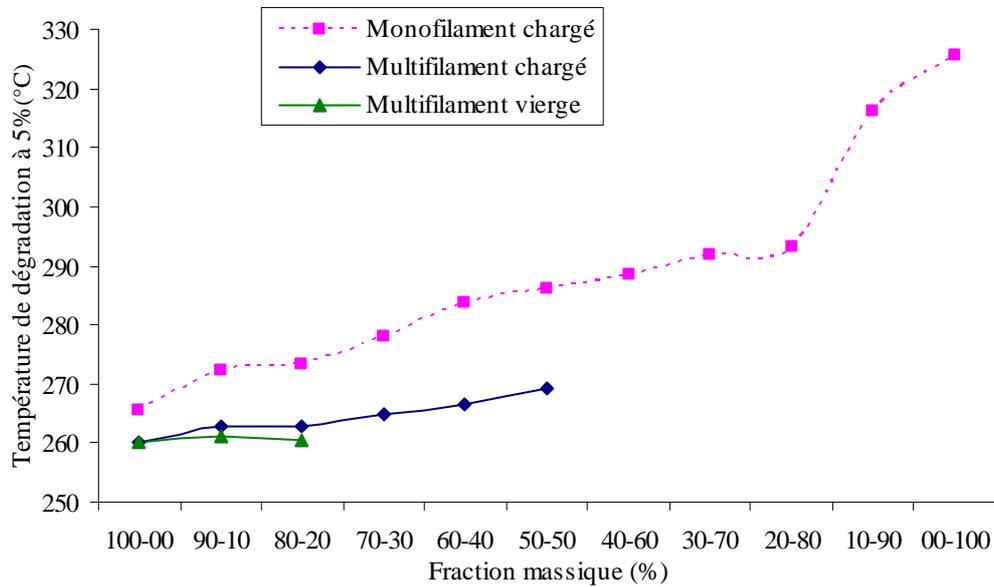


Figure C-28 : Stabilité thermique du PP/PCL chargé ou non sous forme de multifilaments ($E = 1,06$) en comparaison avec les monofilaments (sous air)

L'étude de la stabilité thermique a aussi été réalisée sur les multifilaments en fonction des différents étirages. Aucune tendance n'a pu être dégagée. L'étirage semble avoir peu d'influence sur la stabilité thermique du mélange biphasique.

III- Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de la filabilité du système PP/PCL chargé nous a montré qu'un compromis difficile entre filabilité et conductivité électrique est à trouver pour parvenir à l'obtention de multifilaments. En effet, il est déjà délicat de filer un mélange biphasique et d'autant plus de maintenir la co-continuité dans le mélange. L'ajout de NTC ne fait qu'augmenter la difficulté, notamment parce qu'il augmente fortement la viscosité du mélange et modifie les énergies de surface. Un choix judicieux des polymères et surtout du polymère chargé (ici le PCL) est indispensable.

Le passage du monofilament en sortie d'extrudeuse au multifilament est accompagné d'une diminution de la conductivité électrique induite par une chute de la co-continuité et une dépercolation des NTC. Ces phénomènes ont pu être reliés à l'étirage lors de l'étape de filage. En effet, pour une même composition la conductivité est bien supérieure pour le monofilament que pour le multifilament. Cependant, selon la composition et l'étirage appliqué, il reste possible, en respectant une mise en œuvre bien précise, d'obtenir des multifilaments aux propriétés électriques anti-statiques ou bien conductrices. La formulation PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 avec un étirage de 1,06 semble être la plus adaptée à nos applications futures. En effet, d'après l'étude de la morphologie et notamment par les observations MEB, ce multifilament possède une morphologie co-continue, et une conductivité électrique satisfaisante pour être détecté par les appareils de mesure. La suite de l'étude, qui concerne la mise en œuvre des structures textiles et la détection sera effectuée sur des monofilaments réalisés au **Chapitre B** (permettant de réaliser des comparaisons avec el multifilament) et principalement sur le multifilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 retordu.

Les performances mécaniques des multifilaments ne sont pas très élevées. Le diamètre des différents filaments du fil n'est pas très homogène, tout comme le diamètre de chaque filament pris séparément. Des agglomérats de NTC, et le faible taux d'étirage en sont les responsables. Que ce soit pour le module d'Young ou pour la contrainte à rupture, la mauvaise cohésion entre les deux phases et la présence de défauts dus aux agglomérats entraînent des ruptures précoces des multifilaments lors des tests de traction. Ces phénomènes expliquent aussi la difficulté de filer les mélanges avec une grande fraction massique de PCL

chargé. Mais les propriétés mécaniques du fil obtenu après l'étape de filage ne doivent pas forcément être très bonnes. Il doit avant tout supporter l'étape de mise en œuvre qui suit le filage (tissage).

Quant aux propriétés thermiques, celles-ci ont le même comportement sous forme de multifilament ou de monofilament. La stabilité thermique est légèrement diminuée par l'extrusion supplémentaire lors du filage mais le taux de NTC reste identique après le passage dans les filtres des filières.

Bibliographie :

- [1] D. R. Paul, J. Barlow., Polymer blends, *Journal Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* 1980, Vol. C18, p.109-168.
- [2] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower. *Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends.* *Polymer*, 2000, Vol. 41, Issue 16, p.6263-6270.
- [3] S.C. Tjong, Y. Xu, Y.Z. Meng. *Compatibility and degradation of blends of poly(caprolactone)-poly(ethylene glycol) block copolymer and polypropylene.* *Polymer*, 1999, Vol. 40, p.3703-3710.
- [4] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, Vol.47, p.1704-1714.
- [5] P. Pötschke, H. Brüning, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen, *Polymer*, 2005, Vol.46, p.10355-10363.
- [6] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemicals Physics Letters*, 2000, Vol.330, p.219-225.
- [7] A. Marcincin, M. Hricova, K. Marcincin, J. Legén, A. Ujhelyiova, D. Bonduel, M. Claes , *Conférence Lille3000 Futurotextiles Proceedings*, 2006, Lille, p.135-146.
- [8] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, Vol.86, p.2079-2084.
- [9] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabba, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, Vol.47, p.1704-1714.
- [10] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, *Applied Physics Letters*, 1999, Vol.75, p.1329-1331.
- [11] Y.S. Song, J.R. Youn, *Carbon*, 2005, Vol.43, p.1378-1385.
- [12] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants.* Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

Chapitre D : Réalisation de détecteurs textiles de température

I- Capteurs étudiés	177
I.1- Systèmes choisis	178
I.2- Mise en œuvre des capteurs	178
I.2.1- Elaboration de structures tissées	179
I.2.2- Prototype de connectique	182
I.3- Protocole expérimental.....	182
I.3.1- Enceinte climatique et logiciel	183
I.3.2- Mesure de la résistance électrique.....	183
II- Propriétés de détections de température.....	184
II.1- Influence de la conductivité initiale	187
II.2- Influence du cycle de chauffe.....	189
II.2.1- Température maximale du cycle	190
II.2.2- Vitesse de chauffe du cycle	192
III- Conclusion.....	193

D- Réalisation de détecteurs textiles de température

Préambule

Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'après l'étude de plusieurs systèmes sous forme monophasique, le choix du couple de polymères permet d'obtenir la morphologie souhaitée ainsi que la répartition spatiale des NTC. Puis grâce à un compromis entre propriétés électriques et étirage, nous avons réussi à obtenir un multifilament biphasique avec une structure co-continue. Ce dernier, dont l'une des phases est chargée en NTC, permet donc le passage du courant. Les analyses menées sur les couples PP/PCL et PA12/PCL ont permis d'identifier le système PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 comme le plus adapté à notre application finale.

Dans ce chapitre, nous étudions comment ce système peut être transformé en structure textile (tissu) pour être par la suite instrumenté par PERACTECH (partenaire INTELTEX). Dans un premier temps, nous effectuons donc une description du protocole expérimental de mise en œuvre. Puis une fois le tissu réalisé, nous décrivons les prototypes de connectique réalisés et nous caractérisons la réponse du système à la température avant de la comparer avec celle des monofilaments de même nature, qui eux aussi auront été préalablement tissés. On s'attache en particulier au coefficient de température positif (CTP) qui est ici la grandeur d'intérêt principale et qui peut être influencé par de nombreux paramètres comme la vitesse de chauffe, la température maximale du cycle, etc.

I- Capteurs étudiés

L'étude bibliographique du **Chapitre A** a montré que la détection réalisée par les CPC n'est possible que pour des taux de charges conductrices proches du seuil de percolation électrique. En effet, la variation de conductivité électrique avec la température n'est significative et détectable par les appareils de mesure actuels qu'autour de ce seuil [1] En effet, une conductivité trop importante ne permet pas la dépercolation des NTC du fait de la trop grande concentration en charge. Cette variation importante de conductivité est essentiellement due à la dépercolation des charges qui n'intervient que pour des taux de charges bien précis. Le passage à l'état fondu du polymère conduit à l'augmentation de la

distance inter-tubes menant ainsi à une déconnexion du réseau conducteur. La chute de la conductivité électrique du composite est donc un signal que la température de fusion du polymère chargé ($T_{f_{PCL}}=58^{\circ}\text{C}$) est atteinte.

Ceci justifie le choix pour notre étude de monofilaments et multifilaments retenus qui possèdent des valeurs de résistance électrique proches de la percolation. On détaillera par la suite ces systèmes.

I.1- Systèmes choisis

Différents multifilaments basés sur des compositions et des étirages variés ont été réalisés mais nous avons constaté que seul le PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 possède une conductivité électrique de départ assez importante pour être utilisé comme capteur, mais pas trop élevée afin de garder la propriété de détection des NTC. En effet, un bon compromis entre conductivité suffisante pour être détectable par les appareils de mesure, et pas trop élevée afin de pouvoir observer la baisse de conductivité lors de la dépercolation des charges est nécessaire. Par contre, ses valeurs de détection peuvent être comparées à celles de différents monofilaments qui ont des conductivités électriques adaptées. Le **Tableau D-1** reprend la liste des différents systèmes testés en température sous forme de tissu.

Monofilaments	PP/PCL + 4 % NTC 50/50	PP/PCL + 4 % NTC 60/40
Multifilaments	PP/PCL + 4 % NTC 50/50 (E = 1,06)	-

Tableau D-1 : Multifilaments et monofilaments testés en détection température

I.2- Mise en œuvre des capteurs

Différentes structures textiles (tricot, tissu, nontissés) sont possibles pour intégrer notre capteur dans le vêtement de sapeur pompier et l'instrumenter de façon à détecter la température souhaitée. Le tissage d'étoffes est une structure permettant un bon accès au fil conducteur, et dont la mise en œuvre, lorsque celui-ci est inséré en trame, est relativement simple. En comparaison, le tricot de type maille cueillie impose la formation de boucles et soumet le fil conducteur à un rayon de courbure plus ou moins important. Or même lorsque

celui-ci a subi une légère torsion et que l'ensimage est toujours présent au sein du multifilament, cela entraîne généralement une décohésion des brins et une mauvaise prise du fil par les aiguilles générant des casses intempestives. De plus la taille du multifilament n'est pas adaptée aux jauges des machines à tricoter disponibles à l'ENSAIT (fil trop gros pour être accueilli par le crochet des aiguilles). Enfin, suite à des essais réalisés par PERATECH (Partenaire d'INTELTEX), l'analyse et la récupération du signal électrique se sont avérées moins bruitées sur le tissu que sur le tricot.

I.2.1- Elaboration de structures tissées

Le tissage consiste à entrecroiser dans un même plan, des fils disposés dans le sens de la chaîne et d'autres disposés perpendiculairement à ces derniers (sens trame) (**Figure D-1**). Le liage obtenu entre ces fils de chaîne et de trame définit une armure.

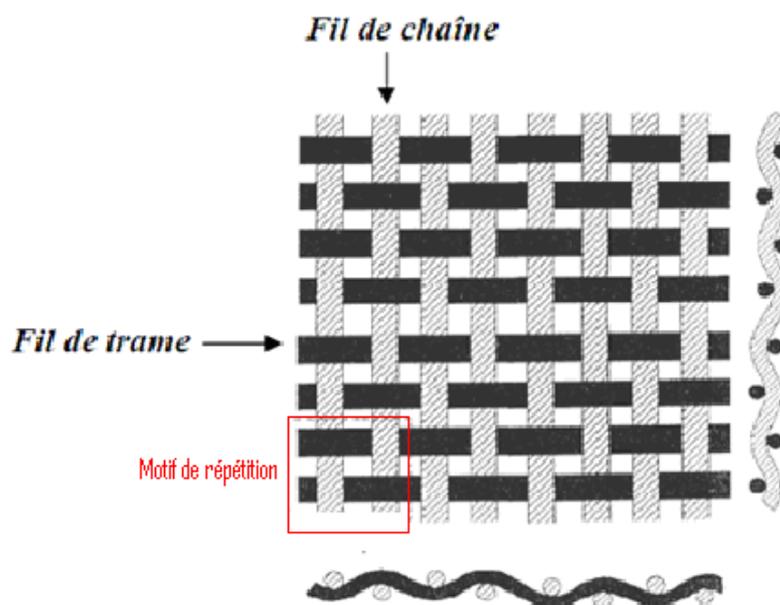


Figure D-1 : Entrecroisement des fils de chaîne et des fils de trame d'une structure tissée (armure toile)

a) Métier à tisser manuel

Le métier à tisser utilisé dans cette étude est le métier à échantillonner Patronic B60 de la marque ARM (**Figure D-2**). Il permet de réaliser des tissus d'une largeur pouvant aller jusqu'à 50 cm et 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 navettes ouvertes et amovibles,
- Commande par 2 pédales ou par manivelle à main.



Figure D-2 : 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, grâce à une commande SELECTRON à laquelle le étier est relié. Celle-ci permet de programmer des armures spécifiques en fonction des lames disponibles et de l'enfilage des fils de chaîne sur celles-ci.

b) Types d'armures

Dans notre étude, les fils de chaîne sont de nature acrylique, et les fils de trame sont nos fils conducteurs (monofilaments ou multifilaments). La largeur de métier est de 30 cm. Des bandes d'une longueur de 5 cm sont réalisées comme on peut le voir sur la **Figure D-3** et elles sont séparées par des bandes de fils classiques (en rouge ici). Ces bandes seront ensuite coupées et utilisées pour les essais de détection et de connectique chez les différents partenaires du projet. 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 chaîne à l'aide d'une navette (**Figure D-3**). L'armure correspond à la structure tissée définie par les pris et les laissés. Dans le cas d'une armure de type toile (**Figure D-1**), le fil de trame passe alternativement au-dessus

et en dessous des fils de chaîne). Cela se traduit par la succession de pris et de laissés, ces derniers étant décalés au passage du fil de trame suivant.

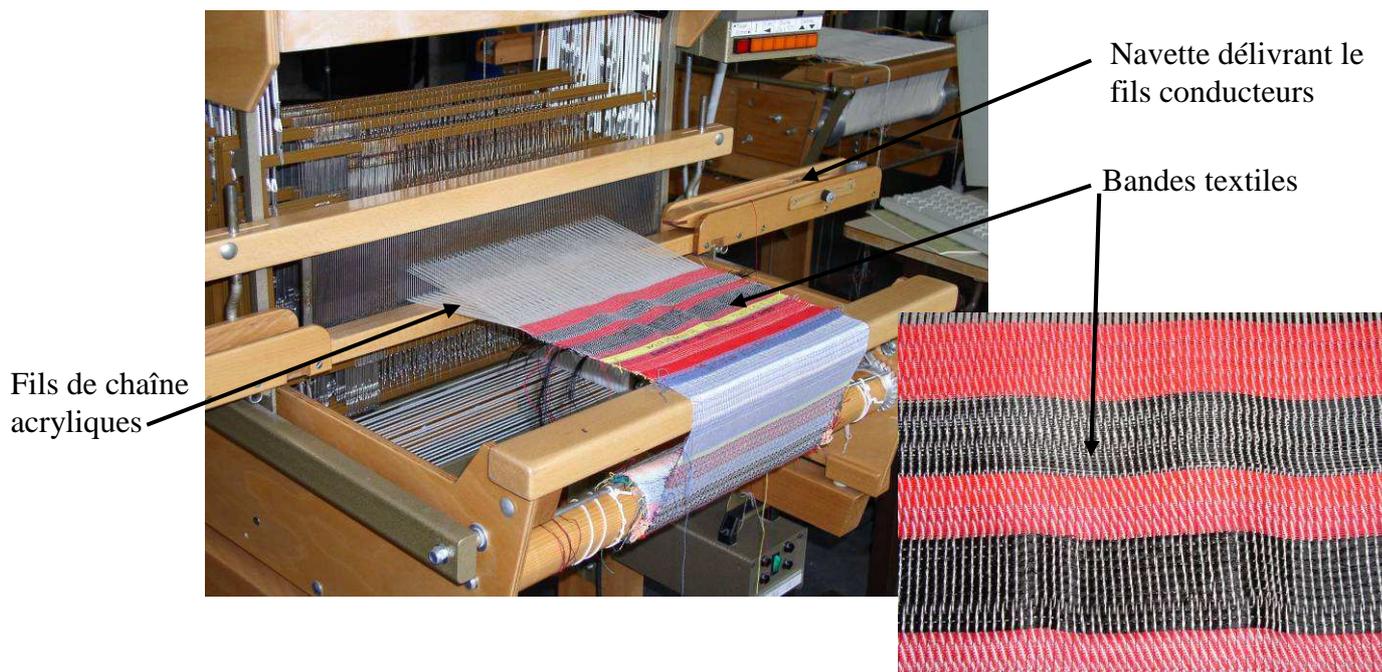


Figure D-3 : Insertion en trame du fil conducteur pour la réalisation de bandes textiles sur métier à tisser Patronic B60 de ARM

L'armure de type toile est la plus simple et la plus communément utilisée. Nous avons testé deux armures (modification de l'enchaînement pris/lissé) pour permettre d'accroître l'accessibilité du fil pour la connectique. Il s'agit du sergé et du satin de 4 (**Figure D-4**), qui sont deux armures offrant une surface de contact plus importante comparativement à la toile où les fils de chaînes entrecoupent sans cesse les fils de trame conducteurs. En effet, sur un passage, le sergé comporte trois pris successif et le satin quatre, ce qui facilite l'accès au fil conducteur. Il est à noter que le choix de l'armure n'influence pas la sensibilité en réponse à la température (CTP) [1].

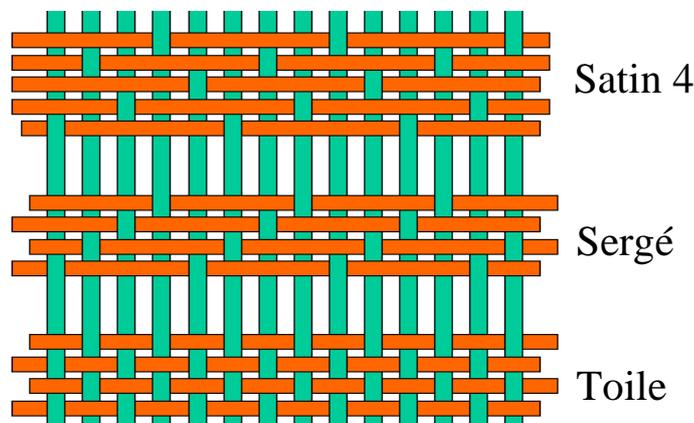


Figure D-4 : Différents types d'armures réalisés

I.2.2- Prototype de connectique

Pour une meilleure accessibilité du fil conducteur, notre choix d'armure se porte plus sur un sergé ou un satin. Il apparaît cependant de grands flottés sur le satin (succession importante de laissés) qui diminuent la tenue du tissu, ce qui nous a conduit à plutôt opter pour un prototype de détection température réalisé à partir d'une armure de type sergé. Plusieurs bandes textiles ont été envoyées chez notre partenaire anglais PERATECH afin d'étudier la connectique des capteurs. La **Figure D-5** présente le premier prototype de connectique réalisé à partir de multifilaments conducteurs incorporés dans un tissu de type toile produit au sein du laboratoire GEMTEX de l'ENSAIT et de la connectique ajoutée par PERATECH. Le capteur souple ainsi constitué et utilisé pour la détection de température est relié au multimètre à l'aide de fils d'argent brodés sur le capteur. Ces fils sont incorporés dans une bande textile plus ou moins longue suivant les besoins et la distance à parcourir jusqu'au multimètre.

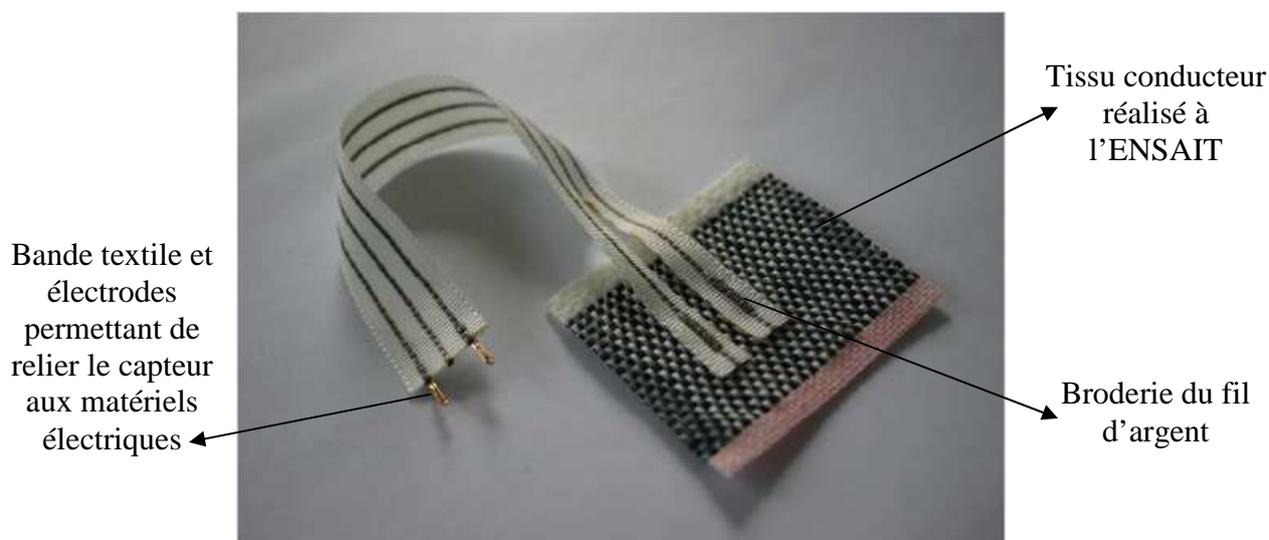


Figure D-5 : Premier prototype de connectique réalisé par PERATECH à partir des multifilaments et du tissu réalisés à l'ENSAIT

I.3- Protocole expérimental

Les premiers essais de mesure de détection de température sur nos systèmes avaient été réalisés par l'équipe de Jean-François Feller au sein du Laboratoire d'Ingénierie des MATériaux de Bretagne (LIMATB) de l'Université de Bretagne Sud (UBS), l'un des partenaires universitaires du projet INTELTEX. Puis ayant acquis le logiciel de programmation Labview®, les essais ont pu être réalisés à l'ENSAIT.

I.3.1- Enceinte climatique et logiciel

Les essais de détection de température 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). Pour tous nos essais, nous nous plaçons dans des conditions standards : 65 % d'humidité, et seule la température de la chambre varie. L'enceinte climatique et le multimètre Keithley sont reliés à un ordinateur piloté par un programme fonctionnant sous l'environnement Labview® comme représenté sur la **Figure D-6**. Ce dernier permet à la fois de contrôler la montée et la descente en température pour les cycles de chauffage et de décider du déclenchement des mesures électriques. Le cycle de base appliqué à l'échantillon est une succession de montées et descentes de 20°C à 80 °C. Ces variations sont cohérentes, la température de fonte du PCL étant de 58°C environ. Nous devons en effet nous placer au dessus de cette température avec toutefois la contrainte de ne pas atteindre celle du PP (165°C) ce qui entraînerait la destruction du tissu.

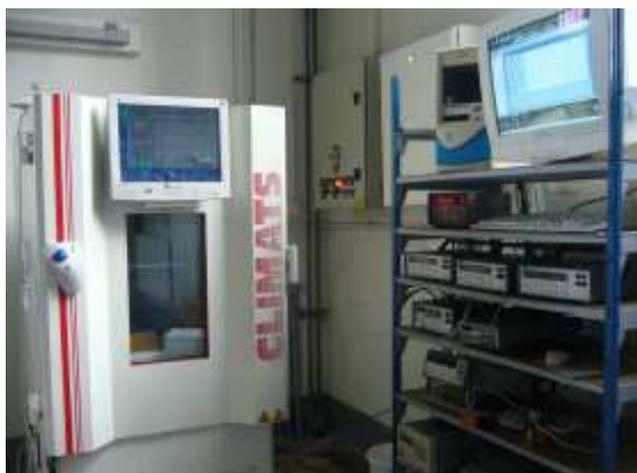


Figure D-6 : Enceinte climatique reliée au multimètre Keithley et au programme informatique contrôlant la température

I.3.2- Mesure de la résistance électrique

L'échantillon de tissu (de dimension 5 x 6 cm²) est placé au centre de l'enceinte climatique et relié au multimètre Keithley par l'intermédiaire de pinces crocodiles. La distance entre les pinces, placées sur le même fil, est fixée à 5 cm pour l'ensemble des mesures (**Figure D-7**).



Figure D-7 : Echantillon textile placé au centre de l'enceinte climatique et relié au multimètre par des pinces crocodiles

Les caractéristiques I-U sont relevées généralement tous les degrés Celsius après une minute de stabilisation à la température concernée, mais on ne maîtrise pas le gradient de température. Les résistances électriques sont calculées à partir de ces caractéristiques, comme expliqué dans le **Chapitre C**, *paragraphe I.3.1*.

Une fois la température maximale atteinte (normalement 80°C soit 2h de chauffage progressif), la température décroît et les caractéristiques I-U sont relevées de la même manière jusqu'à 20°C. Un cycle est associé à une montée et une descente en température à humidité constante (65 % HR). De manière générale, cinq cycles consécutifs sont exercés et la sensibilité du capteur est calculée de la façon suivante :

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \quad \text{Équation D-1}$$

Avec 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 .

II-Propriétés de détection de température

Dans cette partie, les détections de température de nos multifilaments et monofilaments sont tout d'abord analysées afin de bien comprendre les phénomènes qui se produisent durant l'élévation puis la descente de température. Nous étudions ensuite l'influence de la composition mais surtout de la forme (monofilament ou multifilament). Enfin, nous analysons les variations de détection induites par des post-traitements thermiques, et les variations des cycles de chauffe.

II.1- Analyse des cycles de détection

Les premiers essais de détection de température réalisés au GEMTEX nous ont permis d'analyser les cycles afin de bien comprendre les phénomènes mis en jeu. Comme nous l'avons vu au **Chapitre A**, la température est un facteur pouvant modifier la distance inter-particulaire des charges du fait de la mobilité des chaînes macromoléculaires du polymère, entraînant de ce fait une modification de la conductivité électrique. On constate alors une augmentation non linéaire de la résistance électrique en fonction de la température. L'analyse des cycles est réalisée sur un monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50. La **Figure D-8** montre sa sensibilité sur les deux premiers cycles de chauffe de 20°C à 80°C en mesurant la conductivité tous les degrés.

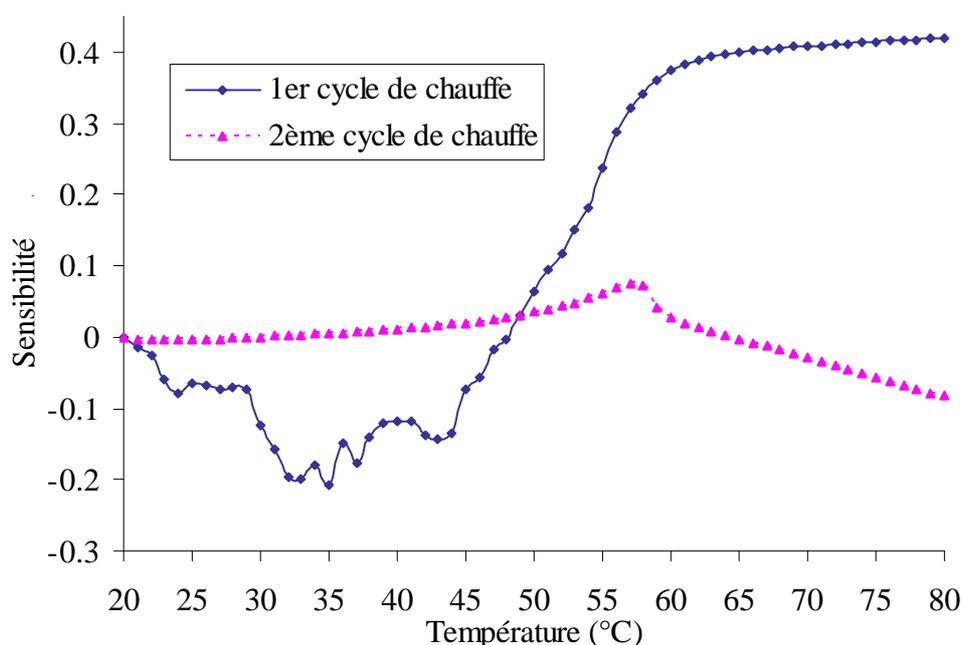


Figure D-8 : Sensibilité du monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 sur les deux premières montées en température

La première montée en température ne correspond pas à un effet normal CTP/CTN comme on a pu le voir dans la bibliographie (**Chapitre A**, *paragraphe III-2*). Certes, on observe une montée importante de la sensibilité aux alentours de 55-60°C, qui correspond à la température de fusion du PCL, polymère chargé en NTC. Mais la sensibilité reste constante après le passage de cette température. L'observation du deuxième cycle montre un comportement différent : après le passage de la température de fusion, la sensibilité décroît, ce qui est cohérent avec les modèles présentés dans la littérature (**Chapitre A**). Cet effet est

dénommé coefficient de température négatif (CTN) et dû à la réorganisation des NTC après fusion qui se reconnectent à nouveau.

La **Figure D-9** illustre la reproductibilité des cycles. En effet, si les premier et le deuxième cycles sont différents (**Figure D-8**), les cycles 2, 3 et 4 sont quant à eux quasiment identiques. Sur ces derniers, la montée de la sensibilité correspond à une réduction de la conduction ohmique due à l'augmentation de la distance inter-particules, et ce jusqu'à l'arrêt du passage du courant. La température de transition de phase (température de fusion du polymère chargé) est la zone thermique où l'on observe cet effet. La fusion et le passage conducteur/isolant sont donc intimement liés, leur point commun étant la dilatation thermique.

La cristallinité du PCL joue elle aussi un rôle très important puisqu'elle est l'un des facteurs responsables de l'effet CTP. En effet, lors de l'augmentation de température, les régions cristallines fondent et se désorganisent, provoquant alors une dilution des NTC (qui se situent dans la phase amorphe si leur taille ne permet pas de s'intercaler dans la phase cristalline). Ceci revient alors à augmenter la distance entre les charges et à augmenter la résistivité.

Après avoir atteint une faible résistance (à la température de fusion du PCL), une réorganisation des NTC est possible à cause de leur mobilité dans le polymère fondu. La mobilité moléculaire permet une agrégation des NTC augmentant alors la conductivité électrique.

Si les cycles suivant le premier sont tous identiques, le premier correspond alors à une réorganisation des NTC lors de la montée en température initiale et peut être considéré comme un post-traitement thermique. En effet, après la première fusion du matériau, la mobilité des chaînes permet un réarrangement des agrégats de NTC et une relaxation des contraintes thermomécaniques résultant de la mise en œuvre [2]. C'est pourquoi ce premier cycle thermoélectrique est souvent différent des suivants. L'arrangement des NTC après ce premier cycle permet de stabiliser le système et d'obtenir des cycles reproductibles. Pour la suite de l'étude, nous verrons que ce post-traitement est très important, particulièrement dans la valeur de l'intensité du CTP (I_{CTP}) et de ce fait, nous ne présenterons que les courbes à partir du deuxième cycle.

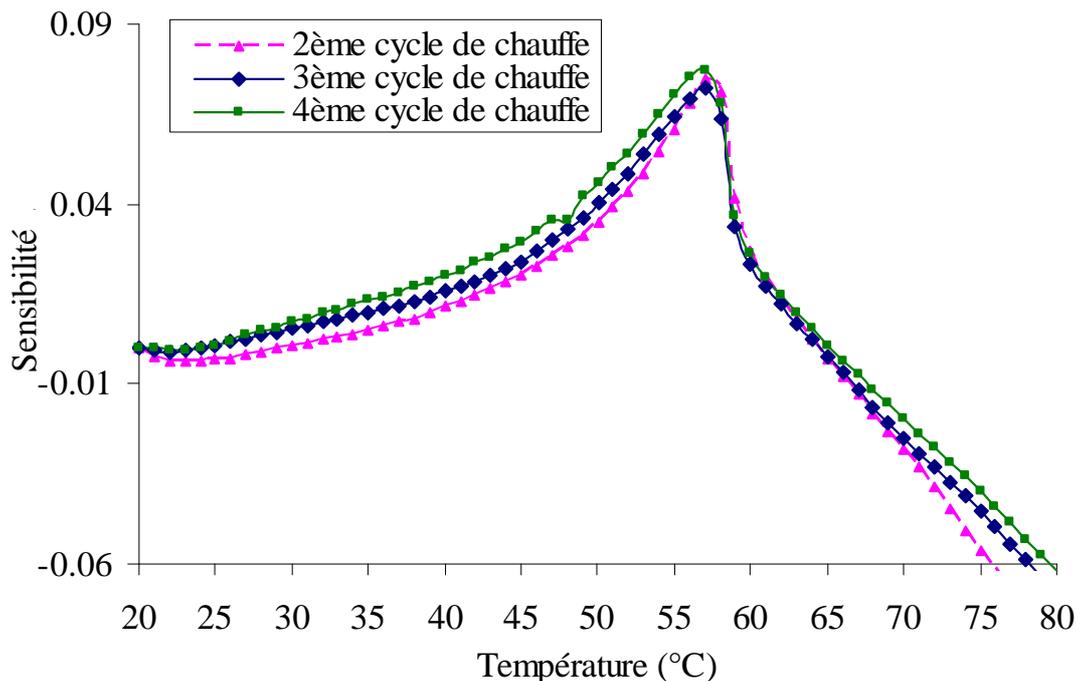


Figure D-9 : Sensibilité du monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 sur les trois derniers montées en température

Le système biphasique PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 sous forme de monofilament étudié ici présente une bonne stabilité et une excellente reproductibilité. Les autres systèmes testés dans cette partie, que ce soit sous forme de multifilament ou avec des compositions différentes, possèdent des courbes du même type.

II.2- Influence de la conductivité initiale

Dans ce paragraphe, l'étude du CTP est réalisée en fonction du type de système étudié (forme et composition). Les expériences réalisées à l'Université de Bretagne Sud (UBS) présentées sur la **Figure D-10**, montrent la différence de sensibilité entre monofilament et multifilament de même composition et entre deux monofilaments de compositions différentes. Tous les échantillons ont subi des traitements comparables : 10 montées en température de 20°C à 80°C en étuve. Le cycle étudié est toujours le deuxième.

Tout d'abord, la comparaison des deux monofilaments PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 et 50/50, montre une différence de sensibilité. Le monofilament le plus chargé (50/50) présente une I_{CTP} beaucoup plus faible que le 60/40, avec respectivement un I_{CTP} maximum égal à 0,12 à 0,22. Cette différence de sensibilité peut être due à la différence de conductivité initiale des monofilaments.

La différence entre le monofilament et le multifilament (**Figure D-10**) dans les mêmes compositions (PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50) est plus spectaculaire et facilement compréhensible. En effet, pour le monofilament, l' I_{CTP} est de 0,12, alors qu'il passe à 0,35 pour le multifilament, mais la détection se fait toujours à 58°C. Cette grande différence de sensibilité est liée à la différence de morphologie et de dispersion des NTC. Dans le **Chapitre C** lors du filage, nous avons mis en évidence que l'application de l'étirage entraîne une diminution de la co-continuité, mais favorise également l'alignement des NTC et provoque ainsi une légère dépercolation des charges. Le multifilament est bien moins conducteur que le monofilament, et beaucoup plus proche du seuil de percolation des charges du fait de l'éloignement des NTC notamment provoqué par l'étirage. Lors de la montée en température, les NTC sont donc plus nombreux à dépercoler, ce qui entraîne une chute plus importante de la conductivité électrique, augmentant ainsi la sensibilité. Le CTP est donc dépendant de tous les paramètres qui influencent la percolation des charges (voir *paragraphe III-1-1.*). Feller *et al.* [3], ont montré la dépendance avec le seuil de percolation. Lorsqu'on introduit des fibres courtes de carbone (Short Carbon Fibers : SCF), que ce soit dans une matrice polyester ou poly (époxy), l'intensité I_{CTP} a une plus grande amplitude à proximité du seuil de percolation. En revanche, au-delà d'une quantité trop importante de charges ces dernières ont tendance à s'agglomérer et à former des nœuds qui diminuent le nombre de chemins de contact. Ici, on observe le même phénomène car le seuil de percolation est plus proche de 4 % sur le fil, alors que sur le monofilament, il est déjà atteint depuis un taux de 1,5 % de NTC. On est donc ici pour le monofilament nettement au dessus de son seuil de percolation.

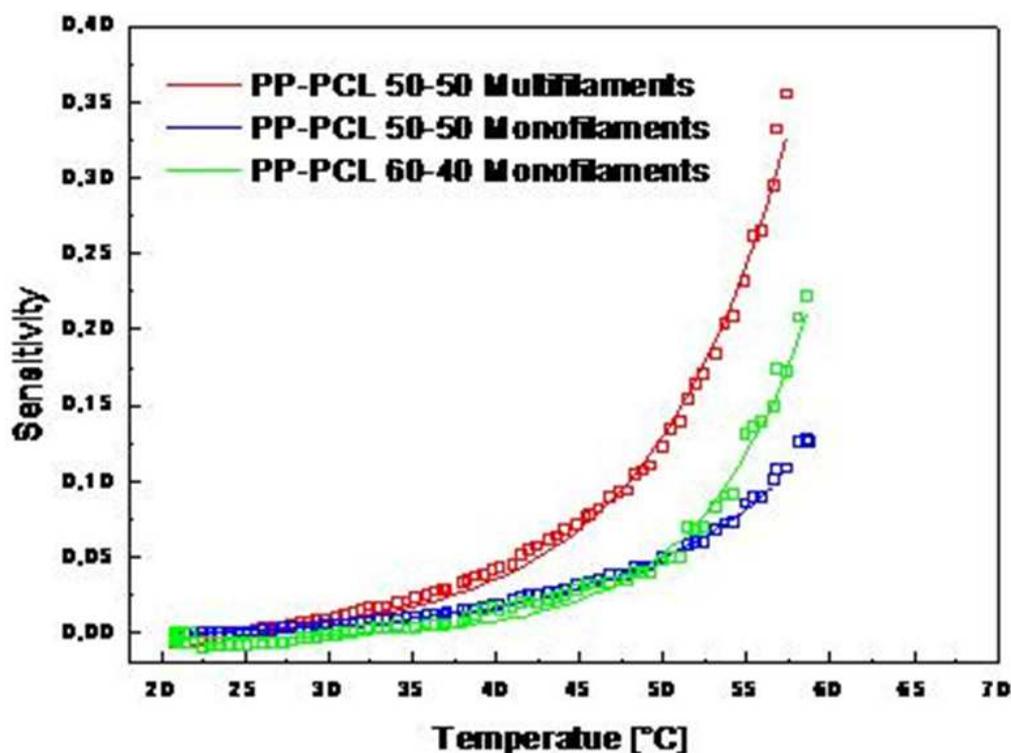


Figure D-10 : Détection réalisé par UBS sur deux monofilaments (PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 et 50/50) et un multifilament (PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50) sur le deuxième cycle de chauffe

Après cette analyse, le multifilament s'avère plus sensible par rapport au monofilament. En effet, une conductivité initiale plus faible de par la position des NTC permet une dépercolation plus importante. Le multifilament semble donc être la forme la plus adaptée car il assure la meilleure sensibilité de détection en température. La souplesse du multifilament est également plus facilement transformable en tissu et permet d'avoir un meilleur confort au niveau du porté.

II.3- Influence du cycle de chauffe

Dans les analyses précédentes, différents échantillons ont été comparés. Nous allons ici travailler sur le monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 mais en changeant les procédures de chauffe. Différents paramètres peuvent être modifiés sur le cycle de montée en température, provoquant aussi des changements sur la réponse thermique.

II.3.1- Température maximale du cycle (post-traitement thermique)

La première modification que nous avons réalisée est celle de la température maximale du cycle. En effet, au lieu de faire des cycles allant de 20°C à 80°C, nous avons parcouru des plages de température plus petites mais également plus grandes. Les **Figure D-11**, **Figure D-12** et **Figure D-13** représentent la sensibilité du monofilament sur les plages respectives 20-65°C, 20-80°C et 20-120°C. Plusieurs changements de comportement sont notables. Tout d'abord, la reproductibilité est affectée par la température maximale du cycle. Plus cette dernière augmente, plus la stabilité des cycles augmente. En effet, on constate sur la **Figure D-11**, où la température de fin de cycle est la plus basse (65°C), que l'intensité maximale du coefficient de température positive varie entre 0,2 à 0,35 sur les 4 cycles sans aucune logique et on observe des fluctuations très importantes dans les mesures de résistance sur un même cycle.

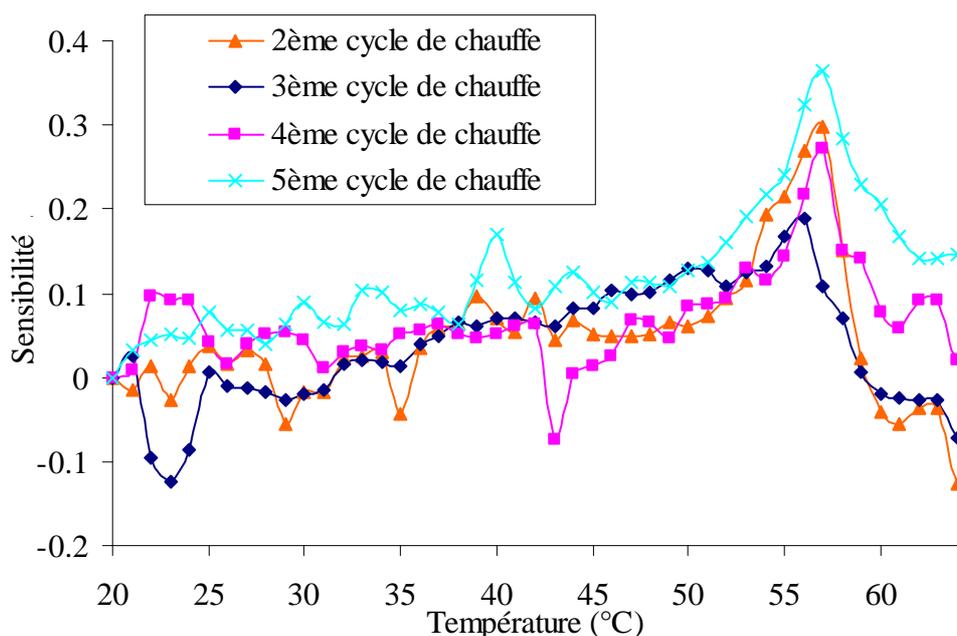


Figure D-11 : Sensibilité du monofilament PP/PCL + 4 % NTC en 60/40 de 20°C à 65°C

Lorsqu'on passe à 80°C de température maximale (**Figure D-12**), l' I_{CTP} est beaucoup plus régulière entre les cycles, l'écart est réduit et la sensibilité varie de 0,17 à 0,20. Cette tendance est encore plus importante sur la **Figure D-13**. Lorsque la température maximale est de 120°C, les quatre intensités sont alors quasi-identiques et se situent vers 0,05.

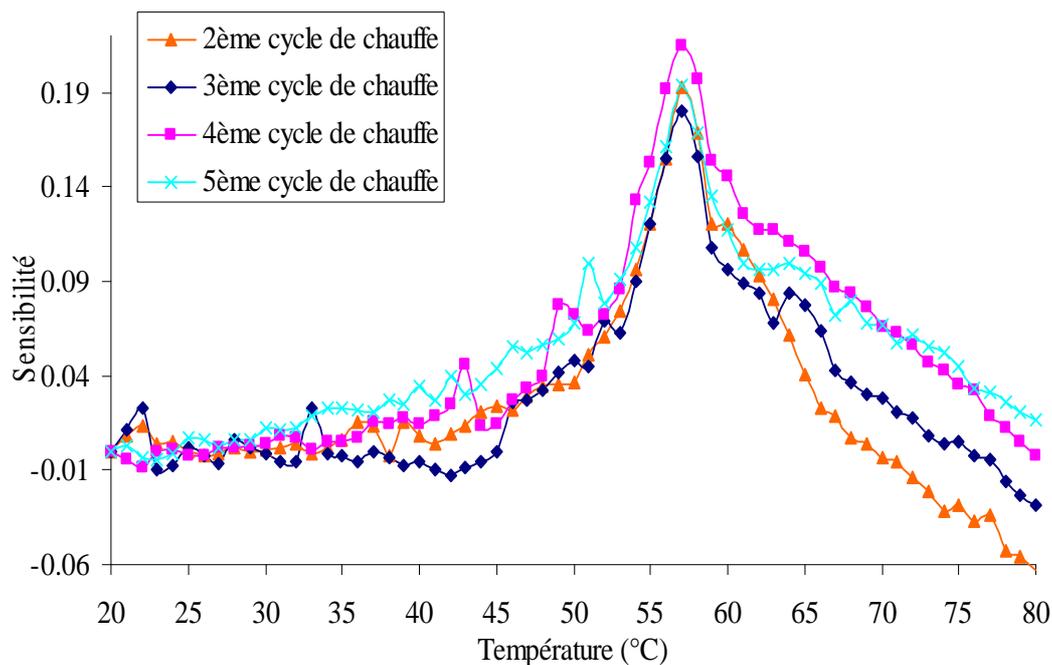


Figure D-12 : Sensibilité du monofilament PP/PCL + 4 % NTC en 60/40 de 20°C à 80°C

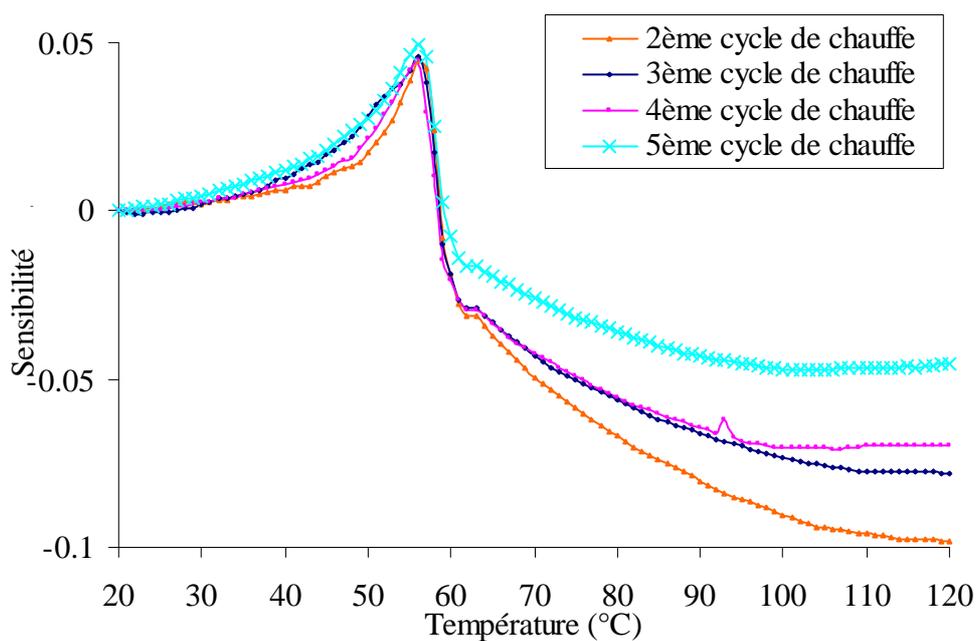


Figure D-13 : Sensibilité du monofilament PP/PCL + 4 % NTC en 60/40 de 20°C à 120°C

Mise à part la stabilité qui augmente avec l'élévation de la température du cycle, un deuxième phénomène est remarquable, celui de la diminution de I_{CTP} avec l'augmentation de cette température. La **Figure D-14** représente l'influence de cette température sur la sensibilité maximale. Une diminution importante de la sensibilité maximale (I_{CTP}) avec l'augmentation de la température est observée.

La diminution de la stabilité (mauvaise répétitivité) et de l'intensité maximale est due à la réorganisation plus importante avec l'élévation de température. En effet, plus la température est élevée, plus la dilatation thermique est importante, et de ce fait, le réarrangement des NTC est plus important. Une fois réarrangées lors du premier cycle, les charges sont alors moins mobiles, et ont plus de difficulté à dépercoler d'où l'augmentation de la résistance électrique moins importante et une sensibilité moins élevée.

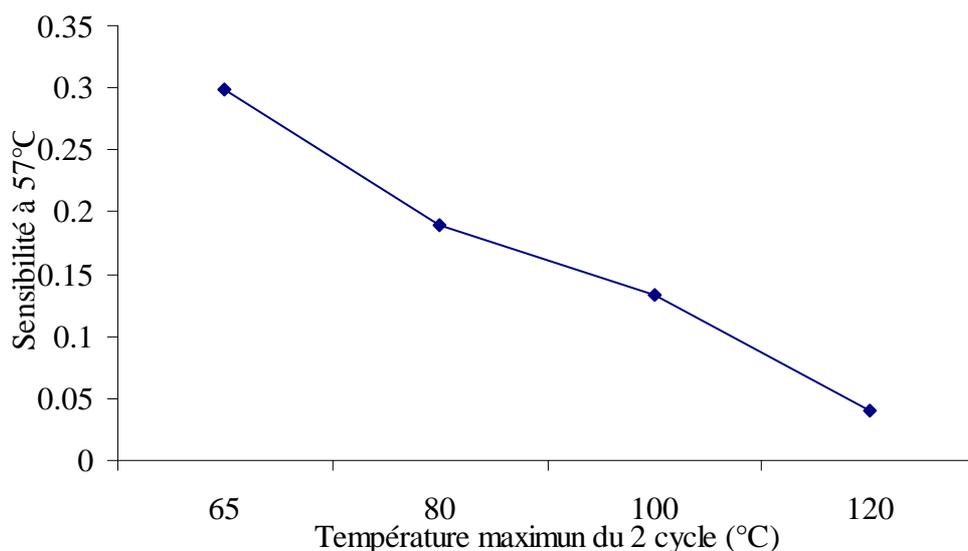


Figure D-14 : Influence de la température maximale du cycle de chauffe sur l'intensité du CTP du deuxième cycle sur le monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40

Lorsque les détections sont réalisées, le choix du cycle de température est donc important. En effet, si l'on veut une sensibilité répétable, mieux vaut augmenter la température du post-traitement thermique, mais on diminue alors l'intensité de la sensibilité. Un bon compromis est alors nécessaire, et dans notre cas le choix du cycle de 20°C à 80°C semble être le plus judicieux.

II.3.2- Vitesse de chauffe du cycle

Sur les études précédentes, nous avons toujours réalisé des cycles longs en mesurant la résistance tous les degrés et après une minute de stabilisation. L'échantillon bénéficie donc d'un certain temps pour se mettre à la température de l'enceinte. Dans cette section, nous avons fait varier le nombre de mesures, et de ce fait la vitesse de chauffe du cycle. Nous avons conservé une minute de stabilisation, mais les mesures ont été réalisées tous les 5

degrés et non tous les degrés. Le temps est en quelque sorte divisé par 5, on passe d'une durée de montée et descente en température de 2h à 30 minutes environ. La **Figure D-15** illustre le résultat de cette expérience réalisée sur le monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40.

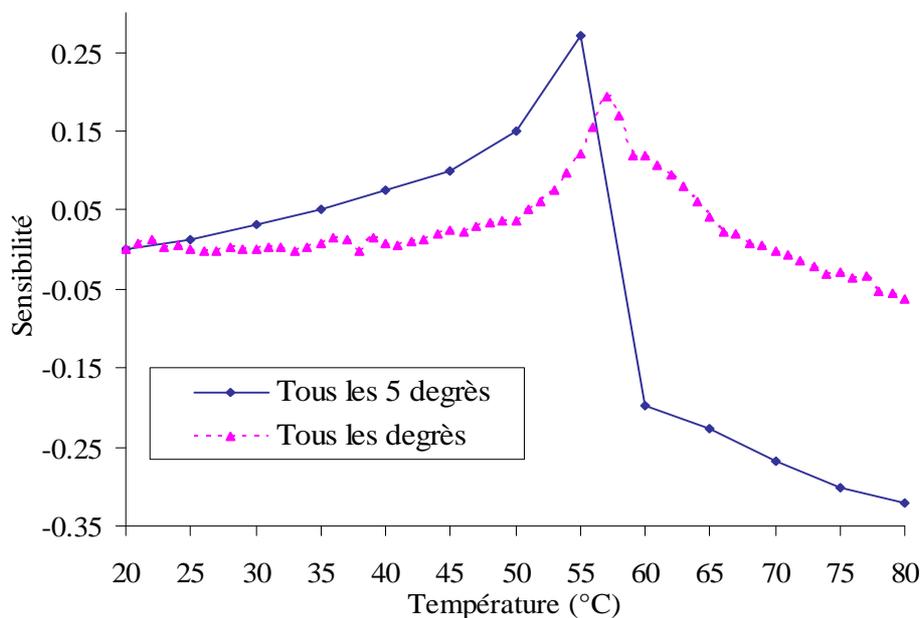


Figure D-15 : Influence de la vitesse du cycle de chauffe sur le CTP sur le monofilament PP/PCL + 4 % NTC en proportion 60/40 sur le 2^{ème} cycle de chauffe

Un décalage peut être observé sur l'intensité maximale du CTP. En effet, l' I_{CTP} du deuxième cycle de chauffe est représentée sur la **Figure D-15** et le maximum de sensibilité passe de 0,15 à 0,25 lorsqu'on augmente la vitesse de chauffe. Ce comportement est dû encore une fois à la réorganisation des NTC lors de la montée en température. Lorsque le cycle de chauffe est plus lent, les NTC et les agrégats ont plus de temps pour s'arranger, contrairement au cycle où les mesures sont faites tous les 5°C, pendant lequel l'expansion volumique dure moins longtemps et l'inertie de l'échantillon entraîne une exposition à haute température plus courte. Les NTC étant alors réorganisés à la fin du premier cycle de chauffe, la distance inter-particulaire augmente beaucoup moins lors du passage suivant, et la différence de résistance est plus faible.

D'autre part, sur la courbe de montée en température tous les 5°C, la température correspondant à l' I_{CTP} ne peut pas être déterminée précisément. Elle est située entre 55 et 60°C, écart comprenant la température de fusion du PCL (58°C).

III- Conclusion

L'obtention du multifilament conducteur atteinte, l'étape de mise en forme de structure textile a été réalisée. Le tissage s'est avéré la meilleure structure permettant une récupération du signal électrique peu bruité et une connexion facile grâce à des armures adaptées.

L'effet de coefficient de température positif est présent sur nos systèmes PP/PCL + 4 % NTC sous forme de monofilament et de multifilament. Les différentes études montrent que cette variation de la résistance en fonction de la température est due à l'expansion volumique mais aussi, à la dilution des NTC initialement présents dans la phase amorphe qui migrent dans la phase cristalline fondue. Après post-traitement, cet effet a été reconnu être répétable sur plusieurs cycles, permettant de détecter plusieurs fois la température désirée (de fusion du PCL).

Différents facteurs sont importants et jouent sur la sensibilité et donc l'intensité du CTP. La structure morphologique, mais surtout la forme de l'échantillon permettent d'obtenir des sensibilités plus ou moins élevées. Le multifilament, grâce à l'influence de l'étirage qui a tendance à diminuer le seuil de percolation de charges, possède la sensibilité la plus élevée, et est en fait le meilleur candidat pour notre étude. Mais d'autre part, l'influence des cycles de température, que ce soit la température de recuit (température maximale du cycle), ou bien la vitesse de chauffe, est importante sur la réponse en stabilisant ou non et en variant l'intensité de la sensibilité.

Ces détecteurs de température instrumentés par PERATECH sont intégrés dans des prototypes à plus « grande échelle ». Le détecteur, directement positionné entre les différentes couches de tissu du vêtement de pompier, est étudié en situation plus proche de son application définitive et sa détection a été vérifiée et montre de bons résultats.

Bibliographie

[1] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

[2] G. Droval. *Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique*. Thèse de doctorat à l'Université de Bretagne Sud, juin 2006.

[3] J.F. Feller , I. Linossier, Y. Grohens. *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Materials Letters, 2002, Vol. 57, p.64–71.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'ensemble des travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre du projet de recherche européen **INTELTEX** («INTElligent multireactive TEXtiles integrating nano-filler based CPC-fibres») au sein du laboratoire GEMTEX (GÉnie et Matériaux TEXtiles), à l'ENSAIT (Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles). L'objectif global du projet était de développer une approche radicalement nouvelle afin d'obtenir des textiles intelligents. D'après la définition mise au point au sein du Centre Européen de Normalisation par le groupe de travail délégué aux textiles intelligents (CEN- TC 248 WG31), le terme textile intelligent est un terme générique regroupant à la fois les « Matériaux Textiles Intelligents » et les « Systèmes Textiles Intelligents ». Les premiers regroupent les matériaux textiles fonctionnels pouvant interagir avec leur environnement et les deuxièmes concernent l'ajout ou l'intégration de composants aux textiles les rendant capables de fournir une réponse prédéfinie et exploitable à une modification de leur environnement ou à un message interne au système. Le travail de cette thèse a consisté à réaliser un « **Matériau Textile Intelligent** » spécifiquement tourné vers l'obtention de détecteurs de température qui seront intégrés notamment dans les vêtements de protection des sapeurs-pompiers afin de signaler la température du seuil de douleur.

L'originalité de l'étude est l'utilisation de **Composites Polymères Conducteurs (CPC)** chargés en nanotubes de carbone sous la forme de filaments (monofilaments et multifilaments) transformés par la suite en structures textiles tissées. L'élévation de température modifie brusquement la valeur de la conductivité électrique du CPC. Cette caractéristique est apportée par la dépercolation des NTC, celle-ci entraînée par le changement de phase du polymère chargé. Cette chute de conductivité permet de signaler à un système électronique que la température critique est atteinte. L'étape majeure de ce travail a été de passer du CPC sous forme massique (jonc d'extrusion, plaque, etc.) à un fil multifilamentaire conducteur et sensible à l'élévation de température.

Le filage en voie fondue au laboratoire GEMTEX a montré ces dernières années des résultats prometteurs, notamment avec les systèmes monophasiques chargés. L'introduction en masse de charges dans un polymère nécessite de prendre en compte l'influence de ces particules (quantité, taille, etc.) qui rendent généralement difficile la transposition des CPC au

domaine du filage. Afin d'apporter des fonctionnalités supplémentaires aux multifilaments, le passage du système monophasique au système biphasique a été le véritable défi de ce projet. Toute la chaîne textile a été travaillée lors de cette étude : le travail d'extrusion et de composition des CPC, le filage en voie fondue, le développement de structures tissées et enfin l'analyse de la détection.

Le premier objectif du travail a été de sélectionner les deux polymères ainsi que les conditions de mise en œuvre adéquates permettant d'obtenir la morphologie souhaitée sur joncs issus de l'extrusion. L'état de l'art a montré que de nombreux paramètres sont à prendre en compte car la morphologie des mélanges de polymères immiscibles reste complexe et difficilement prévisible. Quant à la charge conductrice, le noir de carbone est le plus communément utilisé. Cependant, pour faciliter la mise en œuvre des multifilaments, l'utilisation des NTC semble la plus appropriée. En effet, une conductivité électrique similaire peut être atteinte avec un taux de charge beaucoup plus faible, permettant ainsi de diminuer la viscosité du mélange et de mieux garantir la filabilité en voie fondue en diminuant le nombre et la taille des agglomérats de charges. D'autre part, la localisation sélective des NTC au sein des phases est, elle aussi, difficile à prévoir, d'autant plus que leur introduction change la morphologie initiale du mélange.

L'identification du couple de polymères adapté à notre application s'est faite tout d'abord sous forme de monofilament issu de l'extrusion. Une première approche concernant le système monophasique, constitué par le polymère sensible à la température (le polycaprolactone (PCL)) chargé en NTC a été réalisée afin de déterminer l'influence des NTC sur la viscosité, les propriétés thermiques et électriques. Ce nanocomposite monophasique a montré qu'une faible quantité de NTC (1,5 %) permet d'obtenir une bonne conductivité électrique. Or, cet ajout de NTC influe sur les propriétés rhéologiques du système en augmentant la viscosité du mélange, ce qui pose problème pour l'obtention des multifilaments. Deux mélanges biphasiques de polymères immiscibles chargés en NTC ont été étudiés :

- Le polypropylène/polycaprolactone (PP/PCL),
- Le polyamide 12/polycaprolactone (PA12/PCL).

Le but étant d'obtenir une morphologie adaptée à l'obtention d'une fibre conductrice, il était nécessaire que le système possède une **structure co-continue** et une **localisation spécifique des NTC** dans la phase sensible. Or à cause d'une tension de surface élevée du

PA12, le couple PA12/PCL s'est avéré un mauvais candidat pour notre étude, les NTC migrant dans les deux polymères. Par contre, le PP, totalement apolaire, permet d'obtenir une localisation des charges uniquement dans le PCL et une structure co-continue dès l'introduction de 30 % de PCL chargé. Par contre, l'étude de l'influence de l'étirage du monofilament biphasique nous montre une perte de conductivité électrique avec l'augmentation de l'étirage. Pour une même composition, un monofilament issu de l'extrusion a une conductivité largement supérieure à celle du multifilament. En effet, une dépercolation des NTC et une diminution de la co-continuité (apparition de nodules), dues à la diminution du diamètre, augmentent la résistance électrique. Afin de conserver une bonne conductivité électrique lors du passage sous forme de multifilament, un ajustement des proportions et de l'étirage a été travaillé et a permis d'obtenir un multifilament conducteur. L'utilisation d'un grade de PCL adéquat plus fluide, d'étapes de mise en œuvre bien spécifiques (suppression d'une extrusion qui diminue la co-continuité du mélange), d'un étirage faible et d'une composition optimisée (rapport des fractions massique, taux de NTC) ont permis d'obtenir des fibres anti-statiques ($> 10^{-6}$ S/m) jusqu'à conductrices ($> 10^{-3}$ S/m). Une formulation **PP/PCL + 4 % NTC en proportion 50/50 avec un étirage de 1,06** s'est montrée la plus adaptée à nos applications futures.

D'après l'étude de la morphologie et notamment par les observations MEB, ce multifilament possède une morphologie co-continue et une conductivité électrique satisfaisante. Quant aux propriétés mécaniques de nos fils, elles ne sont pas forcément très élevées. En effet, la grande diversité des diamètres des filaments montre que le mélange n'est pas très homogène, et c'est surtout la faible cohésion entre les deux phases (le PP et le PCL chargé) et les agglomérats de NTC qui entraîne des ruptures précoces lors des tests de traction. Ce sont ces mêmes phénomènes qui ne permettent pas de filer des mélanges avec un fort taux de phase chargé (PCL). Néanmoins, les valeurs des modules et des contraintes à rupture sont suffisantes pour supporter les étapes de torsion et de mise en forme textile (tissage). Le **tissage** de notre multifilament, par rapport au tricotage notamment, apparaît comme le meilleur process de mise en œuvre d'une surface textile. Le choix d'une armure de type sergé ou satin permet une bonne accessibilité, et une récupération correcte du signal qui est alors peu bruité.

Concernant les propriétés de détections, de notre système PP/PCL + 4 % NTC, la présence d'un effet de **Coefficient de Température Positif** (CTP) est bien présent. En effet, nous observons une dépercolation des NTC due à l'expansion volumique lorsque la température

atteint la température de fusion du PCL (58°C). Après post-traitement, cet effet est **répétable** sur plusieurs cycles, permettant de détecter plusieurs fois la température. Divers facteurs jouent sur la sensibilité du détecteur, notamment la différence entre le monofilament et le multifilament en même composition. Le multifilament, grâce à l'influence de l'étirage qui a tendance à diminuer le seuil de percolation de charges, possède la sensibilité la plus élevée ce qui en fait le meilleur candidat pour notre étude par rapport au monofilament sorti d'extrudeuse.

Lors de cette étude, nous avons réussi à obtenir le premier **multifilament biphasique co-continu** dont l'une des phases est chargée en NTC. Cette utilisation de CPC sous forme multifilamentaire permet de créer un « Matériau Textile Intelligent » qui constitue un **détecteur souple** de température, contrairement aux capteurs actuels qui sont pour la plupart des constituants électroniques intégrés dans un vêtement (« Systèmes Textiles Intelligents »). Ces fils conducteurs introduits dans une structure tissée ont été instrumentés (i.e. inclus dans une chaîne de mesure) par PERATECH et sont intégrés dans des prototypes à plus « grande échelle ». Le détecteur, directement positionné entre les différentes couches de tissu du vêtement de pompier, est étudié dans des conditions plus proches du réel. Sa détection a été vérifiée et montre des résultats très prometteurs. Lors de l'instrumentation du tissu, de nouvelles propriétés en tant que **capteur de cisaillement** ont été mises en évidence et ont permis le dépôt d'un **brevet** à ce sujet.

A l'heure actuelle, nous avons développé des prototypes pour la détection de température à **l'échelle laboratoire**. Les travaux en cours avec les partenaires industriels montrent que l'adaptation vers la **production industrielle** est assez délicate. En effet, les vitesses de productions nécessaires sont largement supérieures à celles utilisées dans notre laboratoire. La dispersion des nanotubes, la viscosité et les paramètres de filage doivent être à nouveau optimisés. En étroite collaboration avec l'entreprise NANOCYL, une première étape de transfert concernant la préparation des CPC par extrusion à l'échelle semi-industrielle a déjà abouti. Celle-ci nous a permis de passer d'une faible production (200 g/h) à une production de granulés filables plus importante (10 kg/h). L'étape de filage industrielle est pour l'instant l'étape limitante, car l'introduction des NTC entraîne des blocages de pompe de la machine de filage. Néanmoins, les premiers essais de l'utilisation du filage bi-composant (side by side) montrent une possibilité de filer ces mélanges à plus grande échelle.

Ce travail ouvre de nouvelles perspectives sur d'autres applications, en utilisant par exemple de nouveaux polymères, afin de combiner des diverses propriétés de détection. Notamment l'utilisation des **polymères biodégradables** comme le polylactide (PLA) à la place du polypropylène (PP) permet l'accessibilité des solvants jusqu'à la phase sensible, contrairement au PP qui avait un effet barrière. Ceci pourrait permettre de combiner les propriétés de détection de température avec celle de détection des solvants, permettant de réaliser un « Système Textile Intelligent » **multifonctionnel**.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Introduction générale

- [1] <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. Consulté le 23 juillet 2010.
- [2] P Brown and K Stevens, October 2007, *Nanofibers and nanotechnology in textiles*, Woodhead Textiles Series No. 67.
- [3] <http://www.inteltex.eu/index.php?id=48>, Consulté le 23 juillet 2010.
- [4] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

Chapitre A : Etat de l'art

- [1] Polymer blends Handbook, Volumes 1-2, L.A., Utracki, 2002.
- [2] Polymer Alloys and Blend, Thermodynamics and Rheology: Part 1, Utracki, 1989.
- [3] Y. Wang, Y. Xiao, Q.Zhang, X. Gao, Q. Fu. *The morphology and mechanical properties of dynamic packing injection molded PP/PS blends*. Polymer, 2003, Vol.44, Issue 5, p.1469-1480.
- [4] V. Thirtha, R. Lehman, T. Nosker. *Morphological effects on glass transition behavior in selected immiscible blends of amorphous and semicrystalline polymers*. Polymer, 2006, Vol.47, p.5392-5401.
- [5] S. Wu. *Phase structure and adhesion in polymer blend: a criterion for rubber toughening*. Polymer, 1985, Vol 26, p.1855-1863.
- [6] A. G. C. Machiels., K.F.J. Denys, J. Van Dam, A. P. De Boer. Effect of processing history on the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blend. Polymer engineering and science, 1997, Vol.37, N°1, p.59-72.
- [7] H. Verhoogt, C. R. J. Willems, J. Van Dam, A. P. De Boer. *Blends of thermotropics LCL and a thermoplastic elastomer. II: Formation et stability of LCP fibers*. Polymer engineering and science, 1994, Vol. 34, N°5, p.453-460.
- [8] O. Meincke, D. Kaempfer, H.Weickmann, C.Friedrich, M. Vathauer, H. Warth. *Mechanical properties and electrical conductivity of carbon-nanotube filled polyamide-6 and its blends with ABS*. Polymer, 2003, Vol.45, p.739-748.
- [9] B. Favis. *Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing*, Polymer Blends Vol.1 : Formulation. Edited by D.R. Paul and C.B. Bucknall New-York: Wiley-Interscience, 2000, p.501-534.
- [10] G. I. Taylor. *The formation of emulsions in definables fields of flow*. Proceeding of the royal society of London, serie A, 1934, vol.1, p.501-508.
- [11] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower. *Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends*. Polymer, 2000, Vol. 41, Issue 16, p.6263-6270.
- [12] T.K. Kallel . *Etude de mélanges PE/PS, contribution au recyclage*. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2003.
- [13] D. R. Paul, J. Barlow., Polymer blends, Journal Macromol. Sci. Rev. Marcomol. Chem. C18, 109-168 (1980).
- [14] J. M. H. Janssen, H. E. H. Meijer, *Droplet breakup mechanisms: Stepwise equilibrium versus transient dispersion*, 1953, <http://alexandria.tue.nl/repository/freearticles/586294.pdf> . Accès le 02.02.10
- [15] H. Vanoene. *Modes of Dispersion of Viscoelastic Fluids in Flow*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972, Vol.40, Issue 3, p.448-467.

- [16] D. Bourry, B. D. Favis. *Co-continuity and phase inversion in HDPE/PS blends: Influence of interfacial modification and elasticity*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1998, Vol.36, Issue 11, p.1889 – 1899.
- [17] D. Bourry, B. D. Favis. *Morphology development in a polyethylene/polystyrene binary blend during twin-screw extrusion*. Polymer, 1998, Vol. 39, No. 10, p. 1851-1856.
- [18] J. K. Lee, C. D. Han. *Evolution of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder*. Polymer, 2000, Vol.41, p.1799–1815.
- [19] R. C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A. D. Gotsis. *Co-continuous morphologies in polymer blends: the influence of the interfacial tension*. Polymer, 1999, Vol.40, p.827–834.
- [20] G. N. Avgeropoulos et al., *Heterogeneous blend of polymers Rheology and Morphology*, Rubber Chem. Technol., 1976, Vol. 49, p.93-104.
- [21] I. S. Miles, A. Zurek. *Preparation, structure, and properties of two-phase co-continuous polymer blends*. Polymer Engineering Science, 1988, Vol.28, p.796-805.
- [22] L.A. Utracki. *On the viscosity-concentration dependence of immiscible polymer blends*. Journal of Rheology, 1991, Vol.35, p. 1615-1637.
- [23] G. Droval. *Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique*. Thèse de doctorat à l'université de Bretagne sud, juin 2006.
- [24] R. M. Ho, C. H. Wu, A. C. Su. *Morphology of plastic/rubber blends*. Polymer Engineering and Science , 2004, Vol.30, Issue 9, p.511-518.
- [25] V. Metelkin, V. Blekht. *Formation of a continuous phase in heterogeneous polymer mixtures*. Colloid Journal, 1984, Vol.46, p.425–429.
- [26] C. Z. Chuai, K. Almdal, Ib Johannsen, J. Lyngaae-Jorgensen. *Morphology evolution of polycarbonate-polystyrene blend during compounding*. Polymer, 2001, Vol.42, p. 8217-8223.
- [27] R.C. Willemse, A. Posthuma de Boer, J. Van Dam, A.D. Gotsis. *Co-continuous morphologies in polymer blends: a new model*. Polymer , 1998, Vol.39, p.5879-5887.
- [28] R.C. Willemse, E.J.J. Ramaker, J. Vam Dam, A. Posthuma de Boer. *Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions*. Polymer, 1999, Vol.40, p. 6651-6659.
- [29] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka. *Morphologie co-continue dans un mélange de polymères incompatibles: POE/PVdF-HFP*. Rhéologie, 2003, Vol.4, p.32-39.
- [30] S. Steinmann, W. Gronski, C. Friedrich. *Co-continuous polymer blends: influence of viscosity and elasticity ratios of the constituent polymers on phase inversion*. Polymer, 2001, Vol.42, Issue 15, p. 6619-6629.
- [31] P. Van Puyvelde, S. Velankar, P. Moldenaers. *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Current Opinion in Colloid & Interface Science 6, 2001, p.457-463.

- [32] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.
- [33] H.O. Pierson. *Properties, processings and applications in Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. 1993, New Jersey, U.S.A.: Noyes Publication.
- [34] P.R. Marcoux, *Réactivité et manipulation de nanotubes de carbone en monocouches : fonctionnalisation de surface par greffage covalent et mise en œuvre comme agent structurant*. Thèse de doctorat à l'Institut des matériaux de Nantes. Chimie du solide inorganique et moléculaire, 2002.
- [35] S. Iijima. *Helical microtubes of graphitic carbon*. Nature, 1991, Vol.354, p.56-58.
- [36] J. Giraudet. *Dérivés fluorés des différentes variétés allotropiques du carbone*. Thèse de doctorat à l'Université Blaise Pascal à Clermont-Ferrand, 2002.
- [37] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman. *Solid C60: a new form of carbon*. Nature (London), 1990, p.347-354.
- [38] P.Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley. *Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization*. Chemical Physics Letters, 1995, Vol.243, Issues 1-2, p.49-54.
- [39] D. Qian, G.J. Wagner, W.K. Liu, M.F. Yu, R. S. Ruoff, *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied Mechanics Reviews, 2002, vol.55, p.495 -533.
- [40] Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotis. *Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties*. Prog polymer Science, 2009, doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.09.003.
- [41] W.Chen, X. Tao. *Production and characterization of polymer nanocomposite with aligned single wall carbon nanotubes*. Applied Surface Science, 2006, Vol. 252p.3547–3552.
- [42] V. Skákalová, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth. *Electrical and mechanical properties of nanocomposites of single wall carbon nanotubes with PMMA*. Synthetic Metals, 2005, Vol.152, p.349-352.
- [43] S.P. Bao, S.C. Tjong. *Mechanical behaviors of polypropylene/carbon nanotube nanocomposites: the effects of loading rate and temperature*. Materials Science and Engineering A, 2008, 485, p.508–516.
- [44] P. Pötschke, T. D. Fornes, D. R. Paul. *Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites*. Polymer, 2002, Vol.43, p.3247-3255.
- [45] A. Formahls, Brevet US 1,975,504, 1934.
- [46] J. C. Kearns, R. L. Shambaugh. *Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes*. Journal of Applied Polymer Science, 2002, Vol. 86, p. 2079 – 2084.
- [47] A. B. Dalton, S. Collins, E. Muñoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, R. H. Baughman. *Super-tough carbon-nanotube fibres*. Nature, 2003, Vol. 423.

- [48] R. Hagenmueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey. *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by meltprocessing methods*. Chemical Physics Letters, 2000, Vol.330, p.219-225.
- [49] P. Pötschke, H. Brüning, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen. *Orientation of multiwalled carbon nanotubes in composites with polycarbonate by melt spinning*. Polymer, 2005, Vol.46, p.10355–10363.
- [50] P. Pötschke, T. Andres, T. Villmow, S. Pegel, H. Brüning, K. Kobashi, D. Fischer, L. Häussler. *Liquid sensing properties of fibres prepared by melt spinning from poly(lactic acid) containing multi-walled carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 2010, Vol.70, p.343–349.
- [51] Z. Li, G. Luo, F. Wei, Y. Huang. *Microstructure of carbon nanotubes/PET conductive composites fibers and their properties*. Composites Science and Technology, 2006, Vol.66, p.1022–1029.
- [52] C. Velasco-Santos, A. L. Martínez-Hernández, F. T. Fisher, R. Ruoff, V. M. Castaño. *Improvement of Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Composites through Chemical Functionalization*. Chem Mater 15, 2003, Vol. 23, p.4470–4475.
- [53] H.C. Kuan, C.C.M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H.H. Wu, T.M. Lee. *Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite*. Composites Science and Technology 65, 2005, p.1703–1710.
- [54] B. Schartel, P. Pötschke, U. Knoll, M. Abdel-Goad. *Fire behaviour of polyamide 6/multiwall carbon nanotube Nanocomposites*. European Polymer Journal 41, 2005, p.1061–1070.
- [55] W.Tai Hong, N.H. Tai. Investigations on the *thermal conductivity* of composites reinforced with carbon nanotubes. Diamond and Related Materials, 2008, Vol. 17, Issues 7-10, p.1577-1581.
- [56] D. Stauffer. Introduction to percolation theory. 1985, Taylor, and Francis, London.
- [57] F. Lux. *Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials*, Journal of Materials Science 28, 1993, p.285-301.
- [58] S. Kirkpatrick. *Percolation and Conduction*. Reviews of Modern Physics, 1973, Vol. 45, p.574-588.
- [59] R. Zallen. The Physics of Amorphous Solids, 1983, Wiley, New York, p.135.
- [60] W. Bauhofer, J. Z. Kovacs. *A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites*. Composites Science and Technology, 2009, Vol.69, Issue 10, p.1486-1498.
- [61] B. Krause, M. Ritschel, Ch. Täschner, S. Oswald, W. Gruner, A. Leonhardt, P. Pötschke. *Comparison of nanotubes produced by fixed bed and aerosol-CVD methods and their electrical percolation behaviour in melt mixed polyamide 6.6 composites*. Composites Science and Technology, 2010, Vol. 70, Issue 1, p.151-160.

- [62] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, J. R. Youn. *Rheological and electrical properties of polypropylene/MWCNT composites prepared with MWCNT masterbatch chips*. European Polymer Journal, 2008, Vol. 44, p.1620–1630.
- [63] Y. Pan, L. Li, S. H. Chan, J. Zhao. *Correlation between dispersion state and electrical conductivity of MWCNTs/PP composites prepared by melt blending*. Composites: Part A 41, 2010, p.419–426.
- [64] T. Villmow, P. Pötschke, S. Pegel, L. Haussler, B. Kretzschmar. *Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix*. Polymer, 2008, Vol. 49, Issue 16, p.3500-3509.
- [65] M. Sumita, K. Sakata, Y. Hayakawa, S. Asai, K. Miyasaka, M. Tanemura. *Double percolation effect on the electrical conductivity of conductive particles filled polymer blends*. Colloid Polym Sci 270, 1992, p.134-139.
- [66] C. Zhang, X.S. Yi, H. Yui, S. Asai, M. Sumita. *Selective location and double percolation of short carbon fiber filled polymer blends: high-density polyethyleneterephthalic polypropylene*. Materials Letters 36, 1998, p.186–190.
- [67] L. Cui, Y. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, W. Zhou. *Electrical properties and conductive mechanisms of immiscible polypropylene/Novolac blends filled with carbon black*. European Polymer Journal 43, 2007, p.5097–5106.
- [68] H. Zou, K. Wang, Q. Zhang, Q. Fu. *A change of phase morphology in poly(p-phenylene sulfide)/polyamide 66 blends induced by adding multi-walled carbon nanotubes*. Polymer, 2006, Vol. 47, p.7821-7826.
- [69] M. H. Al-Saleh, U. Sundararaj, *An innovative method to reduce percolation threshold of carbon black filled immiscible polymer blends*. Composites: Part A 39, 2008, p.284–293.
- [70] F. Gubbels, R. Jérôme, P. Teyssié, E. Vanlathem, R. Deltour, A. Calderone, V. Parenté, J.L. Brédas. *Selective Localization of Carbon Black in Immiscible Polymer Blends: A Useful Tool To Design Electrical Conductive Composites*. Macromolecules, 1994, Vol.27, p.1972–1974.
- [71] G. Geuskens, J.L. Gielens, D. Geshef, R. Deltour. *The electrical conductivity of polymer blends filled with carbon-black*. European polymer journal, 1987, vol.23, n°12, p. 993-995.
- [72] M. Sumita, K. Sakata, S. Asai, K. Miyasaka, H. Nakagawa. *Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black*. Polymer Bulletin, 1991, Vol. 25, p.265-271.
- [73] S. Wu, Polymer interface and adhesion, Marcel Dekker, New York, 1982.
- [74] Ye.P. Mamunya. *Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black*. Journal of macromolecular science, 1999, B38(5&6), p.615-622.
- [75] Ye.P. Mamunya, Yu.V. Muzychenko, P.Pissis, E.V. Lebedev, M.I. Shut. *Percolation phenomena in polymers containing dispersed iron*. Polym. Eng. Sci., 2002, Vol.42, p.90-100.
- [76] F. Fenouillot, P. Cassagnau, J.-C. Majeste. *Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends*. Polymer, 2009, Vol.50, p.1333–1350.

- [77] Baudouin A-C, et al., *Interface localization of carbon nanotubes in blends of two copolymers*. Polym Degrad Stab, 2009, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.007
- [78] P. Pötchke, A.R. Bhattacharyya, A.Janke. *Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate*. Polymer, 2003, Vol.44, p.8061–8069.
- [79] D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, W. Yu. *Selective Localization of Multiwalled Carbon Nanotubes in Poly(ϵ -caprolactone)/Polylactide Blend*. Biomacromolecules, 2009, Vol.10 (2), p.417–424.
- [80] Frydman E. Improvements in or relating to resistance elements having positive temperature/ resistance characteristics. UK patent 604695, 1945.
- [81] J-F. Feller, Des composites polymères conducteurs aux éco-composites polymères. Habilitation à diriger des recherches à l'Université Bretagne sud. 2003.
- [82] Z. Zhao, W. Yu, X. He, X. Chen. *The conduction mechanism of carbon black-filled poly(vinylidene fluoride) composite*. Materials Letters, 2003, Vol. 57, Number 20, p.3082-3088.
- [83] J.F. Feller , I. Linossier, Y. Grohens. *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Materials Letters, 2002, Vol. 57, p.64–71.
- [84] C. Zhang, C-A. Ma, P. Wang, M. Sumita. *Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction*. Carbon, 2005, Vol.43, p.2544–2553.
- [85] S-J. Park, H-C. Kim, H-Y. Kim. *Roles of Work of Adhesion between Carbon Blacks and Thermoplastic Polymers on Electrical Properties of Composites*. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, Vol.255, p.145–149.
- [86] J. Meyer. *Stability of polymer composites as positive temperature coefficient resistors*. Polymer engineering & science, 1974, Vol.14, p.706-716.
- [87] H. Tang, J. Piao, X. Chen, Y. Luo, S. Li. *The positive temperature coefficient phenomenon of vinyl polymer/CB composites*. Journal of applied polymer science, 1993, vol. 48, p.1795-1800.
- [88] X. J. He, J. H. Du, Z. Ying, H. M. Cheng. *Positive temperature coefficient effect in multiwalled carbon nanotube/high-density polyethylene composites*. APPLIED PHYSICS LETTERS 86, 062112, 2005.
- [89] Ni Q, Wu S-H, Fu Y, Natsyki T, Kurashiki K. *Properties of CNT/NiTi/UPR three-phase composites*. In: 7th international conference on the science and application of nanotubes, Nagano, Japan, 2006. p.322.
- [90] M.O. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. *Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*. European Polymer Journal, 2007, Vol.43, p.949–958.
- [91] Y. Bin, C. Xu, D. Zhu, M. Matsuo. *Electrical properties of polyethylene and carbon black particle blends prepared by gelation / crystallization from solution*. Carbon, 2002, Vol.40, p.195–199.

- [92] H. Tang, X. Chen, Y. Luo. Studies on the PTC/NTC effect of black filled low density polyethylene composites. *European Polymer Journal*, 1997, Vol.33, No.8, p.1383-1386.
- [93] M. Castro, J. Lu, S. Bruzard, B. Kumar, J-F. Feller. *Carbon nanotubes/poly(ϵ -caprolactone) composite vapour sensors*. *Carbon*, 2009, Vol.47, p.1930–1942.
- [94] J. Lu, B. Kumar, M. Castro, J-F. Feller. *Vapour sensing with conductive polymer nanocomposites (CPC): Polycarbonate-carbon nanotubes transducers with hierarchical structure processed by spray layer by layer*. *Sensors and Actuators B*, 2009, Vol.140, p.451–460.
- [95] M. Narkis, S. Srivastava, R. Tchoudakov, O. Breuer. *Sensors for liquids based on conductive immiscible polymer blends*. *Synthetic Metals*, 2000, Vol.113, p.29–34.
- [96] C. Cochrane, V. Koncar., M. Lewandowski, C. Dufour. *Design and Development of a Flexible Strain Sensor for Textile. Structures Based on a Conductive Polymer Composite*. *Sensors*, 2007, Vol. 7, p.473-492.
- [97] N. Sinha, J. Ma, J. T. W. Yeow, *Carbon Nanotube-Based Sensors*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2006, Vol.6, p.573–590.
- [98] G Boiteux, Ye.P. Mamunya, E.V. Lebedev, A. Adamczewski, C. Boullanger, P. Cassagnau, G. Seytre. *From conductive polymer composites with controlled morphology to smart materials*. *Synthetic Metals*, 2007, Vol.157, p.1071–1073.
- [99] <http://www.proetex.org/>, consulté le 02-03-10.
- [100] Dr. Benjamin R. Mattes, *Monitoring Chemical Vapors with Protective Clothing Based on Conducting Polymer Fiber*. NATO Advanced Research Workshop Intelligent Textiles for Personal Protection and Safety. Zadar, Croatia September 7-10, 2005.
- [101] <http://www.sensatex.com/smartshirt.html>, consulté le 02-03-10.
- [102] <http://www.geminnov.com/>, consulté le 02-03-10.
- [103] S. Robertson, MA Design collection, 2006.
- [104] <http://www.bodyfaders.com/>, consulté le 02-03-10.
- [105] <http://www.zephyr-technology.com/>, consulté le 02-03-10.

Chapitre B : Etude des Composites Polymères Conducteurs en sortie d'extrudeuse

- [1] <http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/Nanocyl-NC-7000-Thin-Multiwall-Carbon-Nanotubes>, consulté le 10-03-2010.
- [2] <http://www.dolphinsutures.com/poliglecaprone-sutures.html>, consulté le 10-03-2010.
- [3] C. Campagne. *Etude de l'adhésion de latex sur des fibres dans les non-tissés liés par voie Chimique*. Thèse de doctorat de l'université des Sciences et Technologies de Lille 1, 2001.
- [4] P-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere. *Capillarité : interfaces mobiles*, in : *Gouttes, bulles, perles et ondes*, Editions Belin, p.11-37, 2002.
- [5] M. Fowkes, *Attractive Forces at Interfaces*, Industrial and engineering chemistry, p.40-52, 1964.
- [6] F. Leroux. *Etude des traitements par plasma à pression atmosphérique - Applications à l'industrie textile*. Thèse de doctorat de l'Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2007.
- [7] M. Castro, J. Lu, S. Bruzaud, B. Kumar, J.F. Feller. *Carbon nanotubes/poly(ϵ -caprolactone) composite vapour sensors*. Carbon, 2009, Vol.47., p.1930-1942.
- [8] M.O. Lisunova, Ye.P. Mamunya, N.I. Lebovka, A.V. Melezhyk. *Percolation behaviour of ultrahigh molecular weight polyethylene/multi-walled carbon nanotubes composites*. European Polymer Journal, 2007, Vol.43, p.949-958.
- [9] C.A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, H.D. Wagner. *Distribution and alignment of CNT and nanofibrils in a polymer matrix*. Composites Science and Technology, 2002, Vol.62, p.1105-1112.
- [10] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger. *Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites*. Polymer, 2004, Vol.45, p.8863-8870.
- [11] O. Valentino, M. Sarno, N. G. Rainone, M. R. Nobile, P. Ciambelli, H.C. Neitzert, G. P. Simon. *Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/ CNT composites*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, Vol.40, I.7, p.2440-2445.
- [12] S.H. Lee, M.W. Kim, S.H. Kim, J.R. Youn, *European Polymer Journal*, 2008, Vol.44, p.1620-1630.
- [13] A.Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L.M. Ericson, R.H.Hauge, R.E. Smalley. *Crystallization and orientation studies in polypropylene/single wall carbon nanotube composite*. Polymer, 2003, Vol.44, p.2373-2377.
- [14] K. Chrissafis, G. Antoniadis, K.M. Paraskevopoulos, A. Vassiliou, D.N. Bikiaris. *Comparative study of the effect of different nanoparticles on the mechanical properties and*

thermal degradation mechanism of in situ prepared poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites. Composites Science and Technology, 2007, Vol.67, p.2165-2174.

[15] C. Aubry. *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants.* Thèse de doctorat à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, Décembre 2009.

[16] S. Asai, K. Sakata, M. Sumita, K. Miyasaka. *Effect of interfacial free energy on the heterogeneous distribution of oxidized carbon black in polymer blends,* Polymer, 1992, Vol..24, p.415-420.

[17] Barber AH, Cohen SR, Wagner HR. *Physical Review Letters* 2004, 92(18): 186103-1 – 186103-4

[18] J.K.W. Sandler, S. Pegel, M. Cadek, F. Gojny, M. Van Es, J. Lohmar, W.J. Blau, K. Schulte, A.H. Windle, M.S.P. Shaffer. *A comparative study of melt spun polyamide 12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibre.* Polymer, 2004, Vol. 45, p.2001-2015.

Chapitre C : Filage des Composites Polymères Conducteurs

- [1] D. R. Paul, J. Barlow., Polymer blends, *Journal Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.* 1980, Vol. C18, p.109-168.
- [2] A. J. Ramic, S. D. Hudson, A. M. Jamieson, I. Manas-Zloczower. *Temporary droplet-size hysteresis in immiscible polymer blends.* *Polymer*, 2000, Vol. 41, Issue 16, p.6263-6270.
- [3] S.C. Tjong, Y. Xu, Y.Z. Meng. *Compatibility and degradation of blends of poly(caprolactone)-poly(ethylene glycol) block copolymer and polypropylene.* *Polymer*, 1999, Vol. 40, p.3703-3710.
- [4] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabha, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, Vol.47, p.1704-1714.
- [5] P. Pötschke, H. Brünig, A. Janke, D. Fischer, D. Jehnichen, *Polymer*, 2005, Vol.46, p.10355-10363.
- [6] R. Haggemueller, H.H. Gommans, A.G. Rinzler, J.E. Fischer, K.I. Winey, *Chemicals Physics Letters*, 2000, Vol.330, p.219-225.
- [7] A. Marcincin, M. Hricova, K. Marcincin, J. Legén, A. Ujhelyiova, D. Bonduel, M. Claes , *Conférence Lille3000 Futurotextiles Proceedings*, 2006, Lille, p.135-146.
- [8] J.C. Kearns, R.L. Shambaugh, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, Vol.86, p.2079-2084.
- [9] T.D. Fornes, J.W. Baur, Y. Sabha, E.L. Thomas, *Polymer*, 2006, Vol.47, p.1704-1714.
- [10] R. Andrews, D. Jacques, A.M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, *Applied Physics Letters*, 1999, Vol.75, p.1329-1331.
- [11] Y.S. Song, J.R. Youn, *Carbon*, 2005, Vol.43, p.1378-1385.
- [12] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants.* Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

Chapitre D : Réalisation de détecteurs textiles de température

[1] C. Aubry, *Développement et mise en œuvre de structures textiles multifonctionnelles contenant des nanotubes de carbone – Application aux capteurs chimiques pour la détection de solvants*. Thèse de doctorat à l'université de Lille 1, Décembre 2009.

[2] G. Droval. *Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique*. Thèse de doctorat à l'Université de Bretagne Sud, juin 2006.

[3] J.F. Feller , I. Linossier, Y. Grohens. *Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties*. Materials Letters, 2002, Vol. 57, p.64–71.

Elaboration de détecteurs souples de température – Mise en œuvre et caractérisation de multifilaments à base de polymères immiscibles chargés en nanotubes de carbone

Résumé – Cette étude s’inscrit dans le cadre du projet de recherche européen INTELTEX («Intelligent multi-reactive textiles integrating nano-filler based CPC-fibres») du 6^{ème} PCRD, et vise l’élaboration de capteurs textiles grâce à l’incorporation de nanotubes de carbone (NTC) dans un ou plusieurs polymères. L’objectif final de ce travail est d’intégrer dans les Equipements de Protection Individuelle (EPI) des sapeurs pompiers, un nouveau composite textile basé sur l’utilisation de nanocharges innovantes, permettant de les alerter sur une élévation critique de la température environnante.

La réalisation de ce détecteur passe par la préparation d’un Composite Polymère Conducteur (CPC) biphasique, dont l’un des deux polymères (le Polycaprolactone (PCL)) contient les NTC. Il constitue de par sa température de fusion proche de la température de détection souhaitée, la phase sensible à l’élévation de température. Il est protégé par le second polymère dont la température de fusion est plus élevée (le Polypropylène (PP)). Pour notre application, une interpénétration des deux phases (morphologie co-continue) ainsi qu’une localisation sélective des NTC dans le PCL sont privilégiées afin d’obtenir une bonne conductivité électrique.

Une fois l’étape d’élaboration du multifilament biphasique conducteur (par filage en voie fondue) atteinte, le fil est intégré dans une structure tissée, qui instrumentée, permet de récupérer le signal électrique. La présence d’un effet de Coefficient de Température Positif (CTP) permet une détection à la température de fusion du PCL (58°C) et les premiers prototypes étudiés dans des conditions plus proches du réel qu’en laboratoire permettent de vérifier la reproductibilité et montrent des résultats très prometteurs.

Development of flexible temperature sensors - Process and characterization of multifilament based on immiscible polymers loaded with carbon nanotubes

Abstract – This study is a part of the European research project INTELTEX (“Intelligent multi-reactive textiles Integrating nano-filler based CPC-fiber”) of the Sixth Framework Programme for Research and Technological Development. The elaboration of a textile sensors is ensured by the incorporation of carbon nanotubes (CNT) in one or more polymers. The final goal of this work is to integrate in Personal Protective Equipment (PPE) for fire-fighters, a new textile composite based on the use of innovative nanofillers enables them to be alerted at a critical elevation of the surrounding temperature.

The realisation of this sensor requires the preparation of a biphasic Conductive Polymer Composite (CPC), where the two polymers have farther melting temperatures and one of which corresponds to the wished detection temperature. The CNT are introduced in the phase which is sensible to the temperature elevation (Polycaprolactone (PCL)) and protected by the second polymer whose melting temperature is higher (Polypropylene (PP)). For our application, an interpenetration of two phases (co-continuous morphology) and a selective localization of CNT in the PCL are privileged to obtain a good electrical conductivity.

Once the development step of the biphasic conductive multifilament (by melt spinning) reached, the yarn is embedded in an instrumented woven structure, which permits to record the electrical signal. The presence of an effect of Positive Temperature Coefficient (PTC) allows the detection at the melting temperature of PCL (58°C). The firsts prototypes studied under conditions closer to the reality show the reproducibility so that very promising results.

Discipline – Mécanique, Energétique et Matériaux

Mots clés – Nanotubes, Poly(epsilon-caprolactone)-Extrusion, Polypropylène-Extrusion, Textiles intelligents, Composites polymères, Mélanges de polymères, Capteurs de température.

Laboratoire d’accueil

Laboratoire de Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX)

Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT)

2 allée Louise et Victor Champier – BP 30329

59056 Roubaix Cedex 01

Tel : +33.(0).20.25.86.73